



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

**ΜΕΛΕΤΗ ΜΗ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ ΩΣ ΜΕΘΟΔΩΝ
ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ
ΕΝΩΣΕΩΝ ΑΠΟ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΕΣΠΕΡΙΔΟΕΙΔΩΝ ΚΑΙ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΕΠΙΤΑΧΥΝΣΗ ΤΗΣ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΤΟΥΣ ΜΕ ΑΕΡΑ**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΝΤΑΦΟΥΛΗΣ ΑΧΙΛΛΕΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:

ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΡΟΥ ΜΑΡΙΑ, ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2023

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας Αγροτικών Προϊόντων του ΕΛΓΟ-ΔΗΜΗΤΡΑ καθώς επίσης και στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Γιαννακούρου Μαρία και κ. Ταούκη Πέτρο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν με την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος και την καθοδήγηση που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ ιδιαιτέρως τους διδάκτορες Γιώργο Κατσαρό και Βάνα Ανδρέου για την στήριξη και την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου, καθώς και όλη την ομάδα του Ινστιτούτου Τεχνολογίας Αγροτικών Προϊόντων και του Εργαστηρίου Χημείας Τροφίμων για τις χρήσιμες συμβουλές τους και το ζεστό κλίμα που δημιούργησαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Οφείλω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στους συνοδοιπόρους και συμφοιτητές μου, Γιώργο, Γιάννη και Λευτέρη για τη βοήθεια και τη στήριξή τους σε όλα αυτά τα χρόνια σπουδών.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου και τους καλύτερους μου φίλους για την διαρκή συμπαράσταση και το ενδιαφέρον που έδειξαν σε αυτό το μεγάλο ταξίδι.

Νταφούλης Αχιλλέας

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2023

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο φλοιός του πορτοκαλιού είναι το κύριο παραπροϊόν που προκύπτει σε μεγάλες ποσότητες, μετά από τη χυμοποίηση του πορτοκαλιού και απασχολεί έντονα τη βιομηχανία, λόγω των θρεπτικών συστατικών που περιέχει. Έτσι αναζητούνται τρόποι για την αξιοποίηση του. Δύο μέθοδοι αξιοποίησής του είναι η ξήρανόσ του, προς παραγωγή ζωοτροφής και η εκχύλιση βιοδραστικών και αντιοξειδωτικών ενώσεων υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Η διεργασία της ξήρανόσς χρησιμοποιείται στη βιομηχανία για την απομάκρυνση της υγρασίας από το φλοιό του πορτοκαλιού αυξάνοντας την διατηρησιμότητά του, μειώνοντας την ενεργότητα του νερού, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η ανάπτυξη μικροβίων και να επιβραδύνεται η εξέλιξη αλλοιογόνων χημικών αντιδράσεων. Ο φλοιός μετά την χυμοποίηση του πορτοκαλιού, εισέρχεται σε νέα γραμμή παραγωγής για να υποστεί κατάλληλη επεξεργασία, πριν καταλήξει στον φούρνο για να ξηραθεί. Η διεργασία της ξήρανόσς, ωστόσο, έχει υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις και συχνά αλλοιώνει τα χαρακτηριστικά των τροφίμων λόγω της έκθεσής τους σε υψηλές θερμοκρασίες για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τα Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ) μπορούν να προκαλέσουν διάρρηξη των κυτταρικών τοιχωμάτων των φυτικών ιστών ώστε η απομάκρυνση της υγρασίας από αυτούς να γίνεται με μεγαλύτερο ρυθμό. Αντικείμενο της πρώτης θεματικής ενότητας της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της επεξεργασίας με τη μέθοδο των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων στην ξήρανόσ με αέρα του φλοιού πορτοκαλιού και η μαθηματική επεξεργασία αυτής, για την εξοικονόμηση χρόνου και ενέργειας.

Αρχικά, εξετάζεται η ένταξη των ΠΗΠ σε 2 σημεία της γραμμής παραγωγής. Το πρώτο σημείο είναι αμέσως μετά την έξοδο του κοπτικού μηχανήματος και πριν το λουτρό με τον ασβέστη, με το προϊόν να έχει 90% περιεχόμενη υγρασία και το δεύτερο σημείο βρίσκεται μετά την έξοδο της πρέσας και πριν την είσοδο του φούρνου, με το προϊόν να έχει 70% περιεχόμενη υγρασία. Λαμβάνονται δείγματα από το κάθε σημείο της γραμμής παραγωγής και επεξεργάζονται με τα ΠΗΠ (4kV/cm, συχνότητα 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 1000 παλμοί). Κατόπιν οδηγούνται στον φούρνο για ξήρανόσ, στους 50° C και στους 60° C και αφού προκύψουν οι καμπύλες ξήρανόσς, συγκρίνονται με αυτές των ανεπεξεργαστων. Προκύπτει πως η επεξεργασία με τα ΠΗΠ έχει σημαντική επίδραση μόνο στο 1° σημείο, (μετά την έξοδο του κοπτικού μηχανήματος και πριν το λουτρό με τον ασβέστη) επομένως το σημείο αυτό επιλέγεται για τη συνέχεια των πειραμάτων. Επιπλέον, εφόσον τα δείγματα μετά την επεξεργασία οδηγούνται κατευθείαν προς ξήρανόσ, χωρίς να περνούν από τα υπόλοιπα στάδια της γραμμής παραγωγής, εξάγεται το συμπέρασμα πως τα στάδια αυτά μπορούν να παρακαμφθούν.

Στη συνέχεια στα δείγματα από το επιλεγμένο σημείο εκτιμώνται οι δείκτες κυτταρικής διάρρηξης Z μέσω της μεθόδου χαμηλής-υψηλής συχνότητας, για τιμές έντασης ηλεκτρικού πεδίου, 1.7, 2.5, 4.0 kV/cm. Φαίνεται πως για κάθε τιμή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, σε μικρούς χρόνους επεξεργασίας υπάρχει σημαντική αύξηση του δείκτη κυτταρικής διάρρηξης Z ενώ σε μεγαλύτερους χρόνους εμφανίζεται μικρότερη αύξηση του Z μέχρις ότου να πάρει την τιμή 0.8. Επίσης όσο μεγαλώνει το ηλεκτρικό πεδίο, ο δείκτης κυτταρικής διάρρηξης αυξάνεται πιο γρήγορα σε σχέση με το χρόνο επεξεργασίας.

Έπειτα, τα δείγματα με τους διαφορετικούς δείκτες κυτταρικής διάρρηξης οδηγούνται προς ξήρανση στους 60° C και συγκρίνονται οι καμπύλες ξήρανσής τους. Από τη σύγκριση αυτή δεν προκύπτει σημαντική διαφορά ανάμεσα στους ρυθμούς ξήρανσης και έτσι επιλέγεται για επεξεργασία η λιγότερο έντονη ενεργειακά συνθήκη (1.7 kV/cm, συχνότητα 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 100 παλμοί, Z=0.2).

Πραγματοποιείται κινητική μελέτη ξήρανσης σε θερμοκρασίες από 50° C έως 90° C για ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα με ΠΗΠ (1.7 kV/cm, συχνότητα 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 100 παλμοί) δείγματα. Συμπεραίνεται ότι η επεξεργασία με ΠΗΠ έχει θετική επιρροή στον ρυθμό ξήρανσης. Βέβαια, με την αύξηση της θερμοκρασίας εμφανίζονται μικρότερες διαφορές μεταξύ των δειγμάτων. Συγκεκριμένα στους 50 και τους 60° C παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών ΠΗΠ ενώ στους 80 και τους 90° C δεν συμβαίνει το ίδιο.

Από το 2° νόμο του Fick υπολογίζονται οι φαινόμενοι συντελεστές διάχυσης D_{eff} και από το νόμο του Arrhenius προκύπτουν οι ενέργειες ενεργοποίησης του φαινομένου συντελεστή διάχυσης. Επιπλέον υπολογίζεται ο απαιτούμενος χρόνος ξήρανσης για ένα τελικό προϊόν με 20% εναπομένουσα υγρασία και η ενέργεια που καταναλώθηκε στο χρόνο αυτό. Για τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα προκύπτει ότι εμφανίζουν μεγαλύτερο φαινόμενο συντελεστή διάχυσης, με αύξηση έως και 48% και μικρότερη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης. Η επεξεργασία με ΠΗΠ φαίνεται να μειώνει το χρόνο ξήρανσης ακόμα και έως 29.8% στους 50° C. Το ίδιο συμβαίνει και στην ενέργεια που καταναλώνεται, αφού επιτυγχάνεται μείωση έως και 41 MJ/kg.

Στόχος της δεύτερης ενότητας της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων και διαφορετικών τεχνολογιών στην απόδοση της εκχύλισης βιοδραστικών ενώσεων από το φλοιό του πορτοκαλιού.

Για την παραλαβή των βιοδραστικών συστατικών εφαρμόζονται η συμβατική μέθοδος εκχύλισης, η εκχύλιση υποβοηθούμενη με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία, η εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους και η εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα. Σε

κάθε περίπτωση αξιολογείται η απόδοση της ανάκτησης ολικών φαινολικών ενώσεων, φλαβονοειδών και της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων. Όλες οι εκχυλίσεις πραγματοποιούνται με λόγο στερεού προς υγρό 1/10 και οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται είναι α) 80% v/v υδατική αιθανόλη (80% EtOH), (β) 50% v/v υδατική αιθανόλη (50% EtOH) και (γ) νερό (0% EtOH). Οι παράμετροι εκχύλισης που εξετάζονται σε κάθε περίπτωση είναι ο χρόνος εκχύλισης, και η αναλογία αιθανόλης στον διαλύτη. Επιπλέον εξετάζεται η επιρροή της θερμοκρασίας κατά τη συμβατική μέθοδο και με τους υπερήχους, της ισχύος των υπερήχων, της ισχύος και του χρόνου της επεξεργασίας με τα μικροκύματα και της επεξεργασίας των ΠΗΠ. Επιπλέον μέσα από στατιστική επεξεργασία, προκύπτουν οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης βιοδραστικών συστατικών για κάθε τεχνολογία. Η εύρεση της βέλτιστης συνθήκης συμβατικής εκχύλισης φαινολικών ενώσεων από φλοιούς πορτοκαλιών γίνεται με βάση την μέγιστη απόδοση φαινολικών ενώσεων, καθώς η μέγιστη συγκέντρωση ολικών φαινολικών ενώσεων σε κάθε τεχνολογία είναι υπερδεκαπλάσια της μέγιστης συγκέντρωσης των φλαβονοειδών.

Για τη συμβατική μέθοδο, πραγματοποιείται εκχύλιση υπό σταθερή ανάδευση για 120 min σε θερμοκρασίες 30°, 50° C και 70° C. Από τα πειράματα με τη συμβατική μέθοδο εκχύλισης προκύπτει πως η εκχύλιση ολικών φαινολικών ενώσεων ευνοείται από την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι και τους 50° C. Η προσθήκη αιθανόλης στο διαλύτη ευνοεί επίσης την εκχύλιση, όπως και η αύξηση του χρόνου εκχύλισης στις θερμοκρασίες των 30 και 50° C. Όσον αφορά στην εκχύλιση φλαβονοειδών, επηρεάζονται αρνητικά από την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ ευνοούνται με αύξηση του χρόνου εκχύλισης και με αύξηση της αναλογίας της αιθανόλης στο διαλύτη. Οι βέλτιστες συνθήκες που προκύπτουν είναι με διαλύτη 60%EtOH για χρόνο εκχύλισης 90 min στους 60° C. Υπό αυτές τις συνθήκες ανακτώνται 5.90 mg ολικών φαινολικών ενώσεων/g νωπού βάρους, 0.391 mg ολικών φλαβονοειδών /g νωπού βάρους ενώ η αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων είναι 1.65 mg/g νωπού βάρους

Για την εκχύλιση υποβοηθούμενη με ΠΗΠ πραγματοποιείται προεπεξεργασία των δειγμάτων με ΠΗΠ (4.5kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 1000 παλμοί) και έπειτα εκχύλιση υπό σταθερή ανάδευση για 120 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Από τα αποτελέσματα που προκύπτουν, φαίνεται να ισχύει πως η αύξηση του χρόνου εκχύλισης ευνοεί την απόδοση εκχύλισης ολικών φαινολικών ενώσεων στα πρώτα 30 min, ενώ στη συνέχεια δεν επηρεάζει. Επιπλέον η αναλογία αιθανόλης δεν επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της εκχύλισης. Η θερμοκρασία δεν παίζει κάποιο ρόλο, εφόσον τα πειράματα πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η εκχύλιση φλαβονοειδών επηρεάζεται από την αναλογία της αιθανόλης στο διαλύτη, αφού τα δείγματα με διαλύτη 80% EtOH παρουσιάζουν σημαντικά μεγάλες διαφορές με τα

υπόλοιπα δείγματα, τα οποία δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Η αύξηση του χρόνου εκχύλισης, επίσης, ευνοεί την εκχύλιση φλαβονοειδών στα διαλύματα με αναλογία αιθανόλης 80%, ενώ για διαφορετική αναλογία διαλύτη, ο χρόνος εκχύλισης ευνοεί την απόδοση για τα πρώτα 90 min. Οι βέλτιστες συνθήκες που προκύπτουν από τη στατιστική επεξεργασία είναι με διαλύτη 0%EtOH (υδατική εκχύλιση) για χρόνο εκχύλισης 90 min στους 25° C. Υπό αυτές τις συνθήκες ανακτώνται 5.20 mg ολικών φαινολικών ενώσεων/g νωπού βάρους, 0.294 mg ολικών φλαβονοειδών /g νωπού βάρους ενώ η αντιοξειδωτική ικανότητα των διαλυμάτων είναι 0.95 mg/g νωπού βάρους.

Για την εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους, πραγματοποιείται εκχύλιση σε συσκευή υπερήχων, με σταθερή ισχύ υπερήχων ίση με 90% (585 W) και σε δύο σταθερές θερμοκρασίες (35° C και 50° C) για χρόνο επεξεργασίας ίσο με 90 min. Προκύπτει πως τα διαλύματα με αιθανόλη στο διαλύτη εμφανίζουν βελτιωμένα αποτελέσματα σε σύγκριση με τα υδατικά διαλύματα, ωστόσο οι διαλύτες με 50% και 80% EtOH δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές μετά από χρόνο 60 min. Αύξηση του χρόνου εκχύλισης ευνοεί την απόδοση, έως και τα 90min στη θερμοκρασία των 50° C και μέχρι τα 60 min στους 35° C. Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την εκχύλιση φαινολικών ενώσεων, επηρεάζει όμως αρνητικά την εκχύλιση φλαβονοειδών. Η προσθήκη αιθανόλης στο διαλύτη φαίνεται να επηρεάζει και αυτή θετικά την εκχύλιση φλαβονοειδών, ενώ την καλύτερη συμπεριφορά φαίνεται να έχει ο διαλύτης με 50% αιθανόλη. Οι βέλτιστες συνθήκες που προκύπτουν από τη στατιστική επεξεργασία είναι με διαλύτη 50%EtOH για χρόνο εκχύλισης 90 min στους 50° C, για ισχύ υπερήχων 90%. Υπό αυτές τις συνθήκες ανακτώνται 5.72 mg ολικών φαινολικών ενώσεων/g νωπού βάρους, 0.38 mg ολικών φλαβονοειδών /g νωπού βάρους ενώ η αντιοξειδωτική ικανότητα των διαλυμάτων είναι 1.05 mg/g νωπού βάρους.

Για την εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα, πραγματοποιείται προεπεξεργασία για χρόνους 0.5, 1 και 2 min σε φούρνο μικροκυμάτων για τιμές ισχύος 204, 480 και 780 W. Κατόπιν πραγματοποιείται εκχύλιση υπό σταθερή ανάδευση και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 120 min. Συμπεραίνεται πως η ανάκτηση ολικών φαινολικών ενώσεων ευνοείται με αύξηση της ισχύος της επεξεργασίας έως και 480W, καθώς περαιτέρω αύξηση δεν επιφέρει κάποιο σημαντικό αποτέλεσμα. Για χαμηλότερες τιμές ισχύος, ο χρόνος της επεξεργασίας δεν επηρεάζει την απόδοση της εκχύλισης, ενώ σε μεγαλύτερες, χρόνοι επεξεργασίας μεγαλύτεροι του 1min εμφανίζουν βελτιωμένα αποτελέσματα. Στην μικρότερη ισχύ, η αύξηση του χρόνου εκχύλισης δεν επηρεάζει την απόδοση της εκχύλισης για χρόνους μεγαλύτερους από 60 min. Σε αυτούς τους χρόνους δεν φαίνεται να εμφανίζονται σημαντικές διαφορές και ανάμεσα στους διαλύτες 50 και 80% αιθανόλη, οι οποίοι ωστόσο παρουσιάζουν

βελτιωμένα αποτελέσματα σε σύγκριση με το απλό νερό. Στην μεγαλύτερη ισχύ, ο χρόνος εκχύλισης επηρεάζει την απόδοση στα πρώτα 90 min, ενώ η προσθήκη αιθανόλης στο διαλύτη και η αύξηση του χρόνου επεξεργασίας ευνοούν επίσης την ανάκτηση ολικών φαινολικών ενώσεων. Όσον αφορά στα φλαβονοειδή, η ισχύς των μικροκυμάτων δεν έχει σημαντική επίδραση στην εκχύλιση τους, παρά μόνο σε χρόνους <60 min, ενώ για χρόνους >90 min, η συγκέντρωση των ολικών φλαβονοειδών γίνεται ίδια για όλες τις εφαρμοζόμενες τιμές ισχύος μικροκυμάτων. Επιπλέον, ο μικρότερος χρόνος επεξεργασίας με μικροκύματα δίνει την μέγιστη απόδοση σε ολικά φλαβονοειδή. Για όλες τις συνθήκες εκχύλισης, η αύξηση του χρόνου εκχύλισης οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των φλαβονοειδών έως και τα 90 λεπτά. Η αναλογία αιθανόλης έχει σημαντική επίδραση στην εκχύλιση των φλαβονοειδών, καθώς η συγκέντρωση του 80% έχει σημαντικά καλύτερα αποτελέσματα στην συγκέντρωση των εκχυλιζόμενων φλαβονοειδών, έως και τριπλάσια συγκέντρωση φλαβονοειδών στο τέλος των 120 λεπτών εκχύλισης σε σχέση με το 50% αιθανόλη και νερό. Οι βέλτιστες συνθήκες που προκύπτουν από τη στατιστική επεξεργασία είναι με διαλύτη 80%EtOH για χρόνο εκχύλισης 90 min, για ισχύ μικροκυμάτων 480 W και χρόνο επεξεργασίας 2 min. Υπό αυτές τις συνθήκες ανακτώνται 5.90 mg ολικών φαινολικών ενώσεων/g νωπού βάρους, 0.391 mg ολικών φλαβονοειδών /g νωπού βάρους ενώ η αντιοξειδωτική ικανότητα των διαλυμάτων είναι 1.65 mg/g νωπού βάρους.

Συγκρίνοντας τις βέλτιστες συνθήκες της κάθε τεχνολογίας, φαίνεται πως η πιο αποτελεσματική μέθοδος εκχύλισης αποδεικνύεται η εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα, η οποία έχει τη μεγαλύτερη απόδοση ανάκτησης ολικών φαινολικών ενώσεων, περίπου 12% υψηλότερη σε σχέση με την συμβατική μέθοδο και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολουθεί η εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους από την οποία προκύπτει μια αύξηση της απόδοσης περίπου 10% σε σύγκριση με την συμβατική εκχύλιση, χρησιμοποιώντας όμως μικρότερο όγκο διαλύτη αιθανόλης (50% αντί 60% w/w EtOH) και σε μικρότερη θερμοκρασία εκχύλισης (από 60 σε 50 °C). Για την εκχύλιση υποβοηθούμενη από παλμικά ηλεκτρικά πεδία, η απόδοση σε φαινολικά συστατικά ήταν περίπου ίση με την συμβατική εκχύλιση, υπογραμμίζεται ωστόσο, ότι επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας σκέτο νερό ως μέσο εκχύλισης (χωρίς χρήση αιθανόλης) και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Άρα οι νέες τεχνολογίες είναι φιλικότερες προς το περιβάλλον, είναι πιο οικονομικές και υπερσχύουν της συμβατικής μεθόδου. Έτσι θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε πολλούς τομείς της βιομηχανίας τροφίμων.

ABSTRACT

The orange peel is the main byproduct that results in large quantities after the orange juice extraction process and is of significant interest to the industry due to its nutritional components. Therefore, efforts are being made to find ways to utilize it. Two methods of utilizing it are its drying for the production of animal feed and the extraction of high-value bioactive and antioxidant compounds.

The drying process is employed in the industry to remove moisture from the orange peel, increasing its shelf life by reducing water activity. This, in turn, prevents the growth of microorganisms and delays undesirable chemical reactions. After the orange is juiced, the peel enters a new production line for appropriate processing before reaching the oven for drying. However, the drying process has high energy requirements and often leads to changes in the characteristics of the food due to prolonged exposure to high temperatures. Pulsed Electric Fields (PEF) can induce rupture of the cell walls of plant tissues, facilitating the removal of moisture from them at a faster rate. The first part of this thesis focuses on studying the effect of PEF processing on the drying of orange peel with the aim of saving time and energy.

Initially, PEF treatment is applied at two points in the production line. The first point is immediately after the exit of the cutting machine and before the lime bath, with the product having 90% moisture content and the second point is after the exit of the press and before entering the oven, with the product having 70% moisture content. Samples are taken from each point of the production line and processed with PEF (4kV/cm, 20Hz frequency, 15 μ s pulse width, 1000 pulses). Then, they are sent to the oven for drying at 50°C and 60°C, and the drying curves are compared with those of untreated samples. It is found that PEF treatment significantly affects only the 1st point, (after the exit of the cutting machine and before the lime bath, with the product having 90% moisture content), so this point is selected for further experiments. Moreover, since samples treated with PEF are dried directly without passing through the other stages of the production line, it is concluded that these stages can be bypassed.

Subsequently, samples from the selected point are used to estimate the cell rupture indices Z using the low-high frequency method at electric field intensities of 1.7, 2.5, and 4.0 kV/cm. It is observed that for each electric field intensity, there is a significant increase in the Z index at shorter processing times, while at longer times, the increase in Z is smaller until it reaches a value of 0.8. Additionally, as the electric field intensity increases, the cell rupture index increases more rapidly with respect to processing time.

Next, samples with different cell rupture indices are subjected to drying at 60°C, and their drying curves are compared. From this comparison, no significant difference is found between the drying rates, and the less intense energy condition (1.7 kV/cm, 20Hz frequency, 15µs pulse width, 100 pulses, Z=0.2) is selected for further processing.

A kinetics study of drying is conducted at temperatures ranging from 50°C to 90°C for untreated and PEF-treated samples (1.7 kV/cm, 20Hz frequency, 15µs pulse width, 100 pulses). It is concluded that PEF treatment has a positive influence on the drying rate. However, with increasing temperature, smaller differences between the samples are observed. Specifically, significant differences between different PEF conditions are observed at 50°C and 60°C, while this is not the case at 80°C and 90°C.

The coefficients of diffusion, D_{eff} , are calculated from the 2nd law of Fick, and the activation energies of the diffusion coefficient are obtained from Arrhenius' law. Additionally, the required drying time for 20% remaining moisture and the energy consumed during this time are calculated. For samples processed with PEF, it is found that they exhibit a higher diffusion coefficient, with an increase of up to 48%, and a lower activation energy value. Processing with PEF appears to reduce the drying time by up to 29.8% even at 50°C. The same applies to the energy consumption, as a reduction of up to 41 MJ/kg is achieved.

The second part of this thesis focuses on studying the effect of various parameters and different technologies on the extraction of bioactive compounds from orange peel.

For the extraction of bioactive components, conventional extraction methods, extraction assisted by Pulsed Electric Fields (PEF), ultrasound-assisted extraction, and microwave-assisted extraction are employed. In each case, the recovery efficiency of total phenolic compounds, flavonoids, and the antioxidant capacity of the extracts are evaluated. All extractions are carried out with a solid-to-liquid ratio of 1/10, using the following solvents: (a) 80% v/v aqueous ethanol (80% EtOH), (b) 50% v/v aqueous ethanol (50% EtOH), and (c) water (0% EtOH). The extraction parameters examined in each case are the extraction time and the ethanol ratio in the solvent. Furthermore, the influence of temperature is examined for the conventional method and ultrasound-assisted extraction, as well as the power of ultrasound, power, and processing time for microwave-assisted extraction, and the PEF processing. Additionally, through statistical analysis, the optimal extraction conditions for bioactive components are determined for each technology. Finding the optimal conditions for conventional extraction of phenolic compounds from orange peels is based on the maximum yield of phenolic compounds, as the maximum concentration of total phenolic compounds in each technology is more than ten times that of flavonoids.

For the conventional method, extraction is carried out with constant stirring for 120 minutes at temperatures of 30°C, 50°C, and 70°C. From the experiments with the conventional extraction method, it is evident that the extraction of total phenolic compounds is favored by an increase in temperature up to 50°C. The addition of ethanol to the solvent also promotes extraction, as does an increase in the extraction time at temperatures of 30°C and 50°C. Regarding the extraction of flavonoids, they are negatively affected by an increase in temperature but favored by an increase in the extraction time and an increase in the ethanol ratio in the solvent. The optimal conditions that emerge are with a solvent of 60% EtOH for an extraction time of 90 minutes at 60°C. Under these conditions, 5.90 mg of total phenolic compounds/g of wet mass are recovered, along with 0.391 mg of total flavonoids/g of wet mass, and the antioxidant capacity of the solutions is 1.65 mg/g of wet mass.

For the Pulsed Electric Fields (PEF) assisted extraction, a pretreatment of the samples is performed using PEF (4.5 kV/cm, 20 Hz, 15 μ s pulse width, 1000 pulses), followed by extraction with constant stirring for 120 minutes at room temperature. From the results obtained, it appears that an increase in the extraction time favors the extraction yield of total phenolic compounds in the first 30 minutes, but afterward, it does not significantly affect it. Additionally, the ethanol ratio in the solvent does not significantly impact the extraction yield. Temperature does not play a role since the experiments are conducted at room temperature. The extraction of flavonoids is affected by the ethanol ratio in the solvent, as samples with an 80% EtOH solvent show significant differences compared to the other samples, which do not differ significantly among themselves. An increase in the extraction time also favors the extraction of flavonoids in solutions with an 80% ethanol ratio, while for a different solvent ratio, the extraction time favors the yield in the first 90 minutes. The optimal conditions determined through statistical analysis are with a solvent containing 0% EtOH (aqueous extraction) for an extraction time of 90 minutes at 25°C. Under these conditions, 5.20 mg of total phenolic compounds/g of wet mass are recovered, along with 0.294 mg of total flavonoids/g of wet mass, and the antioxidant capacity of the solutions is 0.95 mg/g of wet mass.

For ultrasound-assisted extraction, extraction is performed in an ultrasonic device with a constant ultrasound power of 90% (585 W), and at two constant temperatures (35°C and 50°C) for a processing time of 90 minutes. It is evident that solutions with ethanol in the solvent show improved results compared to water-based solutions. However, the 50% and 80% EtOH solvents do not show significant differences after 60 minutes. Increasing the extraction time favors the yield, up to 90 minutes at 50°C and up to 60 minutes at 35°C. An increase in temperature promotes the extraction of phenolic compounds but negatively affects the extraction of flavonoids. The addition of ethanol

to the solvent positively affects the extraction of flavonoids, with the 50% ethanol solvent showing the best performance. The optimal conditions determined through statistical analysis are with a 50% EtOH solvent for an extraction time of 90 minutes at 50°C, with an ultrasound power of 90%. Under these conditions, 5.72 mg of total phenolic compounds/g of wet mass are recovered, along with 0.38 mg of total flavonoids/g of wet mass, and the antioxidant capacity of the solutions is 1.05 mg/g of wet mass.

For microwave-assisted extraction, preprocessing is carried out for times of 0.5, 1, and 2 minutes in a microwave oven with power settings of 204, 480, and 780 W. Subsequently, extraction is performed under constant stirring and at room temperature for 120 minutes. It is observed that the recovery of total phenolic compounds is favored by an increase in microwave power up to 480 W, as further increases do not yield significant results. For lower power levels, the extraction time does not affect the yield, while for higher power levels, extraction times longer than 1 minute result in improved outcomes. At the lower power setting, an increase in the extraction time does not impact the yield for times longer than 60 minutes. In these cases, there are no significant differences between the 50% and 80% ethanol solvents, both of which outperform water. At the higher power setting, the extraction time affects the yield in the first 90 minutes. Additionally, the addition of ethanol to the solvent and an increase in processing time positively contribute to the recovery of total phenolic compounds. Regarding flavonoids, microwave power does not significantly affect their extraction, except for times less than 60 minutes. For times longer than 90 minutes, the concentration of total flavonoids becomes the same for all applied microwave powers. The ethanol ratio has a significant impact on flavonoid extraction, with the 80% ethanol concentration showing significantly better results, up to three times the flavonoid concentration compared to 50% ethanol and water. The optimal conditions resulting from the statistical treatment are with 80%EtOH solvent for an extraction time of 90 min, for a microwave power of 480 W and a treatment time of 2 min. Under these conditions, 5.90 mg of total phenolic compounds/g fresh weight, 0.391 mg of total flavonoids/g fresh weight are recovered, while the antioxidant capacity of the solutions is 1.65 mg/g fresh weight

Comparing the optimal conditions of each technology, it appears that the most effective extraction method is ultrasound-assisted extraction, which has the highest yield of total phenolic compounds, approximately 12% higher compared to the conventional method and at room temperature. Ultrasound-assisted extraction is followed by ultrasound-assisted extraction, which results in an increase in yield of about 10% compared to the conventional extraction method, but using a smaller volume of ethanol solvent (50%

instead of 60% w/w EtOH) and at a lower extraction temperature (from 60 to 50 °C). As for pulsed electric field-assisted extraction, the yield of phenolic compounds was approximately equal to conventional extraction. However, it should be emphasized that this was achieved using plain water as the extraction medium (without ethanol) and at room temperature. Therefore, the new technologies are more environmentally friendly, cost-effective, and superior to the conventional method. Thus, they could be used in many areas of the food industry.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	ΤΑ ΕΣΠΕΡΙΔΟΕΙΔΗ- ΤΟ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙ	1
1.1	Εισαγωγή	1
1.2	Βιομηχανία Εσπεριδοειδών	2
1.3	Χημική σύσταση αποβλήτων πορτοκαλιού	3
1.4	Δομή φλοιού πορτοκαλιού	4
1.4.1	Φλαβονοειδή στις φλούδες του πορτοκαλιού	6
1.4.2	Αντιοξειδωτικά στις φλούδες του πορτοκαλιού	6
1.5	Εναλλακτικές μέθοδοι αξιοποίησης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιού	7
1.5.1	Ξήρανση.....	8
1.5.2	Ενσίρωση και Βιοαέριο	12
1.5.3	Παραγωγή Βιοαιθανόλης	14
1.5.4	Εκχύλιση βιοδραστικών & αντιοξειδωτικών ενώσεων υψηλής προστιθέμενης αξίας	15
1.6	Χρήση μη θερμικών τεχνολογιών για την επεξεργασία των τροφίμων	16
2.	ΠΑΛΜΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΠΕΔΙΑ	19
2.1	Εισαγωγή	19
2.2	Αρχές Μεθόδου	19
2.3	Ηλεκτροδιάτρηση	20
2.4	Μέτρηση της διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης	22
2.5	Παράμετροι λειτουργίας	23
2.5.1	Ένταση ηλεκτρικού Πεδίου (kV/cm).....	23
2.5.2	Χρόνος Επεξεργασίας (ms ή μs)	23
2.5.3	Συχνότητα	24
2.5.4	Σχήμα και χαρακτηριστικά του παλμού	25
2.5.5	Ειδική Ενέργεια	26
2.5.6	Χαρακτηριστικά του τροφίμου.....	27
2.5.7	Χαρακτηριστικά του μέσου επεξεργασίας.....	27
2.5.8	Θερμοκρασία Διεργασίας	29
2.6	Εξοπλισμός τεχνολογίας ΠΗΠ	29

2.6.1 Θάλαμος Επεξεργασίας.....	30
2.7 Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία για την ενίσχυση φαινομένων μεταφοράς μάζας	32
2.7.1 Ξήρανση.....	32
2.7.2 Εκχύλιση ενώσεων με αντιοξειδωτική δράση από παραπροϊόντα τροφίμων	36
2.8 Μειονεκτήματα και περιορισμοί	37
3. ΥΠΕΡΗΧΟΙ	39
3.1 Ορισμός και δράση υπερήχων	39
3.1.1 Φαινόμενο της Σηλαίωσης.....	40
3.2 Εκχύλιση με Υπερήχους.....	42
3.2.1 Μηχανισμός εκχύλισης με υπερήχους.....	42
3.2.2 Σημαντικές παράμετροι εκχύλισης με Υπερήχους.....	43
3.2.3 Διατάξεις εκχύλισης με Υπερήχους.....	46
3.2.4 Πλεονεκτήματα εκχύλισης με Υπερήχους.....	49
3.2.5. Εφαρμογές εκχύλισης με Υπερήχους.....	49
4. ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ.....	51
4.1 Φύση και Ιδιότητες Μικροκυμάτων.....	51
4.2 Μηχανισμός Μικροκυμάτων.....	51
4.2.1 Διηλεκτρικές Ιδιότητες των Τροφίμων.....	53
4.3 Φούρνοι Μικροκυμάτων.....	54
4.4 Σύγκριση θέρμανσης με μικροκύματα με τη συμβατική θέρμανση.....	55
4.5 Εκχύλιση με μικροκύματα.....	56
4.5.1 Μηχανισμός της εκχύλισης με μικροκύματα.....	56
4.5.2 Εκχύλιση σε σύστημα κλειστού τύπου	57
4.5.3. Εκχύλιση σε σύστημα ανοιχτού τύπου	58
4.5.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση με μικροκύματα	59
4.5.5 Εφαρμογές εκχύλισης με μικροκύματα	61
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	63
5.1 Εισαγωγή	63
5.2 Σκοπός και πειραματικός σχεδιασμός	63
5.3 Πρώτες ύλες για την 1 ^η θεματική ενότητα.....	64
5.4 Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία ως προ-επεξεργασία της συμβατικής ξήρανσης.....	65
5.5 Ξήρανση σε ρεύμα αέρα των παραπροϊόντων φλοιών πορτοκαλιού.....	66

5.5.1 Πειραματική διαδικασία	66
5.5.2 Μαθηματική περιγραφή ξήρανσης με αέρα.....	67
5.6 Πρώτες ύλες για τη 2η θεματική ενότητα:.....	69
5.7 Εκχύλιση αντιοξειδωτικών συστατικών	69
5.7.1 Συμβατική Εκχύλιση	69
5.7.2 Εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υπερήχους.....	70
5.7.3 Εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα.....	71
5.7.4 Εκχύλιση υποβοηθούμενη με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία	71
5.8 Αναλυτικές Μέθοδοι.....	73
5.8.1 Προσδιορισμός ολικών φαινολικών των εκχυλισμάτων με την μέθοδο Folin-Ciocalteu	73
5.8.2 Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής ικανότητας με την μέθοδο DPPH.....	74
5.8.3 Προσδιορισμός Ολικών Φλαβονοειδών – Μέθοδος χλωριούχου αργιλίου	76
5.9 Στατιστική επεξεργασία	76
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ.....	77
6.1 Προκαταρκτικά πειράματα χρήσης των ΠΗΠ στην γραμμή παραγωγής της ξήρανσης του φλοιού πορτοκαλιού – Επιλογή σημείου της παραγωγικής διαδικασίας που θα χρησιμοποιηθούν τα ΠΗΠ.....	77
6.1.1 Μελέτη της επίδρασης των ΠΗΠ στην κινητική της ξήρανσης του προϊόντος 2 (φλούδια μετά την πρέσα και πριν την ξήρανση, υγρασία 70%)	80
6.1.2 Μελέτη της επίδρασης των ΠΗΠ στην κινητική της ξήρανσης του προϊόντος 1 (φλούδια κομμένα & υπολείμματα χυμού & νερό , υγρασία 90%)	81
6.2 Μελέτη της επίδρασης των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων στην κινητική της ξήρανσης του φλοιού πορτοκαλιού.....	83
6.2.1 Δείκτης κυτταρικής διάρρηξης (Z) στον φλοιό του πορτοκαλιού.....	83
6.2.2. Κινητικό πείραμα Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων στην κινητική της ξήρανσης του φλοιού πορτοκαλιού – Επιλογή συνθηκών ΠΗΠ.....	83
6.2.3 Επίδραση των παλμικών ηλεκτρικών πεδίων στις καμπύλες ξήρανσης του φλοιού πορτοκαλιού.....	84
6.3 Επίδραση της συνδυασμένης χρήσης διαφόρων προεπεξεργασιών όπως είναι τα Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία, οι Υπέρηχοι και τα μικροκύματα με την συμβατική εκχύλιση στην ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων από παραπροϊόντα φλοιού πορτοκαλιού	94
6.3.1 Αποτελέσματα παραλαβής εκχυλισμάτων με τη συμβατική μέθοδο εκχύλισης.....	94

6.3.2 Αποτελέσματα παραλαβής εκχυλισμάτων με εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους.....	103
6.3.3 Αποτελέσματα παραλαβής εκχυλισμάτων με εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικρούματα.....	108
6.3.4 Αποτελέσματα παραλαβής εκχυλισμάτων με εκχύλιση υποβοηθούμενη με παλμικά ηλεκτρικά πεδία	121
6.4 Σύγκριση μεθόδων εκχύλισης βιοδραστικών συστατικών από φλοιό πορτοκαλιού	124
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	127
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	130

1. ΤΑ ΕΣΠΕΡΙΔΟΕΙΔΗ- ΤΟ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙ

1.1 Εισαγωγή

Το πορτοκάλι αποτελεί τον καρπό του δέντρου της πορτοκαλιάς, η επιστημονική του ονομασία είναι *Citrus sinensis* και ανήκει στην οικογένεια των εσπεριδοειδών. Πιστεύεται ότι η καλλιέργεια πορτοκαλιού ξεκίνησε από την Κίνα και την Ινδία πριν εξαπλωθεί παγκοσμίως. Τα πορτοκάλια έχουν σφαιρικό ή ωσειδές σχήμα, με φλούδα που έχει αδενικά στίγματα υπεύθυνα για την παραγωγή αιθέριων ελαίων. Εσωτερικά η σάρκα του αποτελείται από τμήματα που ονομάζονται σκελίδες ή φέτες και περιλαμβάνουν μέσα τους τον χυμό. Στο εσωτερικό της κάθε φέτας υπάρχουν πολλά χωρίσματα, τα κύτταρα της σάρκας που είναι γεμάτα χυμό, καθώς και μέχρι 3 σπόρια, αλλά μπορεί να υπάρχουν και φέτες χωρίς καθόλου σπόρια. Η γεύση των πορτοκαλιών περιγράφεται ως γλυκιά ή γλυκόξινη, κάτι που επηρεάζεται βεβαίως και από την ποιότητα και την ποικιλία τους. Σε κάποιες περιπτώσεις ανιχνεύεται ίσως και μια ελαφρώς πικρή γεύση, η οποία οφείλεται στην εισχώρηση μικρής ποσότητας αιθέριου ελαίου στην σάρκα. Είναι ωφέλιμο για την διατροφή του ανθρώπου και έχει μεγάλη θρεπτική αξία, καθώς είναι πλούσιο σε βιταμίνη C, σάκχαρα, κάλιο, ασβέστιο, φώσφορο και βιταμίνη A. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας, η παγκόσμια παραγωγή πορτοκαλιού ανέρχεται περίπου σε 70 εκατομμύρια τόνους που αντιπροσωπεύουν το 10,5% της συνολικής παραγωγής φρούτων. Υπάρχουν περίπου 160 γνωστές ποικιλίες πορτοκαλιού και στην Ελλάδα, οι κύριες ακμάζουσες ποικιλίες είναι οι: Σαγκουίνι, Βαλέντσια, Μέρλιν, Άρτας, Χίου και Σουλτανί του Φόδελε.

Συνέπεια όλων των παραπάνω, είναι ο χυμός πορτοκαλιού να αποτελεί έναν από τους πιο δημοφιλείς χυμούς εσπεριδοειδών παγκοσμίως. Η βιομηχανική χυμοποίησή του αποτελεί πολύ σημαντικό οικονομικό τομέα, ειδικά στις χώρες που το καλλιεργούν (Αμερική, Βραζιλία, Μεξικό, Πακιστάν, Κίνα, Ινδία και οι περισσότερες χώρες της Μεσογείου).

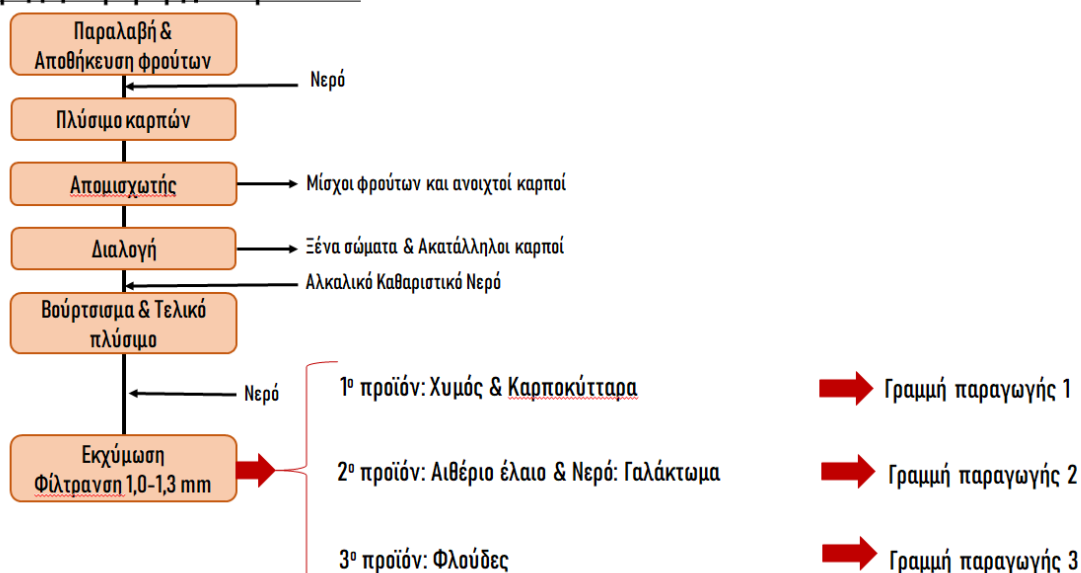
1.2 Βιομηχανία Εσπεριδοειδών

Είναι γνωστό πως οι βιομηχανίες φρούτων και λαχανικών παράγουν το μεγαλύτερο όγκο αποβλήτων, σε ετήσια βάση, συγκριτικά με τις υπόλοιπες βιομηχανίες τροφίμων. Στην περίπτωση δε, της παραγωγικής διαδικασίας χυμοποίησης των πορτοκαλιών, το 50%-60% του νωπού βάρους του φρούτου είναι απόβλητα τα οποία αποτελούνται κυρίως από φλοιούς και υπολείμματα μεμβρανών και σπόρων. Πιο συγκεκριμένα, τα απόβλητα διακρίνονται σε υγρά με ποσοστό περίπου 0,5% και στερεά με ποσοστό περίπου 45,5%. Παράλληλα, το κυριότερο πρόβλημα που παρουσιάζεται αναφορικά με τέτοιου είδους απόβλητα είναι η διαχείριση του υψηλού οργανικού τους φορτίου.

Η ανεξέλεγκτη διάθεση των παραπάνω αποβλήτων ενδέχεται να προκαλέσει ρύπανση του εδάφους και των υπόγειων υδροφοριών όπως επίσης και αύξηση των αερίων του θερμοκηπίου, φαινόμενα που είναι αποτέλεσμα της αποσύνθεσής τους. Γίνεται επομένως εύκολα αντιληπτή η ανάγκη διερεύνησης μεθόδων επεξεργασίας και αξιοποίησης των αποβλήτων αυτών.

Η συντριπτική πλειοψηφία των αποβλήτων της βιομηχανικής χυμοποίησης του πορτοκαλιού είναι σε στερεή μορφή, η παραγωγή των οποίων εκτιμάται ότι κυμαίνεται μεταξύ 15 και 25 εκατομμυρίων τόνων ετησίως και αποτελούνται κυρίως από το φλοιό του πορτοκαλιού (Bejar et al ., 2012). Στην Ελλάδα παράγονται περίπου 35.000 τόνοι (ξηρού βάρους) φλούδας εσπεριδοειδών κάθε χρόνο και μόνο ένα μικρό κλάσμα χρησιμοποιείται ως τροφή για βοοειδή (Ververis et al., 2007). Μέχρι στιγμής, οι κυριότεροι τρόποι διαχείρισης του φλοιού, είναι η παραγωγή ζωοτροφών, τα προϊόντα της οποίας έχουν μικρή θρεπτική αξία και μεγάλη ενεργειακή κατανάλωση σε σχέση με τη χαμηλή τιμή του πορτοκαλιού (Mahmood et al ., 1998), χρήση τους ως πρώτη ύλη για εκχύλιση πηκτίνης και η καύση τους προς απελευθέρωση ενέργειας 4545 kcal/kg σε ξηρή βάση, αλλά με υψηλή περιβαλλοντική ρύπανση (Lapuerta et al., 2008).

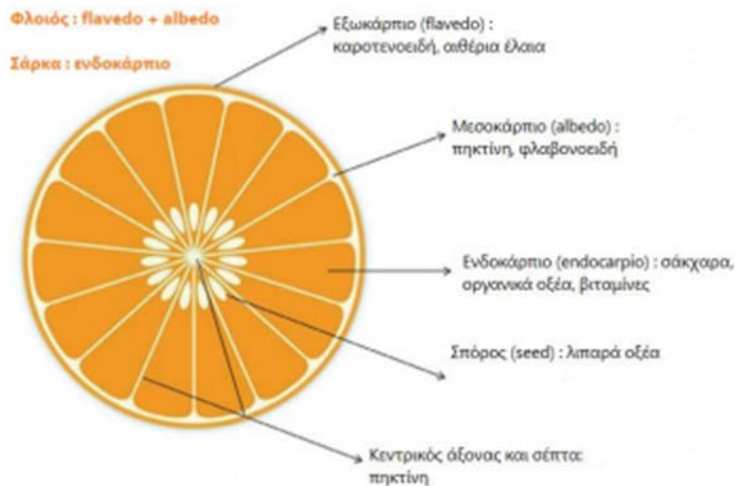
Γραμμή παραγωγής εσπεριδοειδών



Σχήμα 1.1: Ενδεικτικό διάγραμμα ροής της βιομηχανίας για την παραγωγή χυμού πορτοκαλιού ως κύριο προϊόν.

1.3 Χημική σύσταση αποβλήτων πορτοκαλιού

Γενικά τα απόβλητα της χυμοποίησης του πορτοκαλιού, αποτελούνται από τα υπολείμματα σάρκας (ενδοκαρπίου) και σπόρων και από το φλοιό. Τα κύρια συστατικά των αποβλήτων του πορτοκαλιού είναι τα λίπη (ελαϊκό, λινελαϊκό, λινολενικό, παλμιτικό, στεατικό, γλυκερίνη και φυτοστερόλες), τα σάκχαρα (γλυκόζη, φρουκτόζη, σακχαρόζη), τα οξέα (κυρίως κιτρικό και μηλικό οξύ αλλά και βενζοϊκό και οξαλικό), οι αδιάλυτοι υδρογονάνθρακες (κυτταρίνη και πηκτίνη), τα φλαβονοειδή (κυρίως εσπεριδίνη) διάφορα ένζυμα (πηκτινάσες, φωσφατάσες, υπεροξειδάσες) και οι χρωστικές (καροτενοειδή και ξανθοφύλλες) (Boukroufa et al., 2015).



Σχήμα 1.2: Ανατομία τομής πορτοκαλιού (Καντιφεδάκη, Α.,2017)

Συνοπτικά δηλαδή η δομή του πορτοκαλιού απεικονίζεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1.1: Δομή πορτοκαλιού (%) (Marín, Francisco R., et al.2007)

Εξωκάρπιο (Flavedo)	Μεσοκάρπιο (Albedo)	Υπολείματα Σάρκας (Πούλπα)	Σπόροι	Χυμός Πορτοκαλιού
10%	17%	26%	2%	45%

1.4 Δομή φλοιού πορτοκαλιού

Ο φλοιός ή αλλιώς περικάρπιο, διακρίνεται σε δύο μέρη, τα οποία είναι το εξωκάρπιο (flavedo) και το μεσοκάρπιο (albedo). Στο εξωκάρπιο εντοπίζονται οι χρωμοπλάστες που περιέχουν χρωστικές ουσίες, οι οποίες προσδίδουν χαρακτηριστικό χρώμα στο φρούτο όπως επίσης και οι ελαιοθύλακες, που όπως αναφέρει και το όνομά τους περιέχουν έλαια τα οποία είναι υπεύθυνα για την προστασία του φρούτου από μικροοργανισμούς. Το μεσοκάρπιο έχει λευκό χρώμα και περιέχει ουσίες όπως τα φλαβονοειδή, τα λιμονοειδή και η πηκτίνη, οι οποίες σε περίπτωση ανάμειξής τους με τον χυμό ενδέχεται να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην ποιότητά του.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται αναλυτικά οι δομές του εξωκαρπίου και του μεσοκαρπίου.

Πίνακας 1.2: Σύσταση Εξωκάρπιου, Μεσοκάρπιου και Σπόρων Πορτοκαλιού (Mahato, N., Sharma, K., Sinha, M., & Cho, M. H. (2018))

	Εκχύλισμα	Υγρασία	Πρωτεΐνη	Ίνες	Λιπίδια	Τέφρα
Εξωκάρπιο (Flavedo)	62%	9%	4%	13%	10%	2%
Μεσοκάρπιο (Albedo)	78%	15%	1%	4%	1%	1%

Ειδικότερα, το υπόλειμμα του φλοιού πορτοκαλιού απαρτίζεται από 20% ξηρή ουσία, η οποία περιέχει πρωτεΐνες και οργανικά οξέα, ενώ το υπόλοιπο 80% είναι νερό.

Η συνολική περιεκτικότητα των σακχάρων βρίσκεται μεταξύ 29% έως 44%, με την γλυκόζη να εντοπίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό σε σχέση με την φρουκτόζη και την σακχαρόζη.

Η περιεκτικότητα των αιθέριων ελαίων στις φλούδες του πορτοκαλιού είναι 3-4% σε ξηρή βάση, με το σπουδαιότερο συστατικό να είναι το D-Λιμονένιο, μία από τις βασικότερες πρώτες ύλες της βιομηχανίας προϊόντων προστιθέμενης αξίας και αρωματικών ενώσεων. Οι χρήσεις του αφορούν σε καλλυντικά, φάρμακα, τρόφιμα, είδη οικιακής χρήσης κ.α.

Η εσπεριδίνη είναι το κυριότερο флаβονοειδές και συνδέεται στενά με την πρόληψη ασθενειών εξαιτίας των αντιμικροβιακών, αντικαρκινικών και αντιφλεγμονωδών ιδιοτήτων της, δίχως να είναι τοξική στα θηλαστικά.

Η πηκτίνη (42,5 % wt) ανήκει στην κατηγορία των υδατανθράκων και διακρίνεται για την ιδιότητά της να σχηματίζει γέλες (gel) με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται ως πηκτικός παράγοντας στη βιομηχανία τροφίμων.

Παρόλα αυτά, η σύνθεση του φλοιού πορτοκαλιού δεν μπορεί να διαπιστωθεί ακριβώς αφού εμφανίζονται διαφοροποιήσεις ανάλογα με τις συνθήκες και το κλίμα ανάπτυξης των φρούτων. Ακόμα και έτσι όμως, τα συστατικά που αναφέρθηκαν παραπάνω προσφέρουν την δυνατότητα αξιοποίησής τους σε διάφορες εφαρμογές όπως στην παραγωγή χημικών προϊόντων, γλυκαντικών ουσιών, καλλυντικών, φαρμάκων κ.α

1.4.1 Φλαβονοειδή στις φλούδες του πορτοκαλιού

Η φλούδα πορτοκαλιού περιέχει πολλά φλαβονοειδή. Μερικά από αυτά είναι:

- **Εσπεριδίνη:** Η εσπεριδίνη είναι ένας γλυκοζίτης φλαβανόνης και ένα από τα κύρια φλαβονοειδή των εσπεριδοειδών, ιδιαίτερα σε αφθονία στη φλούδα και στο λευκό κουκούτσι των πορτοκαλιών. Έχει μελετηθεί εκτενώς για τα αντιοξειδωτικά, αντιφλεγμονώδη και πιθανά καρδιαγγειακά οφέλη του.
- **Ναριγγίνη:** Η ναριγγίνη είναι ένας άλλος γλυκοζίτης φλαβανόνης που υπάρχει στη φλούδα πορτοκαλιού. Δίνει στη φλούδα πικρή γεύση και παρουσιάζει αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις και αντικαρκινικές ιδιότητες. Μπορεί επίσης να έχει πιθανές δράσεις στον μεταβολισμό της χοληστερόλης.
- **Ναριρουτίνη:** Η ναριρουτίνη είναι ένας γλυκοζίτης φλαβανόνης που είναι δομικά παρόμοιος με τη ναριγγίνη. Βρίσκεται στη φλούδα πορτοκαλιού και συμβάλλει στις βιοδραστικές του ιδιότητες, συμπεριλαμβανομένων των αντιοξειδωτικών και αντιφλεγμονωδών δράσεων.
- **Φλαβανόνες:** Εκτός από την εσπεριδίνη, τη ναριγγίνη και τη ναριρουτίνη, η φλούδα πορτοκαλιού περιέχει και άλλες φλαβανόνες όπως η εριοκιτρίνη, η νεοεριοκιτρίνη και η διδυμίνη. Αυτές οι φλαβανόνες έχουν αντιοξειδωτικές και πιθανές ιδιότητες που προάγουν την υγεία.
- **Πολυμεθοξυλιωμένες φλαβόνες (PMFs):** Η φλούδα πορτοκαλιού είναι επίσης μια πλούσια πηγή πολυμεθοξυλιωμένων φλαβονών, όπως η τανγκερετίνη, η νομπιλετίνη και η σινεσετίνη. Τα PMF είναι γνωστά για τις πιθανές αντιοξειδωτικές, αντιφλεγμονώδεις και αντικαρκινικές τους δράσεις.

Αυτά τα φλαβονοειδή συμβάλλουν στο ζωηρό χρώμα, το άρωμα και τις ωφέλιμες, για την ανθρώπινη υγεία, ιδιότητες του φλοιού πορτοκαλιού. Αξίζει να σημειωθεί ότι η σύνθεση και η συγκέντρωση των φλαβονοειδών μπορεί να ποικίλλει μεταξύ διαφορετικών ποικιλιών πορτοκαλιών και ακόμη και διαφορετικών τμημάτων της φλούδας.

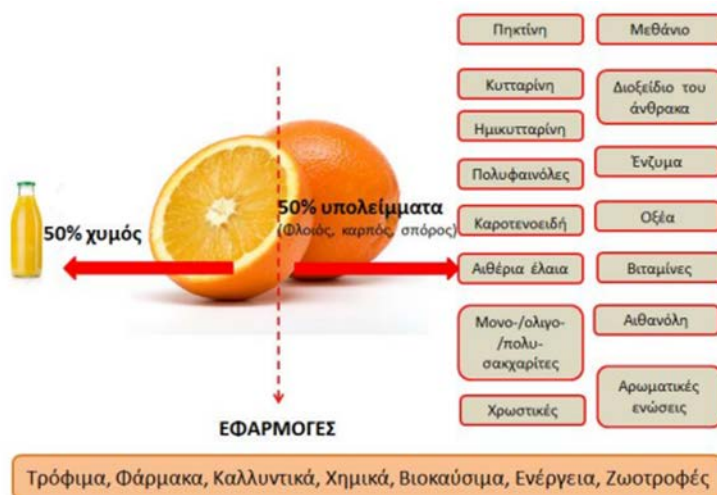
1.4.2 Αντιοξειδωτικά στις φλούδες του πορτοκαλιού

Η φλούδα πορτοκαλιού είναι ένας θησαυρός αντιοξειδωτικών ουσιών που μπορεί να προσφέρει πολλά οφέλη για την υγεία. Ενώ οι περισσότεροι άνθρωποι εστιάζουν στη ζουμερή σάρκα των πορτοκαλιών, η φλούδα περιέχει μια αφθονία βιοδραστικών

ενώσεων που διαθέτουν ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Μερικές από τις βασικές αντιοξειδωτικές ουσίες που βρίσκονται στη φλούδα πορτοκαλιού είναι:

- D-Λιμονένιο: συμβάλλει στο ξεχωριστό άρωμα των πορτοκαλιών, βοηθά στην εξουδετέρωση των ελεύθερων ριζών και προστατεύει τα κύτταρα από την οξειδωτική βλάβη.
- Φλαβονοειδή: Κυρίως η εσπεριδίνη και η ναριγγίνη είναι δύο εξέχοντα φλαβονοειδή που βρίσκονται στη φλούδα πορτοκαλιού. Η εσπεριδίνη έχει συσχετιστεί με οφέλη για την καρδιαγγειακή υγεία, όπως η βελτίωση της λειτουργίας των αιμοφόρων αγγείων και η μείωση της φλεγμονής. Η ναριγγίνη, από την άλλη πλευρά, έχει μελετηθεί για τις πιθανές αντικαρκινικές, αντιφλεγμονώδεις και νευροπροστατευτικές της επιδράσεις.
- Πολυφαινόλες: Οι πολυφαινόλες, διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στη εξουδετέρωση των ελεύθερων ριζών και στην προστασία από το οξειδωτικό στρες. Αυτές οι ενώσεις έχουν συνδεθεί με διάφορα οφέλη για την υγεία, όπως η μείωση του κινδύνου χρόνιων ασθενειών, συμπεριλαμβανομένων των καρδιακών παθήσεων και ορισμένων μορφών καρκίνου.
- Πηκτίνη: Μια διαλυτή ίνα που όχι μόνο βοηθά στην πέψη αλλά διαθέτει και αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Η πηκτίνη μπορεί να βοηθήσει στην παγίδευση και την εξάλειψη επιβλαβών ουσιών, συμπεριλαμβανομένων των βαρέων μετάλλων και των ελεύθερων ριζών, στον πεπτικό σωλήνα.
- Βιταμίνη C

1.5 Εναλλακτικές μέθοδοι αξιοποίησης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιού



Σχήμα 1.3: Μέθοδοι αξιοποίησης υπολειμμάτων χυμοποίησης πορτοκαλιού

Ένας τεράστιος αριθμός ελπιδοφόρων προτάσεων για τη χρήση των αποβλήτων επεξεργασίας πορτοκαλιών έχουν περιγραφεί στη βιβλιογραφία. Σε αυτές περιλαμβάνονται η χρήση των αποβλήτων για την παραγωγή λιπασμάτων, αιθέριων ελαίων, πηκτίνης, αιθανόλης, βιομηχανικών ενζύμων, πρωτεϊνών, απορροφητικά ρύπων και συμπληρώματα χαρτοπολτού (Siles et al., 2010).

Κάποιοι τρόποι που χρησιμοποιούνται από τις βιομηχανίες για τη διαχείριση και την διάθεση των αποβλήτων πορτοκαλιού αναλύονται παρακάτω.

1.5.1 Ξήρανση

Μια αποτελεσματική μέθοδος για τη διαχείριση των οργανικών αποβλήτων, συμπεριλαμβανομένων των φλοιών πορτοκαλιού, είναι η χρήση τους ως ζωοτροφή. Ωστόσο, αυτό απαιτεί κάποια προεργασία, όπως η ξήρανση.

1.5.1.1 Φυσικοχημικές μεταβολές κατά τη διάρκεια και μετά την ξήρανση

Γενικά κατά την ξήρανση οι υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν τείνουν να αλλοιώσουν την ποιότητα των τροφίμων. Οι μεταβολές αυτές της ποιότητας που παρατηρούνται εξαρτώνται τόσο από το χρόνο όσο και από τη θερμοκρασία, δυο αυτές παραμέτρους που επιταχύνουν την υποβάθμιση. Επιπλέον, οι μεταβολές εξαρτώνται και από την ενεργότητα του νερού. Οι βασικότερες δράσεις που επιταχύνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την ξήρανση είναι οι αντιδράσεις αμαύρωσης Maillard, η οξείδωση λιπαρών, η απώλεια βιταμινών, η μετουσίωση θερμικά ασταθών πρωτεϊνών, οι ενζυμικές δράσεις κλπ. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι οι μεταβολές που υφίσταται το τρόφιμο συμβαίνουν τόσο κατά τη διάρκεια της ξήρανσης στον εξοπλισμό που έχει επιλεγεί (Sivakumar et al., 2016), όσο και μετά το πέρας της διεργασίας, κατά την επακόλουθη αποθήκευσή του.

Η βιταμίνη C (ή ασκορβικό οξύ) είναι ένας σημαντικός παράγοντας που συχνά χρησιμοποιείται ως δείκτης για την ποιότητα διαφόρων διεργασιών. Μπορεί να οξειδωθεί σε δευδρο-ασκορβικό οξύ κάτω από αερόβιες συνθήκες, και στη συνέχεια να υδρολυθεί και να οξειδωθεί. Αυτή η υποβάθμιση εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την ενεργότητα νερού. Έχει παρατηρηθεί ότι μετά το πέρας της ξήρανσης, καταγράφεται σημαντική απώλεια της βιταμίνης C, η οποία αυξάνεται με την αύξηση του χρόνου θέρμανσης (Santos, P. H. S., & Silva, M. A. 2008)

Το χρώμα είναι από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των αφυδατωμένων τροφίμων καθώς αποτελεί μέρος της εμφάνισής του, οπότε συνήθως είναι το πρώτο κριτήριο που χρησιμοποιούν οι καταναλωτές. Το χρώμα αλλάζει κατά την ξήρανση λόγω χημικών και βιοχημικών δράσεων, οι ρυθμοί των οποίων εξαρτώνται από τη μέθοδο ξήρανσης αλλά και τις παραμέτρους της διεργασίας. Το χρώμα των φρούτων και των λαχανικών, των

αρωματικών φυτών και των μπαχαρικών οφείλεται στην παρουσία ουσιών (καροτενοειδών, χλωροφυλλών κλπ) οι οποίες είναι επιρρεπείς στην υποβάθμιση μέσω ενζυμικών ή μη δράσεων, που επιταχύνονται από την αφυδάτωση και την επακόλουθη αποθήκευση. Έτσι, οι μεταβολές χρώματος που μπορεί να συμβούν είναι η υποβάθμιση της χλωροφύλλης, η οξειδωση διαφόρων ουσιών που ανήκουν στην οικογένεια των καροτενοειδών (β-καροτένιο, ξανθοφύλλες κ.ά.) που οδηγεί στο σχηματισμό άχρωμων προϊόντων χαμηλού M.B και ουσιών με δυσάρεστη οσμή, ενώ σηματοδοτεί την απώλεια χρώματος αλλά συχνά και άλλων ευεργετικών δράσεων (π.χ. δράσης προβιταμίνης A).

Η βιολογική αξία των αφυδατωμένων πρωτεϊνών παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση ανάλογα με τη διεργασία ξήρανσης. Η παρατεταμένη έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να επηρεάσει τις λειτουργικές ιδιότητες της πρωτεΐνης ή να την καταστήσει λιγότερο χρήσιμη στο διαιτολόγιο. Διεργασίες με χαμηλές θερμοκρασίες μπορούν κατά περίπτωση να αυξήσουν και την ευεπτότητα των πρωτεϊνών.

Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης, η συγκέντρωση της υγρασίας στα εξωτερικά στρώματα των τροφίμων είναι μικρότερη από το εσωτερικό, δεδομένου ότι τα εξωτερικά στρώματα χάνουν κατ' ανάγκη την υγρασία ταχύτερα από το εσωτερικό. Αυτή η επιφάνεια συρρίκνωσης προκαλεί ρωγμές και παραμόρφωση. Αυτό το είδος της συρρίκνωσης προκαλεί την διαβάθμιση της υγρασίας και την αντίσταση στη διάχυση κοντά στην επιφάνεια. Η συρρίκνωση και η μείωση της ικανότητας διάχυσης μπορούν να δημιουργήσουν ένα φλοιό πρακτικά αδιαπέραστο από την υγρασία, ο οποίος περικλείει τον όγκο του υλικού, έτσι ώστε η εσωτερική υγρασία να μην μπορεί να αφαιρεθεί. Αυτό ονομάζεται σκλήρυνση περιβλήματος. Στην επεξεργασία τροφίμων, η επιφανειακή σκλήρυνση είναι επίσης γνωστή ως σχηματισμός κρούστας. Η έκταση του σχηματισμού κρούστας μπορεί να μειωθεί διατηρώντας την υγρασία ομοιόμορφη μέσα στο στερεό. Όσο ταχύτερη είναι ξήρανση, τόσο λεπτότερη η κρούστα (Achanta & Okos, 1996). Ο σχηματισμός κρούστας (ή κελύφους) μπορεί να είναι είτε επιθυμητός είτε ανεπιθύμητος ενώ ορισμένες φορές ενδέχεται να οφείλεται στην ζελατινοποίηση του αμύλου. Σε μικροενθυλάκωση αρωμάτων, απαιτείται ταχύς σχηματισμός κρούστας για να αποτρέψει την απώλεια γεύσης. Οι Achanta & Okos (1996) επισήμαναν ότι ο σχηματισμός κρούστας μπορεί να ανασταλεί επιτρέποντας στην ταχύτητα ξήρανσης να είναι αρκετά αργή ώστε η απώλεια υγρασίας από την επιφάνεια του προϊόντος να αναπληρώνεται από την υγρασία από το εσωτερικό.

Άλλες πολύ σημαντικές φυσικές μεταβολές που παρατηρούνται κατά την ξήρανση περιλαμβάνουν την ελάττωση της ενεργότητας νερού, την τήξη του λίπους, την εξάτμιση των πτητικών ενώσεων, την υαλώδη μετάπτωση και την κρυστάλλωση αλλά

και τη μετανάστευση ή τη συγκράτηση ενώσεων, πτητικών ή μη. Ειδικά το πολύπλοκο φαινόμενο της υαλώδους μετάπτωσης και της κρυστάλλωσης που παρατηρείται συχνά στα αφυδατωμένα τρόφιμα και επηρεάζεται κυρίως από τα σάκχαρα (Aguilera et al., 2009; Syamaladevi et al., 2009), δεδομένου ότι αποτελούν τα κύρια συστατικά των τροφίμων τα οποία συναντώνται στην άμορφη κατάσταση (Haque & Roos, 2004b; Jurrilla & Roos, 1997), επηρεάζει άμεσα τη ρεολογική συμπεριφορά άρα και τη γενικότερη κατάσταση και σταθερότητα των αφυδατωμένων τροφίμων (Tsotsas & Mujumdar, 2011).

Γίνεται αντιληπτό από τα παραπάνω ότι προκειμένου να ελεγχθούν και να περιοριστούν οι παραπάνω αντιδράσεις υποβάθμισης της ποιότητας των αφυδατωμένων τροφίμων, απαιτείται προσεκτικός σχεδιασμός των παραμέτρων της διεργασίας, ορθή επιλογή της μεθόδου ξήρανσης αλλά και ενδελεχής μελέτη της καταλληλότερης συσκευασίας.

1.5.1.2 Προεπεξεργασίες ξήρανσης τροφίμων

Η αφαίρεση της υγρασίας από τα τρόφιμα αποτελεί αναπόσπαστο μέρος της επεξεργασίας τροφίμων. Η παραγωγή αφυδατωμένων τροφίμων στη βιομηχανία τροφίμων κυρίως επιτυγχάνεται με θερμική αφυδάτωση ή ξήρανση με θερμό αέρα. Οι συνεχείς προσπάθειες της βιομηχανίας επεξεργασίας τροφίμων για την παραγωγή αφυδατωμένων τροφίμων έχουν επικεντρωθεί γύρω από την ενίσχυση του ποσοστού ξήρανσης, τη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας και την ελαχιστοποίηση της θερμικής διάσπασης των συστατικών των τροφίμων. Η αύξηση του ρυθμού μεταφοράς μάζας ή / και της θερμοκρασίας ξήρανσης του μέσου θα οδηγούσαν σε ταχύτερη ξήρανση των τροφίμων, αλλά θα προκαλούσε αύξηση του κόστους ενέργειας και υποβάθμιση της ποιότητας των τροφίμων. Οι προκατεργασίες είναι κοινές στις περισσότερες από τις διαδικασίες ξήρανσης, προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα των προϊόντων, η σταθερότητα αποθήκευσης και η αποτελεσματικότητα της ξήρανσης. Η ωμική, με μικροκύματα και η συμβατική θέρμανση ως μέθοδοι προεπεξεργασίας κατά την διάρκεια της αφυδάτωσης των λαχανικών έχουν αναφερθεί ότι μειώνουν τους χρόνους ξήρανσης, αλλά αυτό συμβαίνει σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες οι οποίες θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε θερμική αποικοδόμηση των θρεπτικών ουσιών (Wang & Sastry, 2000). Ακόμη, η χρήση προκατεργασίας, όπως η ωσμωτική αφυδάτωση, μειώνει την κατανάλωση ενέργειας και οδηγεί σε ένα προϊόν βελτιωμένης ποιότητας. (Torreggiani, 1993, Sereno, Moreira, & Martinez, 2001). Ο συνδυασμός της ωσμωτικής αφυδάτωσης με την ξήρανση με ζεστό αέρα έχει προταθεί από πολλούς συγγραφείς για τη βελτίωση της ποιότητας του προϊόντος (Islam and Flink 1982; Lerici et al. 1983, 1988; Mazza 1983; Lenart and Lewicki 1988a, b; Riva and Masi 1990). Επιπλέον, η συμβατική αφυδάτωση των φρούτων και λαχανικών επηρεάζει τη φυσική και

βιοχημική κατάσταση οδηγώντας σε συρρίκνωση, αλλαγή χρώματος, υφής και γεύσης. Οι διαδικασίες που διευκολύνουν τη μεταφορά μάζας των τροφίμων χωρίς να επηρεάζουν δυσμενώς την ποιότητα μπορεί να είναι καλύτερες λύσεις για την ενίσχυση των ρυθμών ξήρανσης, για την ελαχιστοποίηση της υποβάθμισης της ποιότητας και για την εξοικονόμηση ενέργειας από την προσαρμογή των παραμέτρων της διαδικασίας των συμβατικών θερμικών κατεργασιών

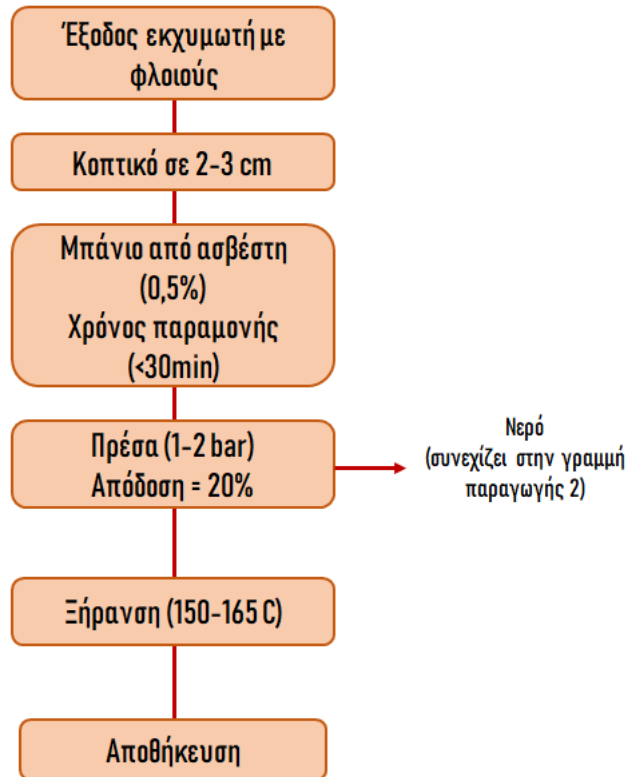
1.5.1.3 Διαδικασία παραγωγής ζωτροφής από φλούδες πορτοκαλιού

Για να ξεκινήσει η διαδικασία, οι φλούδες πορτοκαλιού μεταφέρονται σε μονάδα ξηραντήριου, όπου συνδυάζονται με άσβεστο για να σχηματίσουν ένα στερεό, αρκετά σταθερό μείγμα, γνωστό ως φλούδα-υδράσβεστου. Ο ασβέστης δημιουργεί εν πολλοίς και τη δομή του κυτταρικού τοιχώματος καθώς το 60% του συνολικού ασβέστη στα φυτικά κύτταρα σχετίζεται με τη δομή του κυτταρικού τοιχώματος (Rossignol et al., 1977). Τα πηκτινικά πολυμερή των κυτταρικών τοιχωμάτων σχηματίζουν γέλη (gel) όταν προστίθεται ασβέστιο (Grant et al., 1973). Ο σχηματισμός γέλης (gel) εξαρτάται από τις χημικές και δομικές ιδιότητες της πηκτίνης. Ο ασβέστης αποτελεί έναν ενδομοριακό σύνδεσμο που σταθεροποιεί το σύμπλοκο πηκτίνης-πρωτεΐνης στη μέση πλάκα του κυτταρικού τοιχώματος (middle lamella) (Dey and Brinson, 1984).

Στη συνέχεια, το μείγμα, εφόσον έχει σταθεροποιηθεί μετά την προσθήκη του υδράσβεστου, υφίσταται πίεση με πρέσα για να εξαχθούν τα υγρά στοιχεία και να επιτευχθεί ομογενοποίηση. Μετά από αυτό, το μείγμα εισέρχεται σε φούρνο για ξήρανση με αέρα, με αποτέλεσμα μια τελική περιεκτικότητα σε υγρασία περίπου 6-8% (σε υγρή βάση). Στο τελικό στάδιο, η τροφή διαχωρίζεται σε νιφάδες (κοκκοποιημένη τροφή) και πέλετ.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το κόστος ξήρανσης για τις φλούδες πορτοκαλιού μπορεί να είναι αρκετά υψηλό, γεγονός που μπορεί να λειτουργήσει αποτρεπτικά για τις εταιρείες που εξετάζουν την υιοθέτηση αυτής της τεχνικής.

Γραμμή παραγωγής 3 – Φλούδες



Σχήμα 1.4: Διάγραμμα Ροής Βιομηχανίας για αξιοποίηση παραπροϊόντος του χυμού πορτοκαλιού ως ζωοτροφή

1.5.2 Ενσίρωση και Βιοαέριο

Μια άλλη τεχνική για την αξιοποίηση των φλοιών πορτοκαλιού είναι μέσω της διαδικασίας ενσίρωσης, η οποία περιγράφεται ως ζύμωση φυτικών προϊόντων με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία υπό αναερόβιες συνθήκες για την ενίσχυση της θρεπτικής τους αξίας για χρήση ως ζωοτροφή. Το προϊόν που προκύπτει είναι γνωστό ως ενσίρωμα. [2]

Η διαδικασία της ζύμωσης επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως:

- i) Επαρκής περιεκτικότητα σε υγρασία.
- ii) Απουσία οξυγόνου.
- iii) Επαρκή επίπεδα υδατανθράκων και ιδιαίτερα σακχάρων.
- iv) Βακτηριακός πληθυσμός. [1]

Τα στάδια της τεχνικής ενσίρωσης ξεκινούν με το άδειασμα και τη συμπίεση των απορριμμάτων για την εξάλειψη του αέρα με τη χρήση μηχανικών μέσων. Αυτό δημιουργεί αναερόβιες συνθήκες, επιτρέποντας στους αναερόβιους μικροοργανισμούς να επικρατήσουν. Αυτοί οι μικροοργανισμοί παίζουν καθοριστικό ρόλο στη ζύμωση των

αποβλήτων και στην παραγωγή οργανικών οξέων, όπως το γαλακτικό οξύ. Το γαλακτικό οξύ βοηθά στη διατήρηση της ποιότητας του ενσίρωματος, παρέχοντας άρωμα και διατηρώντας τη θρεπτική του αξία συγκρίσιμη με αυτή της πρώτης ύλης.[3]

Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας ενσίρωσης καθορίζεται από την ταχεία μείωση του pH κατά τα αρχικά στάδια της ζύμωσης. Ένα χαμηλότερο pH υποδηλώνει καλύτερη διατήρηση και σταθερότητα της ενσίρωσης.

Το ενσίρωμα από φλούδες πορτοκαλιού προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα, όπως περιγράφεται παρακάτω [3]:

1. Αυξημένη γευστικότητα: Το ενσίρωμα είναι πιο ελκυστικό για τα ζώα σε σύγκριση με άλλες ζωοτροφές, διευκολύνοντας την κατανάλωσή τους.
2. Υψηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες και ζάχαρη: Το ενσίρωμα φλοιού πορτοκαλιού είναι πλούσιο σε υδατάνθρακες και σάκχαρα, παρέχοντας μια συμπυκνωμένη πηγή ενέργειας για τα ζώα.
3. Ενισχυμένη διατροφική αξία: Το ενσίρωμα που προέρχεται από φλούδες πορτοκαλιού προσφέρει μέγιστη θρεπτική αξία, ειδικά για τα γαλακτοπαραγωγά ζώα, λόγω της θρεπτικής του σύστασης.

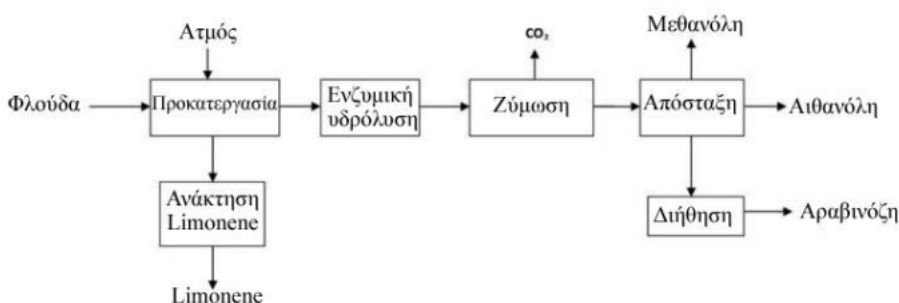
Η χρήση ενσίρωσης φλοιού πορτοκαλιού ως συστατικού στις ζωοτροφές μηρυκαστικών αποτελεί μια ελκυστική λύση τόσο τεχνικά όσο και οικονομικά. Ξεπερνά την τεχνική ζήρανσης ως προς τις απαιτήσεις ενέργειας και κόστους.

Συμπερασματικά, οι φλοιοί πορτοκαλιού ως ζωοτροφή προσφέρουν μεγαλύτερη πεπτικότητα και υψηλότερη αύξηση του βάρους των ζώων συγκριτικά με άλλες αμυλούχες ζωοτροφές. Παρόλα αυτά, η χρήση της θα πρέπει να γίνεται με προσοχή καθώς τα υπερβολικά ποσοστά φλούδας πορτοκαλιού στην τροφή μπορεί δυνητικά να οδηγήσουν σε προβλήματα υγείας και να εμποδίσουν τη σωστή ανάπτυξη των μηρυκαστικών ζώων. Επομένως, θα πρέπει να διατηρούνται οι κατάλληλες αναλογίες και η προσεκτική παρακολούθηση για να διασφαλίζεται η βέλτιστη υγεία και απόδοση των ζώων.

Ταυτόχρονα με την αναερόβια χώνευση, πραγματοποιείται μια βιοχημική διαδικασία που συνίσταται στην αποσύνθεση σύνθετων οργανικών ουσιών, που περιέχονται στη βιομάζα, σε ένα αέριο, που αποτελείται βασικά από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα, και χρησιμοποιείται ως βιοκαύσιμο. Τα τελευταία χρόνια η παραγωγή βιοκαυσίμων, θεωρείται μια υψηλά υποσχόμενη μέθοδος επεξεργασίας, κατά την οποία μπορεί να ελεγχθεί η περιβαλλοντική μόλυνση με παράλληλη παραγωγή ενέργειας (Khan, M. Anwar H., et al. 2021).

1.5.3 Παραγωγή Βιοαιθανόλης

Τα απόβλητα επεξεργασίας εσπεριδοειδών μπορούν ακόμα να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βιοαιθανόλης. Η βιομηχανία στοχεύει στην υγροποίηση και την μεγιστοποίηση της περιεκτικότητας σε μονομερή σάκχαρα. Αυτά τα σάκχαρα μπορούν να μετατραπούν ταυτόχρονα ή μεταγενέστερα σε αιθανόλη με ζύμωση. Μελέτες, όπως αυτή των Ángel Siles López, J., Li, Q., & Thompson (2010), πάνω στη χρήση αποβλήτων επεξεργασίας εσπεριδοειδών για παραγωγή αιθανόλης βασιζόμενες σε περιεκτικότητα σακχάρων μετά από ενζυμική υδρόλυση μετά από 48 ώρες ταυτόχρονης σακχαροποίησης και ζύμωσης έδειξαν αποδόσεις αιθανόλης που κυμάνθηκαν από 76% έως και 94%. Το διάγραμμα ροής διεργασίας για την παραγωγή βιοαιθανόλης αλλά και προϊόντων προστιθέμενης αξίας από πρώτη ύλη φλούδας εσπεροειδών παρουσιάζονται στο σχήμα 1.5.



Σχήμα 1.5: Διάγραμμα ροής παραγωγής βιοαιθανόλης και προϊόντων προστιθέμενης αξίας από απόβλητα εσπεροειδών.

Κάποιες ακόμα μέθοδοι αξιοποίησης των υπολειμμάτων του πορτοκαλιού που έχουν προταθεί είναι:

Η χρήση τους ως υποστρώματα για την παραγωγή ενζύμων: Έρευνες που επικεντρώνονται στη φλούδα πορτοκαλιού ως υπόστρωμα και επαγωγέα για την παραγωγή πολυγαλακτουρονάσης από μικροοργανισμούς έχει αποδείξει την αποτελεσματικότητά της ως πολύ καλό επαγωγέα (Nighojkar et al., 2006). Επιπλέον, άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι στελέχη μυκήτων που ανήκουν στα γένη *Aspergillus*, *Fusarium*, *Neurospora* και *Penicillium* μπορούν να παράγουν πηκτινολυτικά, κυτταρολυτικά και ξυλανολυτικά ένζυμα χρησιμοποιώντας ένα απλό μέσο ανάπτυξης που αποτελείται από στερεά υπολείμματα από τη βιομηχανία επεξεργασίας εσπεριδοειδών, όπως φλούδα πορτοκαλιού.

Τα υπολείμματα επεξεργασίας πορτοκαλιού έχουν σημαντική ενεργειακή αξία και μπορούν να συμβάλουν στη μείωση της εξάρτησης από την ενέργεια που αγοράζεται για την παραγωγή θερμότητας, την παραγωγή ατμού και την ηλεκτρική ενέργεια. Παρά

τις άφθονες ευκαιρίες για τη χρήση τέτοιων υπολειμμάτων, υπάρχουν περιορισμένα παραδείγματα στη βιβλιογραφία σχετικά με την παραγωγή ενέργειας από τέτοιες πηγές, είτε στην αρχική τους μορφή είτε μετά από επεξεργασία. Για να μεγιστοποιηθεί το δυναμικό τους, τα στερεά υπολείμματα πορτοκαλιού μπορούν να μετατραπούν σε άνθρακα και άλλα παραπροϊόντα μέσω της ενανθράκωσης. Αυτή η διαδικασία όχι μόνο επεκτείνει το εύρος των πιθανών εφαρμογών αλλά διευκολύνει επίσης τη μεταφορά, την αποθήκευση και το χειρισμό. Η πυρόλυση του φλοιού πορτοκαλιού, με βάση την περιεκτικότητά του σε άνθρακα, επιτρέπει την παραγωγή ξυλάνθρακα. Επιπλέον, η χρήση υποπροϊόντων που προέρχονται από την πυρόλυση φλοιού και πολτού πορτοκαλιού ενισχύει περαιτέρω την αξία αυτού του αγροτοβιομηχανικού υπολείμματος.

Επιπλέον μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή αιθέριων ελαίων. Τα απόβλητα πορτοκαλιού έχουν απόδοση ελαίου περίπου 60 γραμμάρια ανά 100 γραμμάρια πρώτης ύλης. Τα έλαια αυτά αναφέρονται στα πτητικά έλαια που εξάγονται από τη φλούδα των εσπεριδοειδών. Αυτά τα αιθέρια έλαια βρίσκουν ποικίλες εφαρμογές στη φαρμακευτική και διατροφική βιομηχανία. Μεταξύ των συστατικών αυτών των βιοελαίων, το D-λιμονένιο ξεχωρίζει ως σημαντικό λιπαρό κλάσμα και θεωρείται μια από τις πιο καθαρές πηγές μονοκυκλικών τερπενίων. Επιπλέον, αυτά τα έλαια περιέχουν βιοδραστικές ενώσεις όπως τα λιμονοειδή και οι γλυκοσίδες τους, οι οποίες έχουν επιδείξει ιδιότητες αναστολής του όγκου σε μελέτες που αφορούσαν επίμυες, ποντίκια και χάμστερ (Ferraz, Rosana PC, et al. 2013, do N. Fontes, José Eraldo, et al. 2013, Bieberich, E., Sebastian, A., & Sarkar, N. H. (2006, April), Ait M'Barek, L., et al 2007). Μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλαπλές τεχνικές για την εξαγωγή αιθέριων ελαίων από απόβλητα πορτοκαλιού. Μερικές κοινές μέθοδοι περιλαμβάνουν την υπερκρίσιμη εκχύλιση, την υδροαπόσταξη, την απόσταξη και την εκχύλιση με τη βοήθεια μικροκυμάτων. Αυτές οι τεχνικές προσφέρουν ποικίλα πλεονεκτήματα όσον αφορά στην αποτελεσματικότητα και την ποιότητα των λαμβανόμενων βιοελαίων, επιτρέποντας ευελιξία στη διαδικασία εκχύλισης.

Επίσης τα απόβλητα επεξεργασίας πορτοκαλιών αξιολογήθηκαν ως προς την προσρόφηση καδμίου, ψευδαργύρου και μολύβδου και λήφθηκαν καλά αποτελέσματα (Wilkins et al., 2007).

1.5.4 Εκχύλιση βιοδραστικών & αντιοξειδωτικών ενώσεων υψηλής προστιθέμενης αξίας

Η φλούδα πορτοκαλιού είναι μια πλούσια πηγή βιοδραστικών ενώσεων που μπορούν να εξαχθούν και να χρησιμοποιηθούν για διάφορους σκοπούς σε διαφορετικές βιομηχανίες. Αυτές οι ενώσεις προσφέρουν πιθανά οφέλη για την υγεία και έχουν

εφαρμογές στις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, καλλυντικών και συμπληρωμάτων διατροφής. Μερικές από τις βιοδραστικές ενώσεις που βρίσκονται στη φλούδα πορτοκαλιού περιλαμβάνουν φλαβονοειδή, φαινολικά οξέα, καροτενοειδή, αιθέρια έλαια και διαιτητικές ίνες.

Κάποιες πιθανές βιομηχανικές χρήσεις των ενώσεων αυτών που προκύπτουν από την εκχύλιση των φλοιών του πορτοκαλιού, είναι:

- Βιομηχανία Τροφίμων και Ποτών: Τα εκχυλίσματα φλοιού πορτοκαλιού μπορούν να ενσωματωθούν σε προϊόντα τροφίμων και ποτών ως φυσικοί αρωματικοί παράγοντες και αντιοξειδωτικά. Μπορούν να ενισχύσουν τις οργανοληπτικές ιδιότητες των ειδών διατροφής και να λειτουργήσουν ως φυσικό συντηρητικό, επεκτείνοντας τη διάρκεια ζωής των προϊόντων. Επιπλέον, τα εκχυλίσματα φλούδας πορτοκαλιού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον εμπλουτισμό των τροφίμων με απαραίτητα θρεπτικά συστατικά.
- Φαρμακευτικά: Οι βιοδραστικές ενώσεις της φλούδας πορτοκαλιού, όπως τα φλαβονοειδή και οι πολυφαινόλες, παρουσιάζουν αντιοξειδωτικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες. Αυτές οι ενώσεις μπορεί να έχουν πιθανά θεραπευτικά αποτελέσματα, καθιστώντας τις κατάλληλες για την ανάπτυξη φαρμακευτικών φαρμάκων και συμπληρωμάτων.
- Καλλυντικά: Τα εκχυλίσματα φλοιού πορτοκαλιού χρησιμοποιούνται συχνά σε καλλυντικά προϊόντα λόγω των ιδιοτήτων τους που ενισχύουν το δέρμα. Τα αντιοξειδωτικά και τα φυτοχημικά στη φλούδα πορτοκαλιού μπορούν να προάγουν την υγεία του δέρματος, να μειώσουν τα σημάδια γήρανσης και να βελτιώσουν τη συνολική υφή του δέρματος.
- Nutraceuticals: Τα Nutraceuticals είναι προϊόντα που συνδυάζουν τα οφέλη της διατροφής και των φαρμακευτικών προϊόντων. Τα εκχυλίσματα φλούδας πορτοκαλιού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη συμπληρωμάτων διατροφής που παρέχουν οφέλη για την υγεία πέρα από τη βασική διατροφή.
- Βιοπαρασιτοκτόνα: Τα αιθέρια έλαια που υπάρχουν στις φλούδες πορτοκαλιού περιέχουν ενώσεις που έχουν εντομοκτόνες ιδιότητες. Αυτά τα έλαια μπορούν να εξαχθούν και να χρησιμοποιηθούν ως φυσική εναλλακτική λύση στα χημικά φυτοφάρμακα σε γεωργικές εφαρμογές.

1.6 Χρήση μη θερμικών τεχνολογιών για την επεξεργασία των τροφίμων

Η ανάγκη για την εύρεση νέων πιο οικονομικών και πιο φιλικών προς το περιβάλλον, μεθόδων επεξεργασίας, έχει οδηγήσει τα τελευταία χρόνια τους επιστήμονες να μελετούν και να χρησιμοποιούν νέες, μη συμβατικές τεχνικές, σε διάφορες διεργασίες των

τροφίμων, όπως η ξήρανση προϊόντων ή διάφορες εκχυλίσεις. Επιγραμματικά αναφέρονται κάποιες από αυτές:

Πίνακας 1.3: Χρήση μη συμβατικών μεθόδων για ξήρανση και εκχύλιση τροφίμων

ΠΡΟΪΟΝ	ΜΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Μήλο	Υπερυψηλή πίεση (HPP)	Μειωμένος χρόνος ξήρανσης, καλύτερη διατήρηση χρώματος και περιεκτικότητας σε ασκορβικό οξύ	Velázquez-Estrada et al. 2011
Χοιρινό κρέας	Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (PEF)	Αύξηση ρυθμού ξήρανσης, βελτίωση ιδιοτήτων επανυδάτωσης τελικού προϊόντος, παρατεταμένη διάρκεια ζωής.	Toepfl. S et al., 2006
Ηλιόσποροι	Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (PEF)	Αύξηση στην απόδοση εκχύλισης ελαίου, μείωση ανάγκης για πρόσθετα στάδια επεξεργασίας.	Moradi. Et al., 2018.
Μάνγκο	Οσμωτική Αφυδάτωση	Μειωμένος χρόνος ξήρανσης	Nieto. A et al.,2001
Κολοκύθα	Υπέρυθρη Ακτινοβολία	Μειωμένος χρόνος ξήρανσης	Ratti et al., 2015
Φύλλα ελιάς	Υπέρηχοι	Αύξηση απόδοσης εκχύλισης αντιοξειδωτικών ουσιών	Jarón-Luján. R et al.,2006
Φύλλα μέντας	Μικροκύματα	Μειωμένος χρόνος εκχύλισης, αύξηση απόδοσης εκχύλισης αιθέριων ελαίων	Letellier. M et al., 1999
Σπόροι σόγιας	Χρήση ενζύμων	Αυξημένη απόδοση εκχύλισης πρωτεΐνης και βελτιωμένες λειτουργικές ιδιότητες των εκχυλισμένων πρωτεϊνών.	Rosenthal. A et al., 1996

Τα Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (ΠΗΠ) είναι μια από τις πιο ελκυστικές τεχνολογίες, λόγω των σύντομων χρόνων επεξεργασίας και των μειωμένων επιπτώσεων θέρμανσης σε σχέση με άλλες τεχνολογίες. Χρησιμοποιούνται επίσης ως προεπεξεργασία σε πολλές διεργασίες για φρούτα και λαχανικά, συμπεριλαμβανομένης της ξήρανσης. Η μέθοδος αυτή αλλά και ο συνδυασμός της με την ξήρανση των τροφίμων αναλύονται εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο. Επιπλέον, οι εκχυλίσεις με μικροκύματα και υπερήχους, είναι μέθοδοι που παρέχουν διάφορα οφέλη, μεταξύ των οποίων, υψηλή απόδοση

εκχύλισης σε σύντομο χρόνο, μείωση της κατανάλωσης οργανικών διαλυτών, ενώ παράλληλα είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Οι μέθοδοι αυτοί θα αναλυθούν επίσης εκτενώς σε επόμενα κεφάλαια.

2. ΠΑΛΜΙΚΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΠΕΔΙΑ

2.1 Εισαγωγή

Τα Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία (Pulsed Electric Fields/PEF) είναι μια καινοτόμος, μη θερμική τεχνολογία που έχει κερδίσει την αναγνώριση τα τελευταία χρόνια. Περιλαμβάνει τη χρήση σύντομων, υψηλής έντασης ηλεκτρικών παλμών (που κυμαίνονται από μικροδευτερόλεπτα έως χιλιοστά του δευτερολέπτου) για την επεξεργασία ορισμένων τύπων τροφίμων. Συγκεκριμένα, τα ΠΗΠ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για υγρά και ημιστερεά προϊόντα, όπως για παράδειγμα σούπες, υγρά αυγά ή χυμούς φρούτων (Qin et al. 1995). Το PEF είναι μια μη θερμική τεχνολογία που στοχεύει να εξαλείψει την ανάγκη για υψηλές θερμοκρασίες κατά την επεξεργασία των τροφίμων για να αποτρέψει τυχόν αρνητικές επιπτώσεις στις οργανοληπτικές ιδιότητες, όπως η γεύση και η εμφάνιση και στη θρεπτική αξία των τροφίμων.

Σε σύγκριση με άλλες μη θερμικές τεχνολογίες, τα ΠΗΠ έχουν παρουσιάσει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα, καθώς μπορούν να εφαρμοσθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή σε ελαφρώς υψηλές θερμοκρασίες, καθιστώντας τα μια ενεργειακά αποδοτική διαδικασία. Τα ΠΗΠ έχουν συγκεκριμένες εφαρμογές και οι τύποι τροφίμων που μπορούν να υποστούν επεξεργασία χρησιμοποιώντας αυτήν την τεχνολογία είναι περιορισμένοι, όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα. Ωστόσο, οι δυνατότητες της τεχνολογίας αυτής, για τη βελτίωση της ποιότητας και της διάρκειας ζωής των τροφίμων έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον από τη βιομηχανία τροφίμων.

2.2 Αρχές Μεθόδου

Όπως προαναφέρθηκε, τα Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία, είναι μια καινοτόμος μη θερμική τεχνική επεξεργασίας τροφίμων που περιλαμβάνει την εφαρμογή επαναλαμβανόμενων, εξαιρετικά βραχέων (ms-μs), υψηλής έντασης παλμών (0,1-30,0 kV/cm) σε ένα υλικό τοποθετημένο μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Η εφαρμοζόμενη υψηλή τάση δημιουργεί ένα ηλεκτρικό πεδίο που μπορεί να επηρεάσει τη διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης, να προκαλέσει δηλαδή το φαινόμενο που ονομάζεται ηλεκτροδιάτρηση ή ηλεκτροδιαπερατότητα.

Το φαινόμενο ηλεκτροδιάτρησης έχει διάφορες εφαρμογές, όπως η μικροβιακή αδρανοποίηση ή η βελτίωση της μεταφοράς μάζας, ανάλογα με την ένταση των συνθηκών που εφαρμόζονται σε κάθε περίπτωση (Teissie et al., 2005). Για παράδειγμα, η διάσπαση των ευκαρυωτικών κυττάρων για καλύτερη μεταφορά μάζας μπορεί να επιτευχθεί σε χαμηλότερες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου (<10 kV/cm) και για χρόνους επεξεργασίας που κυμαίνονται από 1 έως 10.000 μs. Αντίθετα, η αδρανοποίηση

μικροοργανισμών απαιτεί πιο έντονες συνθήκες, με εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου >10 kV/cm.

Η τεχνολογία των ΠΗΠ έχει δείξει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα για τη βελτίωση της ποιότητας και της διάρκειας ζωής των τροφίμων, αποφεύγοντας τις αρνητικές επιπτώσεις της θερμικής επεξεργασίας. Με τον ακριβή έλεγχο της ηλεκτροδιάτρησης και τις ελάχιστες ενεργειακές απαιτήσεις, τα ΠΗΠ έχουν τη δυνατότητα να αλλάξουν δραστικά τα δεδομένα της βιομηχανίας επεξεργασίας τροφίμων βελτιώνοντας την απόδοση και μειώνοντας το κόστος.

Η βιομηχανία τροφίμων μελετά επί του παρόντος την εφαρμογή των ΠΗΠ με ήπια ή μέτρια ένταση ηλεκτρικού πεδίου για να προσδιορίσει εάν η ενίσχυση των φαινομένων μεταφοράς μάζας και η αύξηση της διαπερατότητας των ιστών μπορεί να καθιερώσει τη χρήση τους ως προεπεξεργασίας σε υπάρχουσες διεργασίες όπως η εκχύλιση ή η αφυδάτωση (Soliva-Fortuny et al. 2009). Αυτή η έρευνα θα μπορούσε ενδεχομένως να οδηγήσει στην ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών και οικονομικά αποδοτικών μεθόδων επεξεργασίας τροφίμων, καθιστώντας την τεχνολογία αυτή ακόμη πιο ελκυστική για τη βιομηχανία.

2.3 Ηλεκτροδιάτρηση

Όταν εφαρμόζονται παλμοί ηλεκτρικού πεδίου υψηλής έντασης, σε κύτταρα (μικροβιακά, φυτικά ή ζωικά), επηρεάζονται κυρίως οι κυτταρικές μεμβράνες και προκαλούνται τοπικές αλλαγές στη δομή τους, προάγοντας το σχηματισμό πόρων. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως ηλεκτροδιάτρηση, η οποία οδηγεί στην εκλεκτική απελευθέρωση ενδοκυτταρικών ενώσεων καθώς η κυτταρική μεμβράνη χάνει την επιλεκτική της διαπερατότητα (Martínez et al., 2019). Η ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια για να προκληθεί ηλεκτροδιάτρηση είναι σχετικά χαμηλή και κυμαίνεται από 0,5-1,5 V (Barba et al., 2015) και καθιστά δυνατή τη διαπερατότητα της μεμβράνης από ιόντα και μακρομόρια και ταυτόχρονα την απελευθέρωση ενδοκυτταρικών ουσιών, χωρίς ωστόσο να προκαλούνται καταστροφικές επιπτώσεις στα χαρακτηριστικά και την καθαρότητα των εκχυλισμάτων (Martínez et al., 2019).

Οι αλλαγές στην αγωγιμότητα του ιστού συμβαίνουν κατά την ηλεκτροδιάτρηση, οδηγούν σε ανακατανομή υγρασίας και αλλαγές στην ωσμωτική ροή στο δείγμα (Barba et al., 2020). Καθώς τα τρόφιμα περιέχουν πολλά ιόντα, είναι σε θέση να μεταφέρουν ηλεκτρισμό, εμφανίζοντας έτσι έναν ορισμένο βαθμό ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο, το ρεύμα διέρχεται από το τρόφιμο και μεταφέρεται σε κάθε μέρος του, λόγω της παρουσίας φορτισμένων μορίων (Parniakov et al., 2015; Redondo et al., 2017; Sun et al., 2019 Yan, 2017).

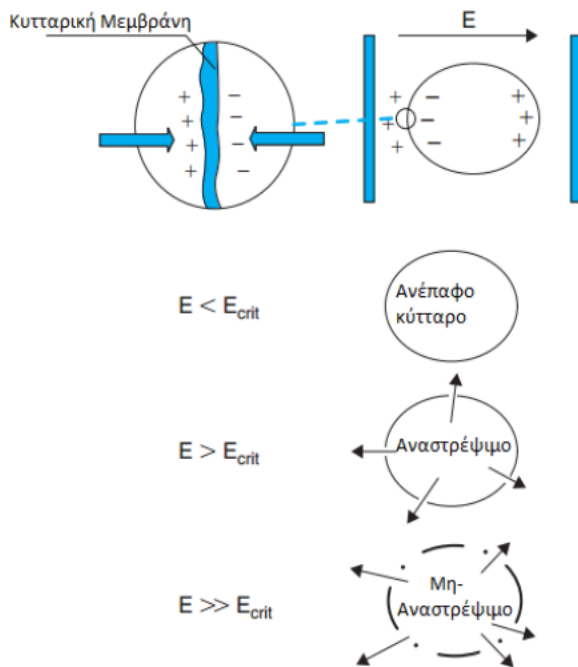
Οι επιδράσεις που εκδηλώνονται σε ένα κύτταρο όταν αυτό εκτεθεί σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο μπορούν να περιγραφούν σε τέσσερα στάδια:

(α) αύξηση του διαμεμβρανικού δυναμικού της κυτταροπλασματικής μεμβράνης,

(β) έναρξη του σχηματισμού πόρων στη μεμβράνη,

(γ) μεταβολές στον αριθμό ή/και στο μέγεθος των πόρων που δημιουργούνται και

(δ) μετά την ολοκλήρωση της επεξεργασίας με ΠΗΠ, η ηλεκτροδιάτρηση μπορεί να είναι είτε αναστρέψιμη, τότε η βιωσιμότητα των διαπερατών κυττάρων μπορεί να διατηρηθεί με την ανάκτηση της ακεραιότητας της μεμβράνης είτε μη αναστρέψιμη, οδηγώντας σε διαρροή των ενδοκυτταρικών ενώσεων ή εισαγωγή εξωκυτταρικών ουσιών μέσα στα κύτταρα (Puertolas et al, 2012).



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού της ηλεκτροδιάτρησης. Όπου E η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου και E_{crit} η κρίσιμη ένταση του ηλεκτρικού πεδίου (Toerpl et al, 2005).

Όταν ένα κύτταρο εκτεθεί σε εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, προκαλείται η επαγωγή ενός διαμεμβρανικού δυναμικού κατά μήκος της κυτταροπλασματικής μεμβράνης. Αυτό οφείλεται στη συσσώρευση αντίθετα φορτισμένων ιόντων και στις δύο πλευρές της μη αγωγικής μεμβράνης (Teissie et al., 2002). Αυτή η έλξη μεταξύ των ιόντων προκαλεί μείωση του πάχους της κυτταρικής μεμβράνης και σχηματισμό πόρων. Από ηλεκτρική άποψη, ένα στοιχείο μπορεί να θεωρηθεί ως ένας σφαιρικός πυκνωτής επειδή η χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα της μεμβράνης σε σύγκριση με το περιβάλλον υγρό την

αναγκάζει να λειτουργεί ως διηλεκτρικό, επιτρέποντας έτσι τη συσσώρευση φορτίου και στις δύο πλευρές της μεμβράνης (Ganeva & Galutzov, 2014).

Το διαμεμβρανικό δυναμικό (U) που παράγεται από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο για ένα σφαιρικό κύτταρο, υποθέτοντας διάφορους περιορισμούς απλούστευσης, μπορεί να υπολογιστεί ως:

$$U = 1,5 \times E \times r \times \cos\theta \quad (2.1)$$

όπου r είναι η ακτίνα του κυττάρου, E είναι το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται, και θ είναι η γωνία μεταξύ της γωνίας του κυττάρου με την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Καθώς το διαμεμβρανικό δυναμικό εξαρτάται από μια γωνιακή παράμετρο, το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί μια διαφορά δυναμικού εξαρτώμενη από τη θέση του κυττάρου, που σχετίζεται γραμμικά με την ένταση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Μια κρίσιμη τιμή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου απαιτείται για τη δημιουργία ενός διαμεμβρανικού δυναμικού (0,2-1,0 V) που οδηγεί στο σχηματισμό αναστρέψιμων ή μη αναστρέψιμων πόρων στη μεμβράνη.

2.4 Μέτρηση της διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης

Υπάρχει ποικιλία μεθόδων που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης. Μερικές από αυτές είναι :

- Μέτρηση με μικροσκόπιο: Η ηλεκτροδιάτρηση επιτρέπει την εισαγωγή φθορίζουσών ουσιών στο κύτταρο με αποτέλεσμα τα ηλεκτροδιατρημένα κύτταρα να διακρίνονται οπτικά από τα ανέπαφα.
- Αξιολόγηση της αγωγιμότητας του υγρού που εξέρχεται και των ουσιών που απελευθερώνονται: Όταν η κυτταροπλασματική μεμβράνη είναι διαπερατή, τα ενδοκυτταρικά συστατικά (πρωτεΐνες, νουκλεϊκά οξέα, ενδογενείς χρωστικές) και το υγρό περιεχόμενο του κυττάρου διαχέονται έξω από το κύτταρο. Είναι δυνατό να εκτιμηθεί ο βαθμός της διάρρηξης του κυττάρου μετρώντας την ποσότητα του υγρού που απελευθερώνεται, την αλλαγή στην αγωγιμότητα του εξωκυτταρικού υγρού ή με άλλες κατάλληλες μεθόδους ποσοτικοποίησης.
- Μέτρηση του δείκτη κυτταρικής διάρρηξης (Z): Ως δείκτης κυτταρικής διάρρηξης ορίζεται ο λόγος των κατεστραμμένων κυττάρων λόγω των ΠΗΠ προς τον συνολικό αριθμό των κυττάρων. Ο δείκτης αυτό παίρνει τιμές από μηδέν έως ένα. Για $Z=0$ θεωρούμε ότι η κυτταρική μεμβράνη είναι άθικτη (ανεπεξέργαστο κύτταρο) και για $Z=1$ θεωρούμε ότι η κυτταρική μεμβράνη είναι πλήρως διερρηγμένη (επεξεργασμένο με ΠΗΠ κύτταρο σε πολύ ακραίες συνθήκες, όπου σε πιο έντονες συνθήκες δεν παρατηρείται περαιτέρω ηλεκτροδιάτρηση).

2.5 Παράμετροι λειτουργίας

Οι βασικές παράμετροι λειτουργίας των ΠΗΠ είναι:

2.5.1 Ένταση ηλεκτρικού πεδίου (kV/cm)

Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου διαδραματίζει ιδιαίτερα κρίσιμο ρόλο στον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας των ΠΗΠ. Η ελάχιστη ένταση ηλεκτρικού πεδίου που απαιτείται για την έναρξη του σχηματισμού πόρων στην κυτταρική μεμβράνη ονομάζεται κρίσιμη ένταση ηλεκτρικού πεδίου (E_c). Είναι σημαντικός ο προσδιορισμός αυτής της τιμής, για τον βέλτιστο σχεδιασμό της εκάστοτε διαδικασίας και τη μελέτη των μηχανισμών διαπερατότητας. Ωστόσο, η κρίσιμη τιμή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου που απαιτείται για την ηλεκτροδιάτρηση εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως ο τύπος του κυττάρου, η κατεύθυνση του πεδίου και άλλες παραμέτρους της διαδικασίας. Όσον αφορά στο μέγεθος, ισχύει πως όσο μειώνεται το μέγεθος του κυττάρου, αυξάνεται η απαιτούμενη ένταση ηλεκτρικού πεδίου για αποτελεσματική ηλεκτροδιάτρηση.

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό, είναι η κατανομή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου μέσα στον θάλαμο επεξεργασίας. Η ομοιογένεια του ηλεκτρικού πεδίου είναι κρίσιμη προκειμένου να υπάρχει απόλυτος έλεγχος του πραγματικού πεδίου της επεξεργασίας. Μια ανομοιογενής κατανομή του πεδίου, μπορεί να προκαλέσει την ύπαρξη ορισμένων περιοχών όπου τα κύτταρα θα επηρεαστούν λιγότερο ή περισσότερο από άλλες, οδηγώντας σε μη επαναλήψιμα αποτελέσματα. Η κατανομή της ισχύος πεδίου καθορίζεται από τα χαρακτηριστικά του θαλάμου επεξεργασίας, κυρίως από το σχήμα των ηλεκτροδίων και το διάκενο του θαλάμου. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να διασφαλιστεί η ομοιομορφία της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου για να επιτευχθούν συστηματικά και αναπαραγώγιμα αποτελέσματα στην επεξεργασία PEF.

Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου για παράλληλα ηλεκτρόδια υπολογίζεται ως η εφαρμοζόμενη τάση προς την απόσταση των ηλεκτροδίων:

$$E = \frac{V}{d} \quad (2.2)$$

Όπου: V η εφαρμοζόμενη τάση και d η απόσταση των ηλεκτροδίων του θαλάμου επεξεργασίας.

2.5.2 Χρόνος Επεξεργασίας (ms ή μ s)

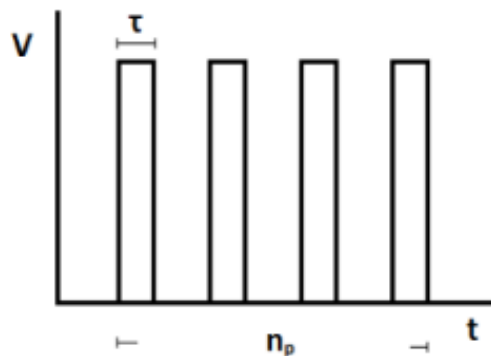
Ο χρόνος επεξεργασίας (συνήθως μ s) ορίζεται ως το γινόμενο της διάρκειας του κάθε παλμού επί τον αριθμό των παλμών που εφαρμόζονται στο τρόφιμο:

$$t = n \times \tau \quad (2.3)$$

όπου n ο αριθμός των παλμών και τ η διάρκεια του κάθε παλμού.

Η διάρκεια και ο αριθμός των ηλεκτρικών παλμών είναι σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας με ΠΗΠ. Η αύξηση μιας από αυτές τις παραμέτρους μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του χρόνου επεξεργασίας και κατά συνέπεια σε υψηλότερο ρυθμό διάρρηξης της κυτταρικής μεμβράνης. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η αύξηση του αριθμού των παλμών οδηγεί σε μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας, ενώ η αύξηση της διάρκειας τους μπορεί να προκαλέσει αύξηση της θερμοκρασίας του τροφίμου. Οι βέλτιστες συνθήκες επεξεργασίας είναι, επομένως, εκείνες που επιτυγχάνουν τον μέγιστο αριθμό διαρρηγμένων κυττάρων με τις ελάχιστες δυνατές επιπτώσεις στη θερμοκρασία του τροφίμου.

Για να εξασφαλιστούν τα βέλτιστα αποτελέσματα, οι χρόνοι επεξεργασίας διατηρούνται συνήθως σχετικά σύντομοι, κυμαίνονται δηλαδή από μικροδευτερόλεπτα έως χιλιοστά του δευτερολέπτου. Ωστόσο, ο χρόνος επεξεργασίας μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με την εφαρμογή ή τους μικροοργανισμούς στόχους. Για παράδειγμα, ορισμένες μελέτες έχουν αναφέρει αποτελεσματική μικροβιακή αδρανοποίηση σε λιγότερο από 1 χιλιοστό του δευτερολέπτου, ενώ άλλες έχουν χρησιμοποιήσει χρόνους επεξεργασίας που κυμαίνονται από μερικά μικροδευτερόλεπτα έως αρκετά δευτερόλεπτα.



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα τάσης-χρόνου επεξεργασίας

2.5.3 Συχνότητα

Ο όρος "συχνότητα παλμού" αναφέρεται στον αριθμό των παλμών που εφαρμόζονται ανά δευτερόλεπτο. Η συχνότητα μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τη συγκεκριμένη

εφαρμογή και τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται, αλλά οι τυπικές συχνότητες κυμαίνονται από 1 έως 500 Hz.

Παρόλο που η συχνότητα δεν επηρεάζει άμεσα τον βαθμό μικροβιακής αδρανοποίησης, αδρανοποίησης ενζύμων ή ηλεκτροδιάτρησης των κυττάρων, επηρεάζει άλλους σημαντικούς παράγοντες όπως ο συνολικός χρόνος επεξεργασίας και η θερμοκρασία. Οι υψηλότερες συχνότητες γενικά μειώνουν το συνολικό χρόνο επεξεργασίας, αλλά μπορούν να αυξήσουν τη θερμοκρασία στο θάλαμο επεξεργασίας, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ποιότητα και τις ιδιότητες των τροφίμων.

Επομένως, η εύρεση της βέλτιστης συχνότητας παλμού για την επεξεργασία με ΠΗΠ απαιτεί προσεκτική εξέταση άλλων παραμέτρων όπως η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, ο χρόνος επεξεργασίας και τα χαρακτηριστικά του υλικού. Συνολικά, ο σωστός έλεγχος και η βελτιστοποίηση της συχνότητας των παλμών επηρεάζουν σημαντικά την επίτευξη μιας αποτελεσματικής και αποδοτικής επεξεργασίας.

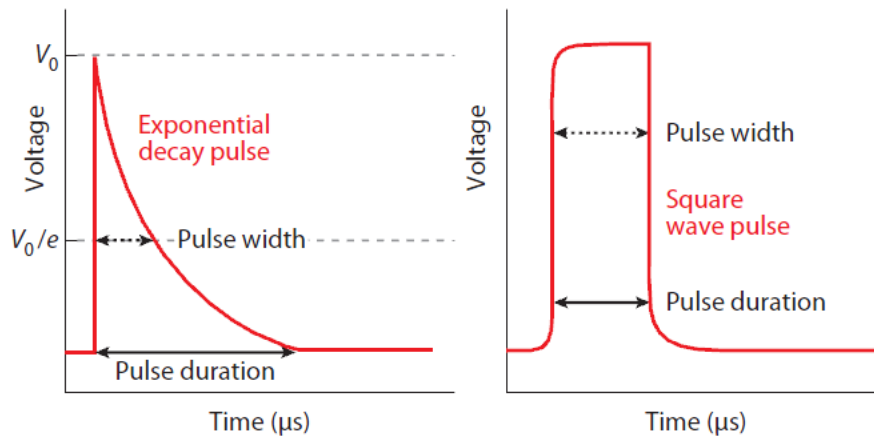
2.5.4 Σχήμα και χαρακτηριστικά του παλμού

Στα ΠΗΠ, το σχήμα και τα χαρακτηριστικά του παλμού αναφέρονται στην κυματομορφή των ηλεκτρικών παλμών που εφαρμόζονται στο υπό επεξεργασία υλικό. Η κυματομορφή του παλμού μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τη συγκεκριμένη εφαρμογή και τον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται. Συνήθως, χρησιμοποιούνται τετραγωνικοί παλμοί και εκθετικοί παλμοί. Ωστόσο, οι τετραγωνικοί παλμοί χρησιμοποιούνται συχνότερα λόγω της καλύτερης ενεργειακής απόδοσης και αποτελεσματικότητάς τους στην αδρανοποίηση μικροοργανισμών και στη βελτίωση των φαινομένων μεταφοράς μάζας (Zhang et al., 1994).

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας στο σχήμα του παλμού είναι εάν οι παλμοί είναι μονοπολικοί ή διπολικοί. Οι διπολικοί παλμοί έχουν πολλά πλεονεκτήματα έναντι των μονοπολικών παλμών. Για παράδειγμα, οι διαδοχικοί μονοπολικοί παλμοί μπορούν να παράγουν υψηλή συγκέντρωση ηλεκτρικού φορτίου κοντά στα ηλεκτρόδια του θαλάμου επεξεργασίας λόγω μεταφοράς ιόντων από ζωντανά κύτταρα. Αντίθετα, οι διπολικοί παλμοί προσφέρουν ελάχιστη κατανάλωση ενέργειας με μειωμένη εναπόθεση φορτίου ηλεκτροδίων και μειωμένη αγωγιμότητα των τροφίμων (Qin et al., 1994· Wouters and Smelt, 1997).

Η διάρκεια του παλμού είναι μια άλλη βασική παράμετρος. Για τετραγωνικούς παλμούς, η διάρκεια παλμού είναι ο χρόνος κατά τον οποίο η τάση διατηρείται στη μέγιστη τιμή της. Στην περίπτωση των εκθετικών παλμών, η διάρκεια του παλμού

ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για να μειωθεί η τάση στο 37% της μέγιστης τιμής της (Puertolas et al., 2012; FDA, 2015).



Σχήμα 2.3 Σχήματα παλμού: Εκθετικός παλμός (αριστερά), τετραγωνικός παλμός (δεξιά) (Puertolas et al, 2012).

2.5.5 Ειδική Ενέργεια

Η ειδική ενέργεια, μετρούμενη σε J/kg, έχει προταθεί ως παράμετρος έντασης της τεχνολογίας ΠΗΠ. Αυτή η παράμετρος λαμβάνει υπόψη όχι μόνο τον χρόνο επεξεργασίας και την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, αλλά και την αντίσταση του θαλάμου επεξεργασίας, η οποία εξαρτάται από τις διαστάσεις του και την αγωγιμότητα του μέσου επεξεργασίας. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η συγκεκριμένη ενέργεια δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως η μόνη παράμετρος για τον χαρακτηρισμό μιας επεξεργασίας με ΠΗΠ, αλλά θα πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου. Επιπλέον, η συγκεκριμένη ενέργεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύγκριση της μεθόδου με άλλες διεργασίες, αλλά δεν θα πρέπει να είναι η μόνη παράμετρος που χρησιμοποιείται για σύγκριση.

Για έναν ορθογώνιο παλμό, η ειδική ενέργεια θα μπορούσε να υπολογιστεί σύμφωνα με την σχέση:

$$W = \frac{\sigma \times E^2 \times \tau \times n_p}{\rho} = \frac{I \times V \times \tau \times n_p}{m} \quad (2.4)$$

όπου W η ειδική ενέργεια (J/kg), σ η ειδική αγωγιμότητα (S/m), E η ένταση ηλεκτρικού πεδίου (V/m), τ το πλάτος παλμού (s), ρ η πυκνότητα του τροφίμου (kg/m³), I η ένταση ηλεκτρικού ρεύματος (A), V η ηλεκτρική τάση (V), n_p ο αριθμός των παλμών και m η μάζα του τροφίμου (kg).

Το τρόφιμο ωστόσο, εφόσον διαπερνάται από ηλεκτρικό ρεύμα, οδηγείται σε ωμική θέρμανση. Σε ένα συνεχές σύστημα επεξεργασίας, το γεγονός αυτό, μπορεί να μεταφραστεί σε διαφορά θερμοκρασίας εισόδου και εξόδου. Έτσι, η ειδική ενέργεια μπορεί να εκτιμηθεί από την αύξηση της θερμοκρασίας του προϊόντος και την ειδική θερμοχωρητικότητα του τροφίμου θεωρώντας αδιαβατικό σύστημα όπου η ενέργεια που προσδίδεται στο σύστημα μετατρέπεται εντελώς σε θερμότητα. Συγκεκριμένα, η σχέση που συνδέει την ειδική ενέργεια με τη διαφορά θερμοκρασίας και την ειδική θερμοχωρητικότητα του τροφίμου, είναι:

$$\Delta T = \frac{W}{C_p} \quad (2.5)$$

όπου W η ειδική ενέργεια (J/kg) και C_p η ειδική θερμοχωρητικότητα (J/kg°C).

2.5.6 Χαρακτηριστικά του τροφίμου

Η αποτελεσματικότητα μιας επεξεργασίας με ΠΗΠ στα τρόφιμα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των χαρακτηριστικών του ίδιου του τροφίμου. Για παράδειγμα, το μέγεθος των κυττάρων είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει την αποτελεσματικότητα. Τα μεγαλύτερα φυτικά κύτταρα μπορούν να διαρρηχθούν πιο εύκολα απ' ό,τι οι μικρότεροι μικροοργανισμοί και τα ένζυμα, τα οποία απαιτούν πιο έντονες συνθήκες επεξεργασίας. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας είναι η αγωγιμότητα του τροφίμου, η οποία ποικίλλει ανάλογα με τη σύνθεσή του, συμπεριλαμβανομένων του pH, των ιόντων και των διαλυτών ουσιών. Η αγωγιμότητα επηρεάζει τις ιδιότητες του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται μέσα στον θάλαμο επεξεργασίας και ως εκ τούτου επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας στη μήτρα των τροφίμων. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι η αγωγιμότητα του τροφικού μέσου μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την αποτελεσματικότητα των ΠΗΠ (Jeyamkondan et al., 1999; Toerfl et al., 2014).

2.5.7 Χαρακτηριστικά του μέσου επεξεργασίας

Τα υγρά μέσα που χρησιμοποιούνται έχουν διάφορα χαρακτηριστικά, ικανά να επηρεάσουν τη διαδικασία επεξεργασίας, όπως η αγωγιμότητα, η αντίσταση, η ενεργότητα του νερού, η ιοντική ισχύς, το pH, το ιζώδες και οι διηλεκτρικές ιδιότητες.

Η αγωγιμότητα είναι ένας κρίσιμος παράγοντας για τη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου εντός του θαλάμου επεξεργασίας. Η υψηλότερη αγωγιμότητα οδηγεί σε χαμηλότερη αντίσταση, η οποία με τη σειρά της έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου χαμηλότερης έντασης μέσα στον θάλαμο όταν εφαρμόζεται εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο υψηλής έντασης. Η κατανάλωση ενέργειας και η αύξηση της

θερμοκρασίας μπορούν επίσης να επηρεαστούν από την αγωγιμότητα του μέσου λόγω της ηλεκτρικής αντίστασης.

Για ηλεκτρόδια παράλληλων πλακών ισχύει:

$$R = \frac{1}{\sigma} \times \frac{d}{A} \quad (2.6)$$

Όπου R η ηλεκτρική αντίσταση (Ω), σ η ειδική Αγωγιμότητα (S/m), d η απόσταση των ηλεκτροδίων (m) και A η επιφάνεια των ηλεκτροδίων (m^2)

Η ενεργότητα του νερού μπορεί επίσης να παίξει ρόλο στην αποτελεσματικότητα. Χαμηλή ενεργότητα του νερού μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της αποτελεσματικότητας της διεργασίας λόγω της μειωμένης κινητικότητας των ιόντων στο μέσο.

Το pH του διαλύματος έχει και αυτό τη δική του επιρροή στην αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας. Σε χαμηλές τιμές pH, οι κυτταρικές μεμβράνες είναι πιο ευάλωτες στην ηλεκτροδιάτρηση, λόγω πρωτονίωσης της επιφάνειάς τους, γεγονός που αυξάνει τη διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης. Επίσης έχει βρεθεί ότι ο ρυθμός απενεργοποίησης των βακτηρίων μειώνεται σε διαλύματα υψηλότερης ιοντικής ισχύος.

Το ιξώδες του μέσου επηρεάζει την κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου μέσα στο προϊόν και καθορίζει τον χρόνο που απαιτείται για να ανταποκριθούν τα κύτταρα στο εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Τα μέσα υψηλότερου ιξώδους ενδέχεται να απαιτούν υψηλότερες εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου ή μεγαλύτερους χρόνους επεξεργασίας για να επιτευχθεί το επιθυμητό επίπεδο ηλεκτροδιάτρησης.

Εκτός από την ηλεκτρική αγωγιμότητα, η διηλεκτρική αντοχή του τροφίμου έχει σημαντική επίδραση στην εφαρμογή των ΠΗΠ, καθώς η ηλεκτρική εκκένωση πρέπει να αποφευχθεί. Στην περίπτωση των αφρωδών υγρών, ενδέχεται να υπάρχουν φυσαλίδες αέρα και να μην μπορούν να αντέξουν υψηλές τιμές ηλεκτρικού πεδίου. Οι φυσαλίδες αέρα μπορούν να απελευθερωθούν λόγω αύξησης της θερμοκρασίας ή ηλεκτροχημικών αντιδράσεων. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να αφαιρείται ο αέρας από το προϊόν, ιδιαίτερα σε περίπτωση μικροβιακής αδρανοποίησης, όπου η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου κυμαίνεται από 30 έως 50 kV/cm. Η παρουσία μικροοργανισμών ή/και σωματιδίων με διαφορετικές διηλεκτρικές ιδιότητες, όπως σφαιρίδια λίπους, μπορεί επίσης να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας. Επομένως, η σύνθεση του προϊόντος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την επιλογή των παραμέτρων επεξεργασίας. Στερεά τρόφιμα όπως φυτικά ή ζωικά υλικά ή μαρμελάδες φρούτων μπορεί να εγκλωβίσουν τον αέρα και να προκαλέσουν ηλεκτρικές εκκενώσεις, καθιστώντας απαραίτητη την απομάκρυνση του παγιδευμένου

αέρα. Τα προϊόντα αφρισμού μπορεί να μην είναι καθόλου κατάλληλα για επεξεργασία με ΠΗΠ (Toerfl et al., 2014).

2.5.8 Θερμοκρασία Διεργασίας

Η θερμοκρασία της διεργασίας είναι ένας κρίσιμος παράγοντας που επηρεάζει τη ρευστότητα και τη διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών. Όσο πιο έντονες οι συνθήκες επεξεργασίας, όπως η αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου και του χρόνου επεξεργασίας, υπάρχει αντίστοιχη αύξηση της θερμοκρασίας του μέσου. Μελέτες έχουν δείξει ότι η αποτελεσματικότητα των ΠΗΠ στην απενεργοποίηση μικροοργανισμών είναι μεγαλύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες επεξεργασίας (Evrendilek & Zhang, 2003; Heinz et al., 2003; Li et al., 2005). Κατά συνέπεια, τα ΠΗΠ χρησιμοποιούνται συχνά ως μέθοδος παστερίωσης, όπου εφαρμόζονται μετά από μια προθέρμανση του τροφίμου, για να αυξήσουν περαιτέρω τη θερμοκρασία, οδηγώντας σε μικροβιακή αδρανοποίηση.

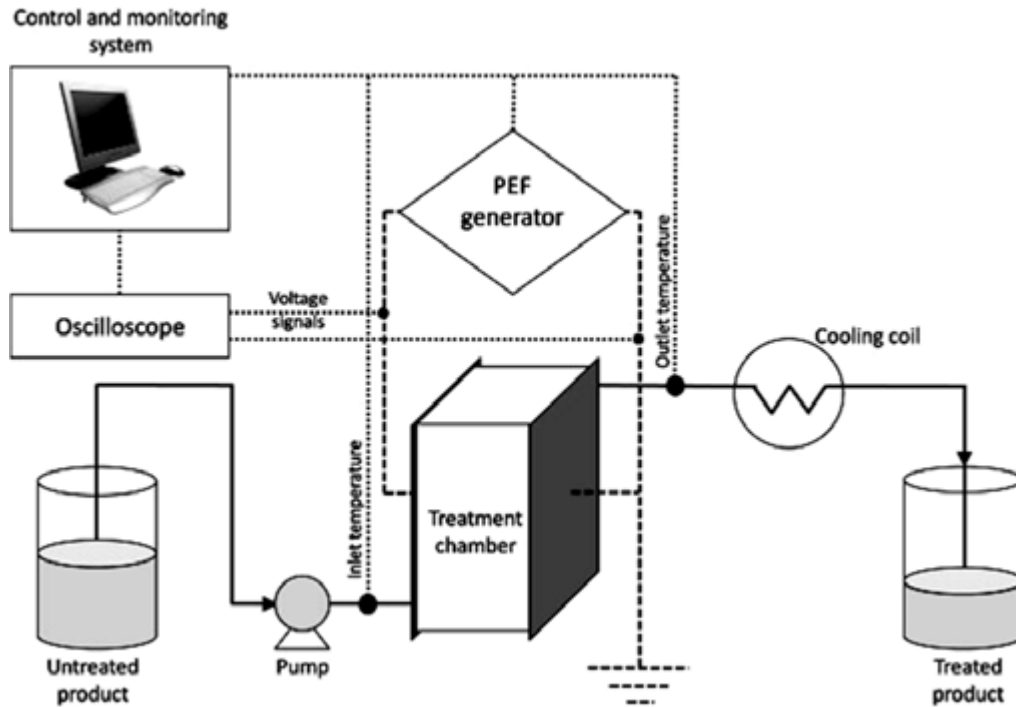
Ωστόσο, η μη θερμική φύση των ΠΗΠ είναι ένα από τα βασικά πλεονεκτήματά της μεθόδου, καθώς επιτρέπει τη χρήση ήπιων θερμοκρασιών που διατηρούν την ποιότητα και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου. Επομένως, η ψύξη είναι απαραίτητη για τη διατήρηση των τροφίμων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές που δημιουργούνται κατά τη θερμική παστερίωση (Toerfl et al., 2005; FDA, 2015) και για την αποφυγή δυσμενών επιπτώσεων στα τρόφιμα.

2.6 Εξοπλισμός τεχνολογίας ΠΗΠ

Ένα τυπικό σύστημα επεξεργασίας με ΠΗΠ αποτελείται από πολλά βασικά στοιχεία. Αυτά περιλαμβάνουν μια γεννήτρια παλμών υψηλής τάσης, έναν πυκνωτή αποθήκευσης ενέργειας ή μια συστοιχία πυκνωτών, έναν θάλαμο επεξεργασίας, έναν διακόπτη ηλεκτρικής εκκένωσης και ένα σύστημα ελέγχου διαδικασίας. Η γεννήτρια παλμών υψηλής τάσης χρησιμοποιεί έναν φορτιστή για να μετατρέψει το εναλλασσόμενο ρεύμα σε συνεχές ρεύμα, το οποίο στη συνέχεια φορτίζει τον πυκνωτή αποθήκευσης ενέργειας. Ο πυκνωτής αποφορτίζεται γρήγορα για να παράγει ένα έντονο ηλεκτρικό πεδίο στον θάλαμο επεξεργασίας. Ο διακόπτης ηλεκτρικής εκκένωσης χρησιμοποιείται για την άμεση ενεργοποίηση και απενεργοποίηση του κυκλώματος υψηλής τάσης, σε λίγα μικροδευτερόλεπτα.

Εκτός από αυτά τα κύρια εξαρτήματα, ενδέχεται να απαιτούνται ορισμένα συμπληρωματικά εξαρτήματα για τη διασφάλιση της αποτελεσματικής λειτουργίας του συστήματος. Για παράδειγμα, ένα σύστημα ψύξης μπορεί να είναι απαραίτητο για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του θαλάμου επεξεργασίας, ιδιαίτερα εάν η επεξεργασία παράγει υπερβολική θερμότητα (Mohamed et al, 2012). Μπορεί επίσης να χρειαστεί

μα αντλία εάν η διαδικασία απαιτεί συνεχή ροή του μέσου επεξεργασίας μέσω του θαλάμου.



Σχήμα 2.4: Διάγραμμα ροής τυπικού συστήματος ΠΗΠ συνεχούς λειτουργίας

2.6.1 Θάλαμος Επεξεργασίας

Ο θάλαμος επεξεργασίας είναι ένα κρίσιμο στοιχείο του συστήματος, καθώς καθορίζει την ομοιομορφία της επεξεργασίας. Η κύρια λειτουργία του θαλάμου επεξεργασίας είναι να περιέχει το προϊόν κατά την εφαρμογή των παλμών. Ο σχεδιασμός του θαλάμου επεξεργασίας είναι ζωτικής σημασίας για την επίτευξη ομοιόμορφης επεξεργασίας.

Οι θάλαμοι επεξεργασίας αποτελούνται συνήθως από δύο ηλεκτρόδια, το ένα υψηλής τάσης και το άλλο γειωμένο. Τα ηλεκτρόδια διαχωρίζονται από ένα μονωτικό υλικό, συνήθως κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα, τιτάνιο ή γραφίτη. Για να ελαχιστοποιηθεί η εναπόθεση υλικών και μικρομορίων από τα ηλεκτρόδια στο τρόφιμο, συνιστάται η επικάλυψη του υλικού του ηλεκτροδίου με κεραμικά ή άλλα προστατευτικά υλικά (Pizzichemi, 2009).

Τα πιο κοινά σχήματα ηλεκτροδίων είναι παράλληλες πλάκες, ομοαξονικοί και συν-γραμμικοί κύλινδροι (Toerfl et al, 2005). Οι παράλληλες πλάκες είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες, καθώς παράγουν ένα ομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των

πλακών. Οι θάλαμοι επεξεργασίας μπορούν να ταξινομηθούν είτε ως συνεχούς είτε ως διαλείποντος έργου.

2.6.1.1 Θάλαμος επεξεργασίας συνεχούς έργου

Οι θάλαμοι συνεχούς επεξεργασίας είναι κατάλληλοι για την επεξεργασία υγρών τροφίμων και μπορούν εύκολα να ενσωματωθούν σε βιομηχανικές διεργασίες. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σχεδιασμό του θαλάμου επεξεργασίας. Για υγρά προϊόντα όπως χυμοί φρούτων, γάλα και πολτός φρούτων, η επεξεργασία με ΠΗΠ μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ένα σωληνωτό θάλαμο επεξεργασίας που αποτελείται από κυλινδρικά ηλεκτρόδια. Ολόκληρα φρούτα ή κομμάτια από αυτά μπορούν επίσης να βυθιστούν σε ένα σωλήνα νερού και να υποβληθούν σε επεξεργασία με ΠΗΠ συνεχούς ροής. Ωστόσο, για να επιτευχθούν οι υψηλοί ρυθμοί ροής που απαιτούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές, οι παλμοί πρέπει να εφαρμόζονται με υψηλό ρυθμό επανάληψης, γεγονός που θα έχει ως αποτέλεσμα την ταχεία αύξηση της θερμοκρασίας στο προϊόν. Επομένως, η διατήρηση μιας σταθερής θερμοκρασίας μπορεί να απαιτεί σημαντικές προσπάθειες ψύξης ή ενδιάμεση ψύξη μεταξύ πολλαπλών ζωνών επεξεργασίας (Toerfl, 2014).

Οι πρώτες μεγάλης κλίμακας βιομηχανικές εφαρμογές συνεχούς ροής πραγματοποιήθηκαν για την αποσύνθεση φυτικών πρώτων υλών, όπως τα ζαχαρότευτλα (Jäger, 2012). Το σύστημα σχεδιάστηκε με κυλινδρικό θάλαμο επεξεργασίας εξοπλισμένο με ομοαξονική διαμόρφωση ηλεκτροδίων, επιτρέποντας υψηλή απόδοση και χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Εκτός από τα κυλινδρικά ηλεκτρόδια, άλλες γεωμετρικές μορφές όπως ηλεκτρόδια ελικοειδούς ή σπειροειδούς σχήματος έχουν χρησιμοποιηθεί σε συστήματα ΠΗΠ συνεχούς ροής για τη βελτίωση της ομοιογένειας του ηλεκτρικού πεδίου και την αύξηση της απόδοσης της διεργασίας.

2.6.1.2 Θάλαμος επεξεργασίας διαλείποντος έργου

Η χρήση θαλάμων διαλείποντος έργου παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα σε εργαστηριακές συνθήκες, ιδιαίτερα κατά την επεξεργασία στερεών και ημιστερεών τροφίμων. Ο θάλαμος επεξεργασίας είναι συνήθως μια αποσπώμενη μονάδα που εφαρμόζει σε ένα πλαίσιο που περιέχει τα ηλεκτρόδια. Απαιτούν μικρούς όγκους επεξεργασίας και επιτρέπουν τον εύκολο έλεγχο της θερμοκρασίας μέσω ψύξης ηλεκτροδίων και χαμηλών ρυθμών επανάληψης. Επιπλέον, παρέχουν μεγαλύτερο έλεγχο στις παραμέτρους επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένης της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, του αριθμού των παλμών, του χρόνου επεξεργασίας και της ειδικής ενέργειας. Το μέγεθος του θαλάμου διαλείποντος έργου μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με το μέγεθος του τροφίμου και την επιθυμητή ένταση ηλεκτρικού πεδίου, με τις πλάκες που περιέχουν παράλληλα ηλεκτρόδια και ένα μικρό διάκενο να είναι η πιο

πρακτική επιλογή για την επίτευξη ομοιόμορφου ηλεκτρικού πεδίου (De Vito, 2006, Toerfl et al. , 2005, Sun, 2014).

2.7 Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία για την ενίσχυση φαινομένων μεταφοράς μάζας

Τα ΠΗΠ είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία για τη βελτίωση των διεργασιών μεταφοράς μάζας, ιδίως όταν πρόκειται για φυτικά υλικά, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη απόδοση και μειωμένο χρόνο επεξεργασίας, ενώ είναι φιλική προς το περιβάλλον και ήπια. Τα ΠΗΠ λειτουργούν εφαρμόζοντας ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο στους φυτικούς ιστούς, το οποίο δημιουργεί ένα δίπολο-πυκνωτή και οδηγεί στη διάτρηση της κυτταρικής μεμβράνης σε αδύναμες περιοχές, με αποτέλεσμα την αυξημένη διαπερατότητα της μεμβράνης. Αυτό, με τη σειρά του, ενισχύει τις διαδικασίες μεταφοράς μάζας. Πρόσφατες μελέτες (Beebe, S.J. et al.,2004, Esser. A.T. et al.,2010) έχουν δείξει ότι τα ΠΗΠ μπορούν επίσης να προκαλέσουν ηλεκτροδιάτρηση στις μεμβράνες των οργανιδίων μέσα στο κύτταρο, όπως το κενοτόπιο και οι χρωμοπλάστες. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα ηλεκτρικά πεδία χαμηλής έντασης (συνήθως <1 kV/cm) μπορεί να μην είναι αποτελεσματικά στην αλλαγή των φαινομένων μεταφοράς μάζας, ειδικά όταν στοχεύουν μικρά οργανίδια για εκχύλιση ενδοκυτταρικών συστατικών όπως φαινολικές ενώσεις, πρωτεΐνες, καροτενοειδή, και χρωστικές. Επομένως, οι κρίσιμες τιμές ηλεκτρικού πεδίου πρέπει να ελέγχονται προσεκτικά και να βελτιστοποιούνται για να επιτευχθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα.

2.7.1 Ξήρανση

Η ξήρανση είναι μια από τις αρχαιότερες μεθόδους συντήρησης των τροφίμων. Η διεργασία της ξήρανσης βασίζεται στην απομάκρυνση του νερού με εξάτμιση και τη μείωση της ενεργότητας νερού του υλικού, με σκοπό να αναστείλει μικροβιακή δραστηριότητα ή να επιβραδύνει τις ενζυμικές και άλλες χημικές αντιδράσεις. Επίσης, μειώνει την συνολική μάζα και τον όγκο των αποξηραμένων τελικών προϊόντων. Παρουσιάζει σημαντικό όφελος όσον αφορά στη δυνατότητα της αξιοποίησης του πλεονάσματος καλλιεργειών, ιδίως αν ληφθεί υπόψη η οικονομική δυσχέρεια των αναπτυσσόμενων χωρών. Σήμερα, τα αποξηραμένα τρόφιμα χρησιμοποιούνται ως συστατικά άλλων τροφίμων, τα οποία είναι έτοιμο προς μαγείρεμα ή έτοιμα προς κατανάλωση (τριτογενή επεξεργασμένα τρόφιμα). Υπάρχει αυξανόμενη καταναλωτική ζήτηση για αποξηραμένα προϊόντα διατροφής με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά ποιότητας και υψηλή θρεπτική αξία.

Οι παραγωγοί τροφίμων, επομένως, αναζητούν τρόπους για να μειώσουν το κόστος παραγωγής και να συμβάλλουν στην προστασία του περιβάλλοντος. Η διαδικασία ξήρανσης μπορεί να διαιρεθεί σε τρία βήματα: 1) την επεξεργασία πριν την ξήρανση, 2)

την αφυδάτωση και 3) τη διαχείριση του προϊόντος μετά την ξήρανση (π.χ. συσκευασία) (Lewicki, 2006). Κάθε ένα από αυτά τα βήματα έχει αντίκτυπο στην ποιότητα του τελικού προϊόντος, και έτσι είναι δύσκολο να διακριθεί το καθοριστικό.

Στην ξήρανση με θερμό αέρα η μεταφορά της υγρασίας πραγματοποιείται σε δύο διαδοχικά στάδια: 1) από το εσωτερικό του ιστού στην επιφάνεια (εσωτερική μεταφορά υγρασίας) και 2) από την επιφάνεια στον κύριο αέριο χώρο (επιφανειακή μεταφορά υγρασίας). Στο δεύτερο στάδιο της ξήρανσης η εσωτερική μεταφορά υγρασίας είναι μικρότερη από την επιφανειακή. Σε αυτό το στάδιο, η κυτταρική δομή και ο ιστός έχουν πολύ μεγάλη σημασία, διότι αποτελούν ένα εμπόδιο για τη διεργασία. Η μεταφορά της θερμότητας και της μάζας δεν εξαρτάται μόνο από τις παραμέτρους της διεργασίας αλλά επίσης και από τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης (Jager et al., 2014). Ως εκ τούτου, ο σκοπός της προ-κατεργασίας είναι να διαταράξει την κυτταρική δομή, ώστε να μειωθεί η αντίσταση στη διάχυση. Η τεχνολογία PEF μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια προ-κατεργασία της συμβατικής ξήρανσης, με στόχο τη μείωση ή την εξάλειψη μερικών μειονεκτημάτων των συμβατικών μεθόδων προ-επεξεργασίας, κυρίως λόγω της ικανότητάς να διαρρηγνύει τα κύτταρα των υλικών τροφίμων.

Παρακάτω ακολουθεί ένας πίνακας που συνοψίζει τις σημαντικότερες μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με την προεπεξεργασία φρούτων και λαχανικών με τη μέθοδο των ΠΗΠ αλλά και την επίδραση αυτής στην ξήρανση των συγκεκριμένων προϊόντων.

Πίνακας 2.1 Μελέτες σχετικά με την επίδραση της προεπεξεργασίας με ΠΗΠ φρούτων και λαχανικών στο ρυθμό ξήρανσής τους.

ΠΡΟΪΟΝ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Μήλο	<ul style="list-style-type: none"> •Ένταση ηλεκτρικού πεδίου E = 5-10 kV/cm •10-50 παλμοί •ταχύτητα αέρα 2 m/s 	Μείωση του χρόνου ξήρανσης έως και 12% , όταν εφαρμόστηκαν 10 kV/cm και 50 παλμοί	Wiktor, Iwaniuk, Śledź & Nowacka, 2013

Μήλο	Μελέτη επίδρασης της επαγόμενης από ΠΗΠ ηλεκτροδιάτρησης στις μηχανικές και δομικές ιδιότητες του ιστού μήλου	<ul style="list-style-type: none"> • Η επεξεργασία με ΠΗΠ μείωσε την συρρίκνωση όγκου και αύξησε το πορώδες του ιστού μήλου ξηραμένου με αέρα. • Το συνολικό μέσο μέγεθος των επαγόμενων με ΠΗΠ πόρων ήταν 5,86 μm, μικρότερο από το 7,81 μm των μη επεξεργασμένων δειγμάτων. 	MI Bazhal, Ngadi, & Raghavan, 2003
Πατάτα	Θερμοκρασίες ξήρανσης 30-70° C	<ul style="list-style-type: none"> • Ο συντελεστής διάχυσης (D_{eff}) είναι συνάρτηση του δείκτη κυτταρικής διάρρηξης Z. • Η θερμική προεπεξεργασία στους 50°C και η προεπεξεργασία ΠΗΠ αυξάνουν τον συντελεστή διάχυσης υγρασίας D_{eff} 	Lebovka, Shynkaryk, & Vorobiev, 2007b
Καρότο	<ul style="list-style-type: none"> • Ένταση ηλεκτρικού πεδίου 1 kV/cm ή 1,5 kV/cm • ζεμάτισμα (100 °C, 3min) • Θερμοκρασία ξήρανσης 70°C 	<ul style="list-style-type: none"> • Ποσοστό επανυδάτωσης προεπεξεργασμένων με ΠΗΠ καρότων χαμηλότερο από εκείνο των ζεματισμένων καρότων • Η προεπεξεργασία με ΠΗΠ μείωσε την δραστηρότητα της υπεροξειδάσης κατά 30-50%, ενώ το ζεμάτισμα αδρανοποίησε εντελώς το ένζυμο (>95%). • Τα ΠΗΠ θα μπορούσαν να είναι μια αποτελεσματική προεπεξεργασία κατά την ξήρανση και επανυδάτωση των καρότων. 	Gachovska, Simpson, & Ngadi, 2009
Καρότο	<ul style="list-style-type: none"> • Ένταση ηλεκτρικού πεδίου 0.5, 1.0, 1.5 kV/cm • Χωρητικότητα 0.5 και 1 F • 10, 30, και 50 παλμοί 	<ul style="list-style-type: none"> • Οι ρυθμοί ξήρανσης επηρεάστηκαν σημαντικά ($P < 0,05$) από την κατεργασία ΠΗΠ. • Η διακύμανση σε συνεχή ξήρανση επηρεάστηκε σημαντικά από την ενέργεια ανά παλμό. 	(Gachovska, Adedeji, & Ngadi, 2008)

Παντζάρι	Θερμοκρασίες ξήρανσης 30-100° C	<ul style="list-style-type: none"> • Η προεπεξεργασία με ΠΗΠ επέτρεψε μείωση της θερμοκρασίας ξήρανσης με 20-25°C. • Η προεπεξεργασία με ΠΗΠ οδηγεί σε μεγαλύτερο βαθμό συρρίκνωσης του ιστού και επομένως σε αύξηση του χρόνου ενυδάτωσης. • Οι ιδιότητες υφής των επανυδατωμένων δειγμάτων με και χωρίς επεξεργασία ΠΗΠ φαίνεται να είναι παρόμοιες. 	Shynkaryk, Lebovka, & Vorobiev, 2008
Καρότο, μήλο, καρύδα, πιπεριά	<p>Βέλτιστες συνθήκες:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ένταση ηλεκτρικού πεδίου 1,5-3,0 kV/cm • 15-30 παλμοί 	<ul style="list-style-type: none"> • Τα ΠΗΠ οδήγησαν σε μη αναστρέψιμη ηλεκτροδιάτρηση της μεμβράνης σε φυτικά τρόφιμα. • Η χρήση ΠΗΠ ως προεπεξεργασία έχει αποδειχθεί ότι διευκολύνει την ενισχυμένη απώλεια νερού κατά τη διάρκεια της οσμωτικής αφυδάτωσης. • Τα ΠΗΠ οδήγησαν σε μείωση του χρόνου ξήρανσης μεγαλύτερη από 20%. 	(Ade-Omowaye, Angersbach, & Taiwo, 2001)
Πατάτα, μήλο	<ul style="list-style-type: none"> • Εντάσεις παλμικού ηλεκτρικού πεδίου από 0,75 έως 1,5 kW/cm. • Διάρκεια παλμού από 100 έως 300 • αριθμός παλμών μέχρι 120 	<ul style="list-style-type: none"> • Η αντοχή σε θλίψη των μήλων μειώθηκε μεταξύ 21 και 47%. • Η επεξεργασία ΠΗΠ αύξησε το πορώδες και την πυκνότητα των σωματιδίων. • Η επεξεργασία ΠΗΠ αύξησε τους ρυθμούς ξήρανσης των δειγμάτων πατάτας, των οποίων οι συντελεστές διάχυσης αυξήθηκαν έως και 40%. 	(Arevalo, Ngadi, & Bazhal, 2004)

Πατάτα, μήλο, καρότο	Ανάλυση υφής: δοκιμές αντοχής-παραμόρφωσης και δοκιμές χαλάρωσης	<ul style="list-style-type: none"> •Αποδείχθηκε ότι η ήπια θερμική κατεργασία επιτρέπει να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα επεξεργασίας ΠΗΠ. •Η συνδυασμένη εφαρμογή των ήπιων θερμικών επεξεργασιών και ΠΗΠ έχει ως αποτέλεσμα την επιπλέον μαλακτική δράση για τα καρότα, τις πατάτες και τα μήλα 	(Lebovka al., 2004) et
----------------------	--	--	------------------------

2.7.2 Εκχύλιση ενώσεων με αντιοξειδωτική δράση από παραπροϊόντα τροφίμων

Η εφαρμογή των ΠΗΠ ως μεθόδου προεπεξεργασίας για την ανάκτηση (ή παραλαβή) ενώσεων υψηλής προστιθέμενης αξίας από παραπροϊόντα τροφίμων έχει κερδίσει την προσοχή τα τελευταία χρόνια. Οι παραδοσιακές μέθοδοι εκχύλισης συχνά περιλαμβάνουν τη χρήση οργανικών διαλυτών, οι οποίοι μπορεί να είναι χρονοβόροι, αναποτελεσματικοί και επιβλαβείς για το περιβάλλον. Αντίθετα, η χρήση των ΠΗΠ ως προεπεξεργασίας μπορεί να αυξήσει την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης, να μειώσει τον χρόνο και να ελαχιστοποιήσει την ανάγκη για οργανικούς διαλύτες, καθιστώντας την μια πιο βιώσιμη και φιλική προς το περιβάλλον προσέγγιση.

Έχουν διεξαχθεί πολυάριθμες μελέτες σχετικά με τη χρήση αυτής της τεχνολογίας ως προεπεξεργασίας για την ενίσχυση της ανάκτησης διαφόρων ενώσεων υψηλής αξίας από υποπροϊόντα τροφίμων.

Πίνακας 2.2 Εκχύλιση βιοδραστικών συστατικών από τρόφιμα φυτικής προέλευσης με χρήση ΠΗΠ

ΠΡΟΪΟΝ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Φύλλα βοραγινού	Ένταση E=1,7, 2,5, 5 kV/cm Αριθμός Παλμών: 5-50 Χρόνος παλμού: 15 - 150 μs	<ul style="list-style-type: none"> • T= 40 °C -> αύξηση εκχύλισης πολυφαινολών κατά 1,3 φορές σε σχέση με τα μη επεξεργασμένα δείγματα στους 20 °C • Αύξηση εκχύλισης πολυφαινολών κατά 2,4 φορές 	Segovia et al., 2014

Φύλλα μέντας	Ένταση E=0,75-3 kV/cm Αριθμός Παλμών: 10-99 Χρόνος παλμού: 10 μs	Η εφαρμογή των ΠΗΠ με 99 παλμούς σε ένταση 3 kV/cm και ειδική ενθαλπία 4102 ± 239 J/kg οδήγησε σε πλήρη διαπερατότητα της κυτταρικής μεμβράνης των φύλλων μέντας με σκοπό την εκχύλιση πολυφαινολών	Fincan, 2015
Φύλλα Stevia (γένους rebaudiana Bertoni)	Ένταση E= 13,3 kV/cm Αριθμός Παλμών: 0-300 Χρόνος παλμού: 10 μs	Οι υπέρηχοι συνδυαζόμενοι με προκατεργασία εκχύλισης με ΠΗΠ προκαλούν αποτελεσματική κατάρρευση της κυτταρικής μεμβράνης και μετά ανάκτηση βιοδραστικών συστατικών	Barba et al., 2014
Φραγκοστάφυλο	Ένταση E= 18-24 kV/cm Αριθμός Παλμών: 300-1000 Χρόνος παλμού: 10 μs T=34-36oC	Η απόδοση σε Κουερσετίνη και ελαγικό οξύ ήταν 9 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το θερμικά επεξεργασμένο δείγμα	Bansal et al., 2014; Giacometti et al., 2018
Μαύρο φραγκοστάφυλο	Ένταση E= 1,7 kV/cm Αριθμός Παλμών: 315 T=10 & 36oC	19 % αύξηση σε πολυφαινόλες και 6% αύξηση σε ανθοκυανίνες	Zhou et al., 2015
Σαφράν	Ένταση E= 5kV/cm Αριθμός Παλμών: 100 Χρόνος παλμού: 35 μs	Βελτίωση απόδοσης σε σχέση με μη επεξεργασμένα δείγματα για κροκίνη, σαφρανάλη, πικροκροκίνη	Pourzaki, Mirzaee et al., 2012

2.8 Μειονεκτήματα και περιορισμοί

Αν και έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος όσον αφορά στην τεχνολογία PEF, υπάρχουν αρκετά σημεία που πρέπει να διερευνηθούν, προκειμένου να επιτρέψουν την εφαρμογή της διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα.

Μερικά από τα πιο σημαντικά μειονεκτήματα της τεχνολογίας PEF είναι (FDA, 2015):

1) Η περιορισμένη διαθεσιμότητα αυτών των μονάδων στο εμπόριο.

2) Η παρουσία φυσαλίδων μπορεί να οδηγήσει σε μη ομοιόμορφη επεξεργασία του δείγματος, καθώς και να προκαλέσει προβλήματα στη λειτουργία και την ασφάλεια του συστήματος. Γενικά, η μέθοδος PEF δεν είναι κατάλληλη για τα περισσότερα στερεά τρόφιμα λόγω του ότι περιέχουν φυσαλίδες αέρα όταν τοποθετούνται στο θάλαμο επεξεργασίας.

3) Η εφαρμογή της περιορίζεται σε προϊόντα διατροφής που αντέχουν στα υψηλά ηλεκτρικά πεδία. Οι διηλεκτρικές ιδιότητες ενός τροφίμου είναι στενά συνδεδεμένες με τη φυσική δομή και τη χημική σύνθεση. Τα ομοιογενή υγρά με χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ιδανικά για επεξεργασία με τη μέθοδο PEF. Τα προϊόντα διατροφής, στα οποία απουσιάζει το αλάτι, έχουν αγωγιμότητα από 0,1 έως 0,5 S/m. Τα προϊόντα με υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνουν την αντίσταση του θαλάμου και κατά συνέπεια απαιτούν περισσότερη ενέργεια για να επιτευχθεί ένα συγκεκριμένο ηλεκτρικό πεδίο.

4) Το μέγεθος των σωματιδίων των υγρών τροφίμων. Το μέγιστο μέγεθος των σωματιδίων στο υγρό πρέπει να είναι μικρότερο από το διάκενο στην περιοχή επεξεργασίας στο θάλαμο προκειμένου να διατηρηθεί η σωστή λειτουργία της διεργασίας.

5) Δεν έχει καμία επίδραση στα σπόρια (Fellows, 2000).

3. ΥΠΕΡΗΧΟΙ

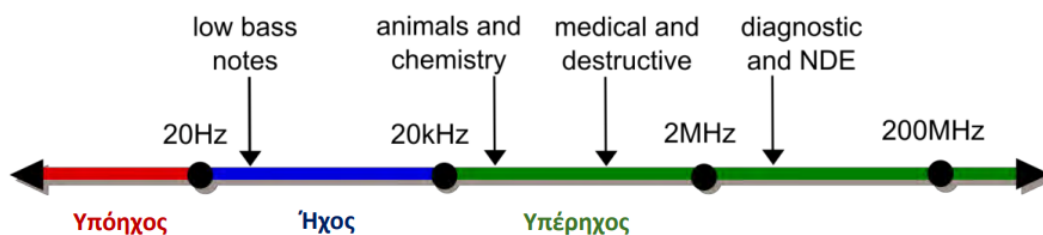
3.1 Ορισμός και δράση υπερήχων

Ο όρος «υπέρηχος» αναφέρεται σε ηχητικά κύματα με συχνότητες υψηλότερες από το όριο της ανθρώπινης ακοής, συνήθως πάνω από 16 kHz. Οι υπέρηχοι χαρακτηρίζονται από τη συχνότητα και το μήκος κύματός τους, τα οποία επηρεάζουν την ταχύτητα διάδοσης του κύματος μέσα σε ένα μέσο. Τα κύματα αυτά, των υπερήχων, είναι μηχανικής φύσης και απαιτούν ένα ελαστικό μέσο για να διαδοθούν. Το πλάτος ή η ένταση των κυμάτων είναι επίσης σημαντική παράμετρος και χρησιμοποιείται για την ταξινόμηση των βιομηχανικών εφαρμογών Όπως περιγράφεται από τους Mason και Cordemans (1996), οι κατηγορίες στις οποίες χωρίζονται οι υπέρηχοι, είναι :

α) Υπερηχογράφημα υψηλής συχνότητας ή διαγνωστικό: Αυτός ο τύπος υπερήχων έχει συχνότητες που κυμαίνονται από 2 έως 10 MHz. Χρησιμοποιείται συνήθως στην ιατρική απεικόνιση για διαγνωστικούς σκοπούς.

β) Υπερηχογράφημα χαμηλής συχνότητας ή συμβατικής ισχύος: Αυτοί οι υπέρηχοι έχουν συχνότητες μεταξύ 20 και 100 kHz. Συχνά χρησιμοποιούνται σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές για την ισχύ και τα μηχανικά τους αποτελέσματα.

γ) Υπερηχογράφημα μέσης συχνότητας ή «χημικών φαινομένων»: Οι υπέρηχοι αυτής της κατηγορίας έχουν συχνότητες που κυμαίνονται από 300 έως 1000 kHz. Χρησιμοποιούνται κυρίως για την ικανότητά τους να προκαλούν χημικές επιδράσεις και να προάγουν συγκεκριμένες αντιδράσεις.



Σχήμα 3.1: Ηχητικό Φάσμα (πηγή: *Penteado, Filipe, et al. 2018*)

3.1.1 Φαινόμενο της Σπηλαίωσης

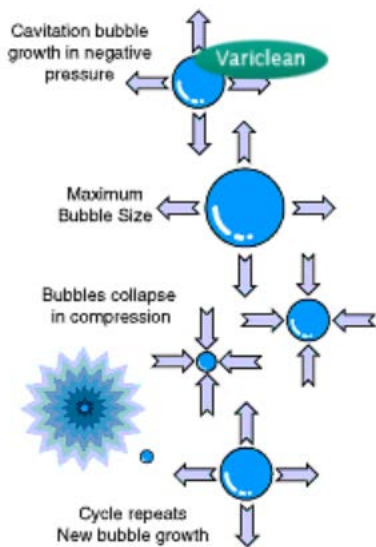
Όταν ένα ρευστό υποβάλλεται σε ένα ακουστικό πεδίο, τα κύματα πίεσης που δημιουργούνται από τις ακουστικές δονήσεις προκαλούν μια ακουστική πίεση που ποικίλλει ανάλογα με τη συχνότητα (Mason, 1990). Αυτή η διακύμανση της πίεσης οδηγεί σε εναλλασσόμενους κύκλους συμπίεσης και διαστολής, με αποτέλεσμα την καταπόνηση εντός του ρευστού (Mason, 1990). Εάν η εφαρμοζόμενη πίεση κατά τη διάρκεια του κύκλου διαστολής του ακουστικού κύματος ισούται με την αρνητική πίεση που αναπτύσσεται, προκαλώντας την απόσταση μεταξύ των μορίων του υγρού να υπερβεί μια κρίσιμη μοριακή απόσταση, το υγρό βιώνει ένα "σπάσιμο", σχηματίζοντας κοιλότητες γνωστές ως μικροφουσαλίδες γεμάτες με ατμό και αέρια (Mason, 1990· Dahlem et al., 1998).

Αυτό το φαινόμενο, που ονομάζεται ακουστική σπηλαίωση, εμφανίζεται σε τρία στάδια: δημιουργία του πυρήνα της φουσαλίδας (πυρήνωση), ανάπτυξη και διαστολή φουσαλίδων και εκρηκτική κατάρρευση (Suslick, 1990). Στο στάδιο της πυρήνωσης, οι μικροφουσαλίδες σχηματίζονται ως πυρήνες σπηλαίωσης μέσα σε μικροκοιλότητες αιωρούμενων σωματιδίων, όπου το ηχητικό κύμα είναι πιο αραιό, λόγω της αρνητικής πίεσης που δημιουργείται σε αυτό το σημείο (Suslick, 1990; Reisse, 1995). Στο δεύτερο στάδιο, οι φουσαλίδες μεγαλώνουν ανάλογα με την ένταση του υπερήχου που εφαρμόζεται. Ο υπέρηχος υψηλής συχνότητας διευκολύνει την ταχεία ανάπτυξη μικρών φουσαλίδων, ενώ οι χαμηλότερες εντάσεις έχουν ως αποτέλεσμα πιο αργή ανάπτυξη που απαιτούν περισσότερους ακουστικούς κύκλους πριν σκάσουν (Suslick, 1990).

Το τρίτο στάδιο εμφανίζεται όταν η ένταση του υπερήχου υπερβαίνει ένα όριο, συνήθως μερικά W/cm^2 για συνηθισμένα υγρά που εκτίθενται σε συχνότητα 20 kHz. Σε αυτό το σημείο, οι μικροφουσαλίδες μεγαλώνουν τόσο πολύ που δεν μπορούν πλέον να απορροφήσουν ενέργεια από τον υπέρηχο, οδηγώντας σε μια βίαιη κατάρρευση γνωστή ως «καταστροφική κατάρρευση» (Mason, 1990; Dahlem et al., 1998; Reisse, 1995; Suslick et al., 1990).

Κατά το στάδιο της κατάρρευσης, η θερμοκρασία και η πίεση μέσα στη φουσαλίδα γίνονται εξαιρετικά υψηλές, προκαλώντας μοριακή αποσύνθεση των αερίων μέσα στη φουσαλίδα. Αυτό το φαινόμενο είναι χαρακτηριστικό της ομοιογενούς χημείας υπερήχων (Dahlem et al., 1998; Hung and Hoffman, 1998; Crum, 1994). Επιπλέον, λίγο πριν από την κατάρρευση, εμφανίζεται μια λάμψη φωτός που ονομάζεται υπερηχοφωταύγεια (sonoluminescence), εκπέμποντας μια κορυφή στα 310 nm και μια ευρεία κορυφή σε όλο το ορατό φάσμα (Crum, 1994· Verrall et al., 1988).

Η χημεία των υπερήχων βρίσκεται ανάμεσα σε φαινόμενα «υψηλής ενέργειας» και σε «μοριακά» φαινόμενα (Reisse, 1995). Έχουν προταθεί αρκετές θεωρίες για να εξηγήσουν τις φυσικές πτυχές του σταδίου κατάρρευσης (Dahlem et al., 1998; Lepoint and F. Mullie, 1994; Rayleigh, 1917; Noltingk and Neppiras, 1950). Η θερμοκρασία και η πίεση που επιτυγχάνονται στη μικροφουσαλίδα λίγο πριν από την κατάρρευση μπορεί να φτάσουν τιμές έως και 4200-5000 K και 200-500 atm, αντίστοιχα (Dahlem et al., 1998; Suslick, 1990). Αυτές οι ακραίες συνθήκες επικρατούν για πολύ μικρή διάρκεια (<10 μs), με αποτέλεσμα ταχείς ρυθμούς ψύξης και θέρμανσης της τάξης των 10^{10} K/s στη γύρω περιοχή (Mason and Cordemans, 1996, Suslick, 1990, Crum, 1994). Επίσης, αυτές οι τοπικές αυξήσεις της θερμοκρασίας και της πίεσης, μπορεί να οδηγήσουν σε χημικές αντιδράσεις και στην παραγωγή ελευθέρων ριζών. Για παράδειγμα, αν το χρησιμοποιούμενο μέσο είναι το νερό, δημιουργούνται ρίζες υδρογόνου και υδροξυλίου. Αύξηση της συχνότητας των υπερήχων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των σπηλαιωμένων φουσαλίδων. Στα 20 KHz οι σπηλαιωμένες φουσαλίδες είναι παροδικές, ενώ όσο αυξάνεται η συχνότητα οι φουσαλίδες γίνονται όλο και πιο σταθερές. Η συγκεκριμένη συχνότητα έχει αποδειχθεί ότι είναι ιδανική για την επεξεργασία τροφίμων, εφόσον το ποσό των ριζών που παράγεται είναι το λιγότερο δυνατό, σε σύγκριση με άλλες συχνότητες (Muthurandian, 2008) (Torley, 2007).



Σχήμα 3.2: Σπηλαιώση

3.2 Εκχύλιση με Υπερήχους

Η χρήση της τεχνολογίας υπερήχων έχει επιφέρει σημαντική πρόοδο σε διάφορες εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων. Η εφαρμογή της επιτρέπει την ολοκλήρωση των διεργασιών σε λίγα δευτερόλεπτα ή λεπτά, προσφέροντας εξαιρετική επαναληψιμότητα.

Οι μέθοδοι εκχύλισης με τη βοήθεια υπερήχων συμβάλλουν στην παραγωγή προϊόντων διατροφής υψηλότερης ποιότητας. Η ελεγχόμενη εφαρμογή υπερήχων έχει ως αποτέλεσμα ενισχυμένη καθαρότητα και επιλεκτικότητα των επιθυμητών συστατικών, ελαχιστοποιώντας τα ανεπιθύμητα υποπροϊόντα ή τους ρύπους. Αυτή η ακρίβεια επιτρέπει τη βελτιστοποίηση των χαρακτηριστικών του προϊόντος, όπως η γεύση, η υφή και το θρεπτικό περιεχόμενο, οδηγώντας σε ανώτερα τελικά προϊόντα που ανταποκρίνονται στις προσδοκίες των καταναλωτών.

Επιπλέον, η χρήση της τεχνολογίας υπερήχων ευθυγραμμίζεται με φιλικές προς το περιβάλλον πρακτικές. Αυτή η προσέγγιση απαιτεί ελάχιστη ενέργεια και χρόνο, καθιστώντας την ενεργειακά αποδοτική και βιώσιμη εναλλακτική λύση σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους. Με τη μείωση της κατανάλωσης πόρων, οι υποβοηθούμενες με υπερήχους διαδικασίες συμβάλλουν σε μια πιο φιλική προς το περιβάλλον βιομηχανία τροφίμων, προάγοντας τη βιωσιμότητα και μειώνοντας τις συνολικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

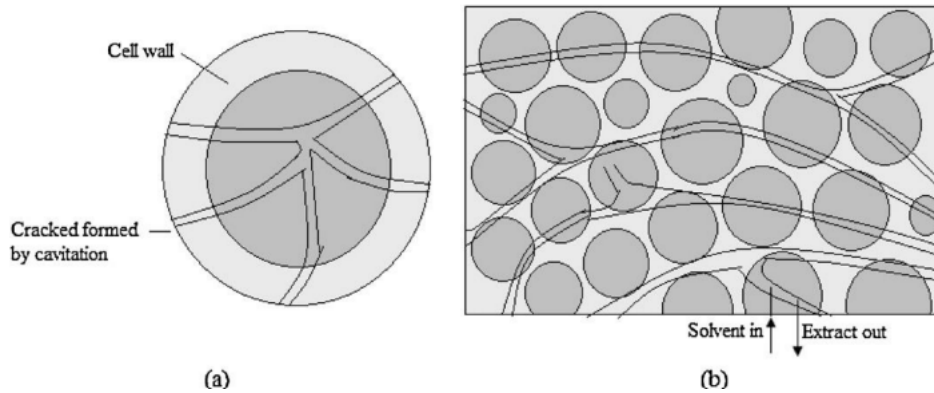
3.2.1 Μηχανισμός εκχύλισης με υπερήχους

Η έκρηξη των φυσαλίδων σπηλαιώσης προκαλεί μακρο-στροβιλισμό, συγκρούσεις σωματιδίων υψηλής ταχύτητας και διάρρηξη των μικροπορωδών σωματιδίων βιομάζας. Αυτά τα φαινόμενα οδηγούν σε ενισχυμένο σχηματισμό δινών και ταχύτερη εσωτερική διάχυση. Καθώς οι φυσαλίδες έχουν περιορισμένο χώρο για να διαστέλλονται, τείνουν να διασπώνται ασύμμετρα μέσα στο δοχείο, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ρευμάτων μικροροής του διαλύτη, που συνοδεύονται από έντονους στροβιλισμούς. Οι μικροροές αυτές, ασκούν πίεση στις επιφανειακές κοιλότητες του προϊόντος, οδηγώντας σε αποφλοίωση της επιφάνειας, διάβρωση και κατακερματισμό σωματιδίων.

Τα υπερηχητικά κύματα παίζουν επίσης ρόλο στη διευκόλυνση της ενυδάτωσης και της διόγκωσης της μήτρας, η οποία αναφέρεται στα μόρια του υλικού «στόχου» που πρόκειται να εξαχθεί. Αυτή η διαδικασία διευρύνει τους πόρους, προκαλεί μικρορωγμές και δημιουργεί κανάλια μέσα στη μήτρα. Κατά συνέπεια, περισσότερος διαλύτης μπορεί να διεισδύσει στη μήτρα μόλις διαρρηχθεί το κυτταρικό της τοίχωμα. Αυτός ο μηχανισμός οδηγεί σε μείωση του μεγέθους των σωματιδίων της μήτρας και πυροδοτεί μηχανικά φαινόμενα που ενισχύουν περαιτέρω τη διείσδυση και τη διάχυση

μεγαλύτερων ποσοτήτων διαλύτη στη μήτρα. Κατά συνέπεια, υπάρχει αυξημένη επιφάνεια επαφής μεταξύ της υγρής και της στερεάς φάσης, με αποτέλεσμα μεγαλύτερη εξαγωγή συστατικών από τη μήτρα (Tiwari, 2015; Roselló-Soto et al., 2015).

Αυτή η διαδικασία εισαγωγής διαλύτη και εκχύλισης των εκχυλίσμων συστατικών συνεχίζεται μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία, εξασφαλίζοντας μέγιστη απόδοση εκχύλισης.



Σχήμα 3.3: Μηχανισμός της διάρρηξης του κυτταρικού τοιχώματος (a) σπάσιμο του κυτταρικού τοιχώματος λόγω σπηλαίωσης (b) διάχυση του διαλύτη στην κυτταρική δομή

3.2.2 Σημαντικές παράμετροι εκχύλισης με Υπερήχους

Η εξαγωγή με τη βοήθεια υπερήχων (HAE) προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές τεχνικές, οδηγώντας σε βελτιωμένες διαδικασίες εξαγωγής. Αυτά τα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν σημαντικές μειώσεις στον χρόνο εκχύλισης, την κατανάλωση ενέργειας και τη χρήση διαλυτών. Η εφαρμογή των υπερήχων, επιτρέπει την αποτελεσματική ανάμιξη, ταχύτερη μεταφορά ενέργειας, χαμηλότερες θερμοκρασίες εκχύλισης, επιλεκτική εκχύλιση, μικρότερα μεγέθη εξοπλισμού και ταχεία απόκριση ελέγχου της διαδικασίας (Pingret et al., 2013; Azmir et al., 2013; Takeuchi et al., 2009 Mason et al., 2005).

Η βελτιστοποίηση διαφόρων παραμέτρων είναι απαραίτητη για αποτελεσματικά HAE. Αυτές οι παράμετροι σχετίζονται με τον ίδιο τον εξοπλισμό υπερήχων, όπως η συχνότητα, το μήκος και το πλάτος κύματος και η ένταση. Επιπλέον, παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η πίεση, ο χρόνος επεξεργασίας, η περιεκτικότητα σε νερό του διαλύτη και της πρώτης ύλης και το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζουν σημαντικά τη διαδικασία εκχύλισης και πρέπει να εξεταστούν προσεκτικά. Η διεξοδική μελέτη των παραμέτρων αυτών, έχει μεγάλη σημασία για την επίτευξη της υψηλότερης απόδοσης εκχύλισης.

Αναφορικά με τις φυσικές παραμέτρους:

- Η συχνότητα (f) μετριέται σε Hertz (Hz) και αντιπροσωπεύει τον αριθμό των κύκλων ανά δευτερόλεπτο.
- Η περίοδος (P) είναι η διάρκεια ενός κύκλου (1/f).
- Το μήκος κύματος (λ) αναφέρεται στην απόσταση που διανύει ένας πλήρης κύκλος και καθορίζεται από την πηγή υπερήχων και το μέσο μέσω του οποίου διαδίδεται.
- Το πλάτος (A) μετρά το ύψος του κύματος, με μονάδα μέτρησης το 1 ντεσιμπέλ (1 dB) ή το ένα πασκάλ (1 Pa). Το πλάτος παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό φυσαλίδων σπηλαιώσης.
- Η ισχύς των υπερήχων μπορεί να εκτιμηθεί με άμεσες ή έμμεσες μετρήσεις της εφαρμοζόμενης ενέργειας. Οι συνήθεις φυσικές μέθοδοι μέτρησης περιλαμβάνουν την οπτική μικροσκοπία για την παρατήρηση της ακουστικής πίεσης και τη θερμοδομετρία. Οι έμμεσες χημικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τη μέτρηση του σχηματισμού ριζών υδροξυλίου (OH) μέσω ηχοφωταύγειας.

Για την επίτευξη υψηλότερης απόδοσης, η αύξηση της ισχύος των υπερήχων, η μείωση της περιεκτικότητας σε υγρασία του τροφίμου για την ενίσχυση της επαφής διαλύτη-στερεού και η βελτιστοποίηση της θερμοκρασίας για μικρότερους χρόνους εκχύλισης είναι σημαντικοί παράγοντες.

Η ένταση, η οποία εκφράζεται ως η ενέργεια που μεταδίδεται ανά δευτερόλεπτο και ανά τετραγωνικό μέτρο του μέσου, σχετίζεται στενά με το πλάτος του ηχητικού κύματος. Καθώς το πλάτος (A) αυξάνεται, η κατάρρευση της φυσαλίδας σπηλαιώσης γίνεται πιο βίαιη. Η εφαρμοζόμενη ένταση υπερήχων εκφράζεται από την εξίσωση:

$$UI = \frac{P_0}{A_b} = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)C_p m}{A_b} \quad (3.1)$$

Όπου P_0 είναι η μέση ισχύς, η οποία εκφράζεται σε συνάρτηση με dT/dt που είναι η

μεταβολή της θερμοκρασίας T με το χρόνο t ,

C_p είναι η ειδική θερμότητα του υγρού,

m είναι η υγρή μάζα που προστίθεται στο δοχείο

A_b είναι η περιοχή του πυθμένα του δοχείου αντίδρασης.

Αναφορικά με τις παραμέτρους του διαλύτη/μέσου:

Η επιλογή του διαλύτη στη διαδικασία εκχύλισης καθορίζεται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της διαλυτότητας των ουσιών-στόχων στον

διαλύτη, καθώς και από φυσικές παραμέτρους όπως το ιξώδες, η επιφανειακή πίεση και η τάση ατμών του μέσου.

Για τον αποτελεσματικό σχηματισμό φυσαλίδων σπηλαίωσης, η αρνητική πίεση που δημιουργείται κατά τη διάρκεια του κύκλου σπηλαίωσης πρέπει να υπερβαίνει τις δυνάμεις συνοχής που υπάρχουν στο μέσο. Το ιξώδες παίζει ρόλο στις μοριακές αλληλεπιδράσεις και μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το όριο της σπηλαίωσης. Μια υψηλότερη τιμή του ιξώδους, αυξάνει τις μοριακές αλληλεπιδράσεις και κατ' επέκταση το όριο για την εμφάνιση σπηλαίωσης. Από την άλλη πλευρά, η υψηλή επιφανειακή τάση μειώνει τις επιπτώσεις της σπηλαίωσης. Επομένως, για να προκληθεί σπηλαίωση, συνιστάται η χρήση υπερήχων υψηλής έντασης για τη δημιουργία των απαραίτητων μηχανικών δονήσεων.

Η θερμοκρασία παίζει επίσης καθοριστικό ρόλο στη διαδικασία εκχύλισης. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε υψηλότερη τάση ατμών, χαμηλότερο ιξώδες και επιφανειακή τάση. Αυτό επιτρέπει σε περισσότερους ατμούς διαλύτη να εισέλθουν στην κοιλότητα των φυσαλίδων σπηλαίωσης, μειώνοντας τη διαφορά πίεσης μεταξύ του εσωτερικού και του εξωτερικού των φυσαλίδων. Στην εκχύλιση, οι υψηλότερες θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα υψηλότερη απόδοση λόγω αυξημένου αριθμού φυσαλίδων σπηλαίωσης και βελτιωμένης επαφής με την επιφάνεια στερεού διαλύτη. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι για τις πτητικές ενώσεις, οι υπερβολικά υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να οδηγήσουν σε κάποια μείωση της απόδοσης εκχύλισης λόγω της πιθανής αποδόμησής τους. Επομένως, η βελτιστοποίηση της παραμέτρου θερμοκρασίας είναι απαραίτητη για την επίτευξη υψηλότερης απόδοσης των ουσιών-στόχων χωρίς να διακυβεύεται η ακεραιότητά τους.

Αναφορικά με τις παραμέτρους της στερεής μήτρας:

- Η επιλογή της μήτρας στη διαδικασία εκχύλισης μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τις επιθυμητές ουσίες-στόχους. Μπορεί να είναι είτε ξηρή είτε νωπή, ανάλογα με την εφαρμογή.
- Στην περίπτωση των ξηρών στερεών, η διάχυση του υγρού στη μήτρα παίζει καθοριστικό ρόλο και επηρεάζεται από το πορώδες του υλικού. Η διαλυτότητα των ουσιών-στόχων στον επιλεγμένο διαλύτη και οι συνθήκες θερμοκρασίας έχουν επίσης σημαντικό αντίκτυπο στην απόδοση της εκχύλισης. Αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν την ικανότητα του διαλύτη να διαλύει και να εκχυλίζει τις επιθυμητές ουσίες από τη μήτρα.

Επιπλέον, υπάρχουν και άλλες παράμετροι που σχετίζονται με την εκχύλιση στερεού-υγρού, όπως η αναλογία στερεού προς υγρό και το μέγεθος των σωματιδίων της

μήτρας. Αυτές οι παράμετροι συνδέονται στενά με τη συνολική απόδοση της εκχύλισης.

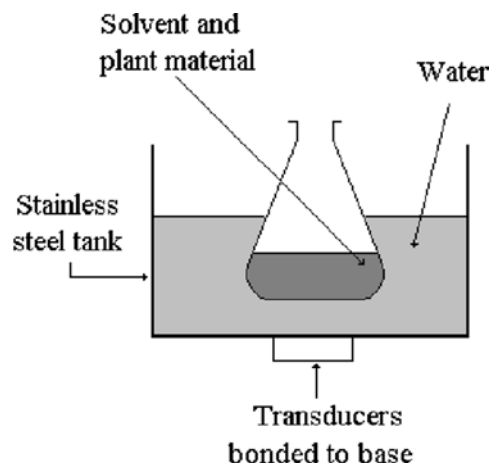
3.2.3 Διατάξεις εκχύλισης με Υπερήχους

Η εκχύλιση με υπερήχους είναι μια σχετικά απλή διαδικασία που μπορεί εύκολα να διεξαχθεί σε εργαστηριακή κλίμακα. Απαιτεί ελάχιστο εξοπλισμό, με ένα απλό λουτρό υπερήχων να είναι αρκετό για πολλές εφαρμογές. Χρησιμοποιώντας αυτόν τον εξοπλισμό, μπορούν να επιτευχθούν ικανοποιητικές αποδόσεις, μέσω μεθόδων άμεσης και έμμεσης εκχύλισης.

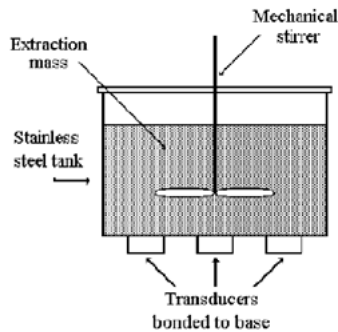
Και στις δύο περιπτώσεις, συνιστάται η χρήση μηχανικού αναδευτήρα για την εξασφάλιση ομοιόμορφης ανάμειξης του μίγματος εκχύλισης. Επιπλέον, η ψύξη του μείγματος είναι σημαντική για την αποφυγή υπερθέρμανσης, καθώς η απορρόφηση της ενέργειας των υπερήχων μπορεί να δημιουργήσει θερμότητα. Αυτή η προφύλαξη βοηθά στη διατήρηση της ακεραιότητας των εκχυλισμένων ουσιών.

Για την έμμεση ακτινοβολία με υπερήχους, χρησιμοποιείται συνήθως μικρότερη ποσότητα φυτικού υλικού σε σύγκριση με την άμεση εκχύλιση. Στην άμεση εκχύλιση, μεγαλύτερες ποσότητες φυτικής πρώτης ύλης μπορούν να υποστούν επεξεργασία, επιτρέποντας την αποτελεσματική εκχύλιση των ουσιών-στόχων.

Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι ένας περιορισμός στη χρήση ενός λουτρού υπερήχων είναι η σταθερή συχνότητα λειτουργίας του, συνήθως στα 20 ή 40 kHz. Αυτός ο περιορισμός μπορεί να μην είναι κατάλληλος για όλες τις εφαρμογές, καθώς διαφορετικές συχνότητες μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικές για συγκεκριμένες διαδικασίες εκχύλισης. Επιπλέον, στα συστήματα λουτρών υπερήχων, τα κύματα δεν έρχονται σε άμεση επαφή με τα δείγματα, σε αντίθεση με έναν αισθητήρα (probe) υπερήχων, κάτι που θα παρουσιαστεί στην συνέχεια.



Σχήμα 3.4: Πειραματική διάταξη για έμμεση εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους με τη χρήση υδατόλουτρου



Σχήμα 3.5: Πειραματική διάταξη για άμεση εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους

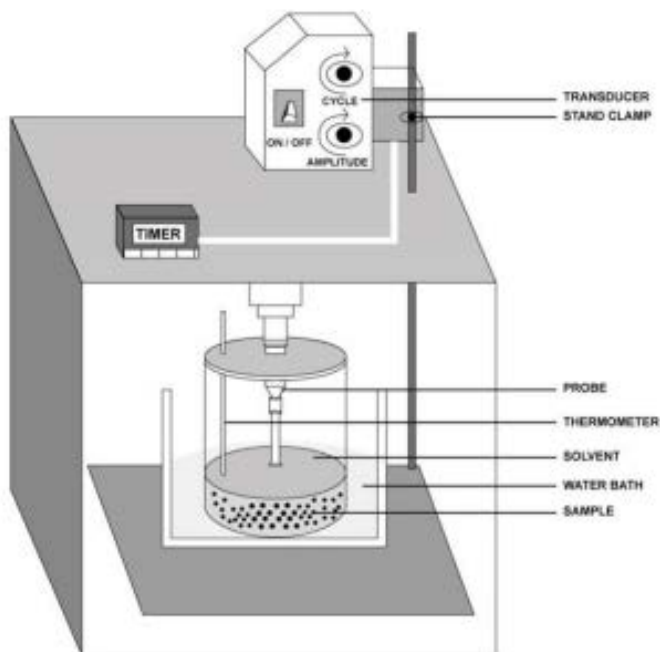
Μια άλλη συσκευή που χρησιμοποιείται συνήθως για την εκχύλιση με υπερήχους, είναι μέσω κατάλληλου αισθητήρα, probe. Αυτή η διάταξη περιλαμβάνει συνήθως ένα γυάλινο δοχείο εξοπλισμένο με αναδευτήρα και ψυκτικό μανδύα. Το probe βυθίζεται στο υγρό μέσο που περιέχει το δείγμα, επιτρέποντας στα κύματα υπερήχων να διαδοθούν μέσω της μικρής επιφάνειάς του, συνήθως στην άκρη του καθετήρα.

Υπάρχουν διάφορα σχέδια συστημάτων probe, με διαφορετικά μήκη, διαμέτρους και γεωμετρίες. Η επιλογή του κατάλληλου, εξαρτάται από τη συγκεκριμένη εφαρμογή και τον όγκο του δείγματος που υποβάλλεται σε επεξεργασία. Ωστόσο, αξίζει να σημειωθεί ότι για ορισμένα μαλακά φυτικά υλικά, οι εκχυλίσεις με χρήση του συστήματος probe ενδέχεται να μην είναι εφικτές με τη συνήθη αναλογία πρώτης ύλης/διαλύτη 1:10. Σε αυτές τις περιπτώσεις, όπου η φυτική ύλη είναι πολύ πυκνή και εμποδίζει την αποτελεσματική μεταφορά ενέργειας υπερήχων, η αναλογία μπορεί να χρειαστεί να προσαρμοστεί σε άλλες κατάλληλες τιμές.

Σε περιπτώσεις όπου η φυτική μάζα εμποδίζει τη μεταφορά ενέργειας υπερήχων, η διαδικασία εκχύλισης μπορεί να διεξαχθεί σε δύο στάδια. Ο όγκος του διαλύτη παραμένει ο ίδιος, αλλά η φυτική μάζα χωρίζεται σε δύο μέρη. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει εκχύλιση με χρήση του διαλύτη και το προκύπτον εκχύλισμα στη συνέχεια συνδυάζεται εκ νέου με τον διαλύτη για το δεύτερο στάδιο. Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει την αποτελεσματική εκχύλιση παρά τους περιορισμούς πυκνότητας του φυτικού υλικού.

Σε σύγκριση με ένα λουτρό υπερήχων, το σύστημα με τον αισθητήρα προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα. Η άμεση επαφή μεταξύ του αισθητήρα και του δείγματος έχει ως

αποτέλεσμα σημαντικά ισχυρότερη ακτινοβολία υπερήχων, έως και 100 φορές πιο έντονη. Αυτό το σύστημα επιδεικνύει επίσης μεγαλύτερη αναπαραγωγικότητα και ελάχιστη απώλεια ενέργειας υπερήχων. Ωστόσο, ένας περιορισμός του συστήματος του αισθητήρα είναι η χωρητικότητά του, καθώς μπορεί να επεξεργαστεί μόνο ένα δείγμα κάθε φορά, σε αντίθεση με το σύστημα του λουτρού.



Σχήμα 3.6: Πειραματική διάταξη για εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους μέσω συστήματος αισθητήρα.

Τέλος, σημειώνεται ότι οι υπέρηχοι μπορούν να συνδυαστούν με μικροκύματα (MW), υπερκρίσιμο ρευστό ή ένζυμα για να υποβοηθηθεί η εκχύλιση για να ενισχυθεί η αποτελεσματικότητα της διεργασίας και να αυξηθεί η απόδοση. Η US-MW χαρακτηρίζεται από έντονη ανάδευση λόγω των υπερήχων και ολική τροποποίηση της επιφάνειας της μήτρας. Τα ένζυμα έχουν την ικανότητα να διευκολύνουν την υδρόλυση και την υποβάθμιση των αδιαπέραστων φυτικών κυτταρικών τοιχωμάτων και, κατά την εκχύλιση πολυσακχαριτών (αλλά και άλλων φυτοχημικών, φαινολών, φλαβονοειδών, ανθοκυανινών), η ενζυματική αντίδραση με το υπόστρωμα ευνοείται από τους υπερήχους και αυξάνεται η συχνότητα συγκρούσεων ανάμεσα στο ένζυμο και τη μήτρα. Τέλος, ο συνδυασμός υπερήχων και υπερκρίσιμου CO₂ (SFE-US) (χρησιμοποιείται αυτό λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας λειτουργίας, του χαμηλού κόστους του, της μη ευφλεκτότητας και της φιλικότητάς του προς το περιβάλλον), αυξάνει το ρυθμό μεταφοράς μάζας. Επιπλέον, η μεγαλύτερη σταθερότητα του CO₂

λόγω της αδρανούς φύσης του και της χαμηλής θερμοκρασίας της διεργασίας, προκαλεί ελάχιστη καταστροφή στα ζωτικής σημασίας συστατικά του εκχυλίσματος.

3.2.4 Πλεονεκτήματα εκχύλισης με Υπερήχους

Αξίζει να αναφέρουμε τα πλεονεκτήματα των υπερήχων που συνοψίζονται παρακάτω :

- Μείωση του χρόνου εκχύλισης, της καταναλισκόμενης ενέργειας και της ποσότητας του διαλύτη για δεδομένη απόδοση.
- Πιο αποτελεσματική ανάδευση του δείγματος με τον διαλύτη.
- Αύξηση της μεταφοράς μάζας των ουσιών και του διαλύτη.
- Μειωμένες βαθμίδες θερμοκρασίας με αποτέλεσμα πιο ομοιόμορφη κατανομή θερμοκρασίας στο μέσο.
- Πιο εκλεκτική εκχύλιση
- Λόγω της αυξημένης απόδοσης, μειώνεται το μέγεθος του εξοπλισμού της εκχύλισης.
- Μείωση του θορύβου,
- Εκχύλιση θερμοευαίσθητων συστατικών,
- Σημαντική εξοικονόμηση συντήρησης
- Δυνατότητα χρήσης εναλλακτικών (GRAS) διαλυτών εκχύλισης αντί οργανικών διαλυτών, βελτιώνοντας τις επιδόσεις τους
- Δυνατότητά για εφαρμογή σε μεγάλη (βιομηχανική) κλίμακα (σύντομα)

3.2.5. Εφαρμογές εκχύλισης με Υπερήχους

Οι διάφορες ουσίες που έχουν εκχυλιστεί με τη χρήση υπερήχων περιλαμβάνουν αιθέρια έλαια, αρωματικές ενώσεις, ενώσεις εσπεριδοειδών, σάκχαρα, πρωτεΐνες, οξέα, φυσικές χρωστικές ουσίες, χρωστικές ουσίες, κ.λπ.

Πίνακας 3.1 Εκχύλιση βιοδραστικών συστατικών από φυτά/φυτικά τρόφιμα με υπερήχους

ΠΡΟΪΟΝ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Φυτό <i>Rosmarinus officinalis</i>	Αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης του καρνοσικού οξέος	Albu et al. (2004) 2014
Σόγια	Αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης ελαίου	H. Li, Pordesimo, & Weiss, 2004
Ελαιοκράμβη	Αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης ελαίου	Sicaire et al., 2016
Πρόπολη	Αύξηση απόδοσης στην εκχύλιση φαινολικών οξέων και φλαβονοειδών	Trusheva et al. (2007)
Σόγια	Βελτίωση απόδοσης ανάκτησης φαινολικών σε σχέση με εκχύλιση Soxhlet	Pourzaki, Mirzaee et al., 2012

4. ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

4.1 Φύση και Ιδιότητες Μικροκυμάτων

Τα μικροκύματα είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα με ένα εύρος συχνότητας από 300 MHz ως 300 GHz (Ortega-Rivas, 2009) και μήκη κύματος 1 mm – 1 m. Με βάση τα εύρη αυτά χωρίζονται σε τρεις ζώνες, και αυτές είναι:

- Τα δεκατόμετρα μικροκύματα (0,3-3 GHz)
- Τα εκατοστόμετρα μικροκύματα (3-30 GHz)
- Τα χιλιοστόμετρα μικροκύματα (30-300 GHz)

Η συχνότητα τους (f) συνδέεται με την ταχύτητα του φωτός (c) με ένα χαρακτηριστικό μήκος κύματος (λ) με την παρακάτω σχέση:

$$\lambda_0 = \frac{c}{f} \quad (4.1)$$

Όπου λ_0 : μήκος κύματος στο κενό (cm)

c : η ταχύτητα του φωτός (3×10^{10} cm/s)

f : η συχνότητα (Hz)

Όσο χαμηλότερη είναι η συχνότητα μικροκυμάτων, τόσο καλύτερη είναι η διείσδυση. Η συνήθης οικιακή συχνότητα λειτουργίας των μικροκυμάτων είναι τα 2450 MHz, στην οποία αντιστοιχεί μήκος κύματος 12.24 cm (Μπλούκας 2004; Venkatesh & Raghavan 2004; Schubert & Regier 2005) και η οποία χρησιμοποιείται προς αποφυγή παρεμβολών με άλλα ηλεκτρομαγνητικά δίκτυα, όπως στις τηλεπικοινωνίες. Αντίθετα για βιομηχανική χρήση στην Ευρώπη χρησιμοποιείται συχνότητα μικροκυμάτων 895 MHz και στις ΗΠΑ 915 MHz (Guo et al., 2017).

4.2 Μηχανισμός Μικροκυμάτων

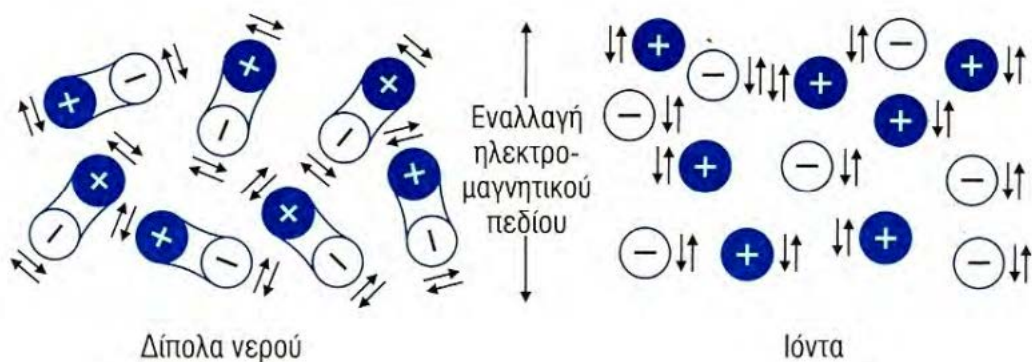
Η θέρμανση των τροφίμων με μικροκύματα στηρίζεται: α) στην παλινδρομική αναστροφή των μορίων του νερού που απαντούν στο τρόφιμο ως δίπολα και β) στην ηλεκτροφόρηση των ιόντων που υπάρχουν στο τρόφιμο. Αξίζει να σημειώσουμε πως πρακτικά δε χάνεται θερμότητα στο περιβάλλον, καθώς το σύστημα είναι κλειστό.

Στο μόριο του νερού οι δύο δεσμοί μεταξύ υδρογόνου και οξυγόνου σχηματίζουν γωνία 105° περίπου. Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων του οξυγόνου στη μια πλευρά του μορίου και η ύπαρξη των σχετικά γυμνών πυρήνων του υδρογόνου στην άλλη πλευρά,

δημιουργούν μια μη ισορροπημένη κατανομή των ηλεκτρικών φορτίων με αποτέλεσμα το μόριο του νερού να είναι ισχυρά πολικό και να συμπεριφέρεται ως δίπολο

Όταν ο μαγνήτης του φούρνου δημιουργεί ένα εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο, τα μόρια του νερού, που συμπεριφέρονται ως δίπολα, ευθυγραμμίζονται με την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Η ταχεία εναλλαγή της κατεύθυνσης του πεδίου (περίπου δυο δισεκατομμύρια φορές το δευτερόλεπτο) προκαλεί την αντιστροφή των διπόλων του νερού, οδηγώντας σε τριβή και παραγωγή θερμότητας. Αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας των μορίων του νερού, προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας σε παρακείμενα συστατικά τροφίμων με αγωγιμότητα ή επαγωγή. Η ιοντική αγωγιμότητα είναι ένας άλλος σημαντικός μηχανισμός στη θέρμανση με μικροκύματα, όπου τα ιόντα των διαλυμένων αλάτων στα τρόφιμα, αλληλεπιδρούν επίσης με το ηλεκτρικό πεδίο και παράγουν επιπλέον θερμότητα σπάζοντας τους δεσμούς υδρογόνου με το νερό. Ωστόσο, η συμβολή των ιόντων στη θέρμανση των τροφίμων με μικροκύματα είναι σχετικά μικρή σε σύγκριση με τη θέρμανση που προκαλείται από την τριβή των δίπολων του νερού. Επομένως, γίνεται αντιληπτό πως μόνο τα τρόφιμα που περιέχουν μόρια νερού που μπορούν να λειτουργήσουν ως δίπολα μπορούν να θερμανθούν από τα μικροκύματα, ενώ ταυτόχρονα το νερό χρησιμεύει και ως μέσο για τη διάλυση των αλάτων σε ιόντα,. Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί πως οι μη πολικές ενώσεις, όπως για παράδειγμα το εξάνιο, δεν θερμαίνονται.

Η παλινδρομική αντιστροφή των διπόλων χρησιμοποιείται συνήθως στη βιομηχανία τροφίμων για την παστερίωση και την αποστείρωση υγρών και ημιστερεών τροφίμων (Tang, J., Mikhaylenko, G., & Simunovic, J. 2003 , Tang, J., & Chan, T. V. 2007). Έχει επίσης διερευνηθεί ως πιθανή μέθοδος για την επεξεργασία και τη βελτίωση των ιδιοτήτων ορισμένων υλικών, όπως τα πολυμερή και τα κεραμικά (Clark, D. E., & Sutton, W. H. 1996. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα της τεχνικής εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της συχνότητας και του πλάτους του ηλεκτρικού πεδίου και των ιδιοτήτων του υλικού που υποβάλλεται σε επεξεργασία.



Σχήμα 4.1: Σχηματική απεικόνιση της κίνησης των δίπολων του νερού και των ιόντων κατά τη θέρμανση με μικροκύματα (Mullin 1996)

4.2.1 Διηλεκτρικές Ιδιότητες των Τροφίμων

Η θέρμανση των τροφίμων με μικροκύματα επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες που σχετίζονται τόσο με τη συσκευή μικροκυμάτων όσο και με τις ιδιότητες του τροφίμου. Η ικανότητα των τροφίμων να μετατρέπουν την ενέργεια μικροκυμάτων σε θερμότητα εξαρτάται από τις διηλεκτρικές τους ιδιότητες, οι οποίες αποτελούν μέτρο της ηλεκτρικής πόλωσης του υλικού και υποδεικνύουν την ικανότητα των δίπολων να ανταποκρίνονται στο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο.

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες των τροφίμων αποτελούνται από τη διηλεκτρική σταθερά, τον συντελεστή διηλεκτρικής τριβής και την επαπτομένη των διηλεκτρικών τριβών. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός τροφίμου, τόσο καλύτερα θερμαίνεται και τόσο περισσότερη θερμότητα απορροφά (Μπλούκας 2004).

Η διηλεκτρική σταθερά (ϵ') αναφέρεται στην ικανότητα του τροφίμου να αποθηκεύει ενέργεια μικροκυμάτων και ορίζεται από τον λόγο της ικανότητας του τροφίμου να αποθηκεύει ενέργεια προς την ικανότητα του αέρα ή του κενού να αποθηκεύει ενέργεια στις ίδιες συνθήκες. Όσο μεγαλύτερη είναι η διηλεκτρική σταθερά ενός προϊόντος, τόσο πιο αργή είναι η ταχύτητα διεξόδου των μικροκυμάτων στο προϊόν και τόσο μικρότερο είναι το βάθος διεξόδου, όταν η συχνότητα παραμένει σταθερή.

Η ικανότητα ενός προϊόντος να μετατρέπει την ενέργεια μικροκυμάτων σε θερμότητα εκφράζεται από τον συντελεστή διηλεκτρικών τριβών (ϵ''), μέσω της τριβής που αναπτύσσεται μεταξύ των δίπολων. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής διηλεκτρικών τριβών ενός προϊόντος, τόσο μεγαλύτερη είναι η μετατροπή της ηλεκτρικής ενέργειας των μικροκυμάτων σε θερμότητα και τόσο πιο γρήγορα

θερμαίνεται το προϊόν. Ο συντελεστής διηλεκτρικής τριβής εξαρτάται από τη συχνότητα των μικροκυμάτων και τη θερμοκρασία του προϊόντος.

Ο λόγος του συντελεστή διηλεκτρικών τριβών προς τη διηλεκτρική σταθερά ορίζεται ως η εφαπτομένη της διηλεκτρικής απώλειας (dielectric loss tangent, $\epsilon\delta = \epsilon''/\epsilon'$) και εκφράζει επίσης την ταχύτητα με την οποία η ενέργεια των μικροκυμάτων διεισδύει στο τρόφιμο και μετατρέπεται σε θερμότητα. Για την εφαπτομένη διηλεκτρικών τριβών ισχύει ότι και για το συντελεστή διηλεκτρικών τριβών, δηλαδή μια μεγάλη εφαπτομένη διηλεκτρικών τριβών, σημαίνει ότι η απορρόφηση της ενέργειας των μικροκυμάτων από το προϊόν ως θερμότητα και ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας μέσα σε αυτό θα είναι επίσης μεγάλα (Harrison and Whittaker, 2003; Μπλούκας, 2004).

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες των τροφίμων και άλλων υλικών, εξαρτώνται από τη σύνθεσή τους σε υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λίπη, άλατα και κυρίως σε νερό, καθώς και από τη θερμοκρασία. Η μεταβολή των συστατικών αυτών, μπορεί να αλλάξει την απορρόφηση των μικροκυμάτων και τις πιθανές τελικές θερμοκρασίες επαναθέρμανσης των τροφίμων. Τα μαγειρικά λίπη, χωρίς νερό και άλατα δεν μπορούν να απορροφήσουν τα μικροκύματα. Επιπλέον, μια σάλτσα, για παράδειγμα, με 70% υγρασία και 4% άλατα απορροφά περισσότερα μικροκύματα από το κρέας με την ίδια περιεκτικότητα σε υγρασία αλλά με 1% άλατα. Επομένως, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε άλατα, αυξάνεται και η απορρόφηση των μικροκυμάτων από το υλικό.

4.3 Φούρνοι Μικροκυμάτων

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες συστημάτων, που διαφοροποιούνται από τον τρόπο με τον οποίο η ενέργεια των μικροκυμάτων εφαρμόζεται στο δείγμα του τροφίμου: συστήματα πολλαπλών λειτουργιών και απλά ή εστιασμένα συστήματα.

Τα συστήματα πολλαπλών λειτουργιών έχουν σχεδιαστεί για να διαχέουν τυχαία την ακτινοβολία μικροκυμάτων σε όλη την κοιλότητα μικροκυμάτων, διασφαλίζοντας ότι κάθε περιοχή του δείγματος και της κοιλότητας είναι εκτεθειμένη στην ακτινοβολία. Αυτά τα συστήματα επιτρέπουν την ομοιόμορφη θέρμανση σε όλο το δείγμα. Συνήθως, τα πολυλειτουργικά συστήματα είναι κλειστού τύπου, όπου κάθε διαδικασία λαμβάνει χώρα υπό ελεγχόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Αυτό επιτρέπει την ακριβή ρύθμιση των παραμέτρων και διασφαλίζει την αναπαραγωγικότητα της κάθε διεργασίας.

Από την άλλη πλευρά, απλά ή εστιασμένα συστήματα λειτουργούν συγκεντρώνοντας την ακτινοβολία μικροκυμάτων σε μια περιορισμένη περιοχή, υποβάλλοντας έτσι το τρόφιμο σε ισχυρότερο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Αυτή η εστιασμένη προσέγγιση μπορεί να οδηγήσει σε έντονα αποτελέσματα θέρμανσης και εκχύλισης. Τα εστιασμένα

συστήματα είναι συνήθως ανοιχτού τύπου, όπου η ακτινοβολία μικροκυμάτων εφαρμόζεται σε ατμοσφαιρική πίεση.

Οι φούρνοι μικροκυμάτων πρέπει να είναι καλά σφραγισμένοι και να έχουν καλή μόνωση για την αποφυγή τυχόν διαρροής μικροκυμάτων, η οποία θα μπορούσε να θέσει σε κίνδυνο την ασφάλεια για τους χειριστές. Η παραγωγή και η διανομή των μικροκυμάτων σε αυτούς τους φούρνους διευκολύνεται από τέσσερα βασικά συστήματα:

- i) τον μαγνήτη, ο οποίος παράγει την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που παράγει τα μικροκύματα
- ii) τους κυματοδηγούς (συνήθως σωλήνες αλουμινίου), μέσω των οποίων μεταδίδονται και ανακλώνται τα μικροκύματα
- iii) ένα σύστημα για την ανάδευση των μικροκυμάτων (συνήθως ένας ανεμιστήρας) για να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη κατανομή τους στο φούρνο και
- iv) ένα σύστημα περιστροφής των τροφίμων για την επίτευξη της ομοιόμορφης θέρμανσης (Thostenson and Chou, 1999· Μπλούκας, 2004).

4.4 Σύγκριση θέρμανσης με μικροκύματα με τη συμβατική θέρμανση

Μια σημαντική διαφορά μεταξύ της θέρμανσης με μικροκύματα και της συμβατικής θέρμανσης είναι η άμεση μεταφορά ενέργειας κατά τη θέρμανση με μικροκύματα, η οποία συμβαίνει μόνο όταν υπάρχουν δίπολα ή ιόντα. Αντίθετα, η συμβατική θέρμανση θερμαίνει κυρίως την επιφάνεια του υλικού. Η θέρμανση με μικροκύματα προσφέρει βελτιωμένη απόδοση καθώς τα σκεύη παραμένουν μη θερμαινόμενα, επιτρέποντας τη στοχευμένη θέρμανση συγκεκριμένων τμημάτων του υλικού. Αυτή η στοχευμένη θέρμανση επιτρέπει την ταχεία θέρμανση χωρίς την ανάγκη διαλυτών, οδηγώντας σε οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη.

Ωστόσο, οι μέθοδοι θέρμανσης με μικροκύματα έχουν ένα μειονέκτημα στο ότι οι χημικές αντιδράσεις εξαρτώνται περισσότερο από τον εξοπλισμό και τις ουσίες που χρησιμοποιούνται. Με μικροκύματα μπορούν να θερμανθούν μόνο τρόφιμα τα οποία περιέχουν νερό, τα μόρια του οποίου ενεργούν ως δίπολα, ενώ το ίδιο αποτελεί το μέσο για τη διάλυση των αλάτων σε ιόντα (Lakshmi et al., 2015; New et al., 2017; Μπλούκας, 2004). Ένας άλλος παράγοντας διάκρισης μεταξύ των δύο μεθόδων είναι η τελική χημική σύνθεση των τροφίμων μετά την επεξεργασία. Λόγω της μη ομοιόμορφης κατανομής της θερμοκρασίας, ορισμένες περιοχές του υλικού θερμαίνονται πολύ γρήγορα και άλλες λαμβάνουν θερμότητα σε μικρότερο βαθμό. Αυτό μπορεί να προκαλέσει εγκαύματα ή αποτυχία στην καταστροφή βακτηρίων ή παθογόνων που προκαλεί τροφικές ασθένειες (Jouquand et al., 2015; Liu et al., 2014; .

Αυτό το αποτέλεσμα επηρεάζεται από τον ρυθμό μεταφοράς θερμότητας και τη χωριστή κατανομή σε κάθε μέθοδο.

Σε περιπτώσεις όπου είναι γνωστές οι θερμοκρασίες σε διαφορετικά σημεία του συστήματος φούρνου μικροκυμάτων και του υλικού που πρόκειται να θερμανθεί, είναι δυνατό να εφαρμοστούν οι αρχές της θερμοδυναμικής και της κινητικής για υπολογισμούς. Σε τέτοιες περιπτώσεις υπάρχουν οι λεγόμενες μικροκυματικές θερμικές επιδράσεις. Σε άλλες περιπτώσεις, μπορούν να παρατηρηθούν διαφορετικά φαινόμενα, που πιθανώς προκύπτουν από το ηλεκτρικό πεδίο. Ενώ η ύπαρξη αυτών των επιδράσεων στα υγρά είναι αμφιλεγόμενη, υπάρχουν αδιάσειστα στοιχεία που υποδηλώνουν την εμφάνισή τους σε στερεά (Harrison and Whittaker, 2003).

4.5 Εκχύλιση με μικροκύματα

Τα τελευταία χρόνια, η χρήση των μικροκυμάτων ως μέθοδος εκχύλισης συστατικών από φυτικά υλικά έχει κερδίσει αυξανόμενη προσοχή. Οι συμβατικές τεχνικές εκχύλισης, οι οποίες είναι συχνά χρονοβόρες και απαιτούν σημαντικές ποσότητες διαλυτών εκχύλισης, έχουν επισκιαστεί από τη δυναμική της εκχύλισης μέσω μικροκυμάτων. Η μέθοδος εκχύλισης Soxhlet, η οποία είναι και η κυρίαρχη τεχνική για πάνω από έναν αιώνα, έχει ως βασικό μειονέκτημα τους μεγάλους χρόνους εκχύλισης και τις υψηλές απαιτήσεις σε διαλύτες και ενέργεια. Αντίθετα, η χρήση μικροκυμάτων για εκχύλιση έχει παρουσιάσει σημαντική μείωση του χρόνου εκχύλισης αλλά και της χρήσης διαλυτών, με αποτέλεσμα να αποτελεί μια πιο βιώσιμη και αποτελεσματική μέθοδο εκχύλισης.

4.5.1 Μηχανισμός της εκχύλισης με μικροκύματα

Η εξαγωγή με μικροκύματα είναι μια πολλά υποσχόμενη τεχνική για την ανάκτηση επιθυμητών συστατικών από βιολογικά υλικά. Η θερμότητα που παράγεται από τα μικροκύματα προκαλεί την εξάτμιση της εσωτερικής υγρασίας των κυττάρων, δημιουργώντας υψηλή πίεση στο κυτταρικό τοίχωμα. Αυτή η πίεση αλλάζει τις φυσικές ιδιότητες των βιολογικών ιστών και βελτιώνει το πορώδες του υλικού, διευκολύνοντας τη διείσδυση του διαλύτη εκχύλισης και αυξάνοντας την ανάκτηση των επιθυμητών συστατικών. Όταν αυξηθεί το πορώδες της ύλης, ο διαλύτης εισέρχεται στο εσωτερικό των στερεών και διαλύει το συστατικό το οποίο εκχυλίζεται. Έπειτα, μεταφέρεται το συστατικό στην εξωτερική επιφάνεια του στερεού σωματιδίου. Στη συνέχεια, η ουσία από την εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου μεταφέρεται στον όγκο του διαλύματος. Όσο αφορά στο ρυθμό που γίνεται η διαδικασία της εκχύλισης, σίγουρα δεν είναι ο ίδιος σε όλη την διάρκεια της διαδικασίας. Έτσι, λόγω του μεταβαλλόμενου ρυθμού μπορεί να χωριστεί σε τρεις φάσεις. Η πρώτη φάση είναι η φάση ισορροπίας όπου η ουσία που είναι εκχυλισμένη απομακρύνεται από την επιφάνεια του στερεού

σωματιδίου και έχει σταθερή ταχύτητα. Η δεύτερη φάση είναι η μεταβατική φάση, ενδιάμεση, όπου σε αυτή την φάση η ουσία αρχίζει να αντιστέκεται στη μεταφορά της μάζας από την επιφάνεια του στερεού προς τη μάζα του διαλύματος. Τέλος, έχουμε την τρίτη φάση που είναι και η τελική, όπου η ουσία πρέπει να ξεπεράσει τις αλληλεπιδράσεις που την συγκρατούν στο στερεό για να μπορέσει να εκχυλιστεί στο διαλύτη. Επίσης, στη συνέχεια απομακρύνεται το εκχύλισμα με την διάχυση, και σε αυτή την φάση ο ρυθμός που συμβαίνει είναι αργός με αποτέλεσμα να θεωρείται περιοριστική για τη διαδικασία της εκχύλισης. Σε σύγκριση με τη συμβατική εκχύλιση, η εκχύλιση με μικροκύματα είναι πιο αποτελεσματική, καθώς παρατηρείται ομοιόμορφη θέρμανση του υλικού εσωτερικά και εξωτερικά, με αποτέλεσμα πιο αποτελεσματική ανάκτηση των επιθυμητών συστατικών με λιγότερη κατανάλωση ενέργειας και διαλυτών.

4.5.2 Εκχύλιση σε σύστημα κλειστού τύπου

Η εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα σε ένα κλειστό σύστημα περιλαμβάνει τη διεξαγωγή της διαδικασίας εκχύλισης σε ένα σφραγισμένο δοχείο υπό ελεγχόμενες συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα αυτού του συστήματος είναι η δυνατότητα ρύθμισης της πίεσης μέσα στο δοχείο εκχύλισης, διασφαλίζοντας ότι δεν υπερβαίνει την πίεση λειτουργίας του δοχείου. Ταυτόχρονα, η θερμοκρασία μπορεί να ρυθμιστεί πάνω από το κανονικό σημείο βρασμού του διαλύτη εκχύλισης.

Η αυξημένη θερμοκρασία και πίεση σε ένα κλειστό σύστημα ενισχύουν την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης, προάγοντας την καλύτερη απορρόφηση της ενέργειας μικροκυμάτων από τον διαλύτη. Αυτή η επιταχυνόμενη μεταφορά ενέργειας διευκολύνει τη διαδικασία εκχύλισης. Το σύστημα κλειστού δοχείου προσφέρει αποτελεσματική εκχύλιση ενώ ελαχιστοποιεί την κατανάλωση του όγκου του διαλύτη.

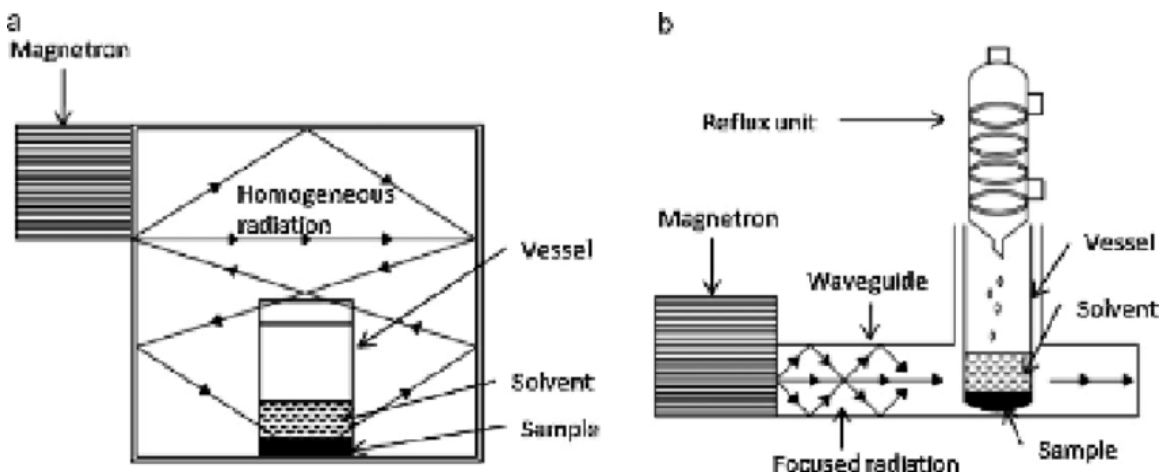
Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι το κλειστό σύστημα μπορεί να οδηγήσει σε κάποια απώλεια πτητικών ενώσεων από το δείγμα. Αυτές οι ενώσεις μπορούν να εξατμιστούν λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας και πίεσης. Ερευνητές όπως οι Destandau et al. (2013), Chan et al. (2011), Turner (2006) και Luque-Garcia (2005) έχουν μελετήσει και συζητήσει εκτενώς τη χρήση συστημάτων κλειστών δοχείων στην εκχύλιση με τη βοήθεια μικροκυμάτων.

4.5.3. Εκχύλιση σε σύστημα ανοιχτού τύπου

Η εκχύλιση με τη βοήθεια μικροκυμάτων σε ένα ανοιχτό σύστημα διεξάγεται σε ατμοσφαιρική πίεση, όπου μόνο ένα συγκεκριμένο τμήμα του δοχείου εκτίθεται απευθείας στην ακτινοβολία μικροκυμάτων. Αυτό το σύστημα αναφέρεται συνήθως ως εστιασμένη εκχύλιση με υποβοήθηση μικροκυμάτων. Η μέγιστη θερμοκρασία που χρησιμοποιείται σε αυτό το σύστημα είναι συνήθως γύρω από το κανονικό σημείο βρασμού του διαλύτη υπό ατμοσφαιρική πίεση.

Το ανοιχτό σύστημα αναπτύχθηκε για να ξεπεραστούν ορισμένα μειονεκτήματα του κλειστού συστήματος, όπως ανησυχίες για την ασφάλεια. Είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για την εξαγωγή θερμοευαίσθητων ενώσεων που μπορεί να είναι επιρρεπείς σε αποικοδόμηση σε υψηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες. Ένα από τα πλεονεκτήματα του ανοιχτού συστήματος είναι η ικανότητά του να δέχεται μεγαλύτερες ποσότητες δειγμάτων, επιτρέποντας αυξημένη απόδοση. Επιπλέον, ο διαλύτης μπορεί να προστεθεί στο σύστημα οποιαδήποτε στιγμή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκχύλισης, προσφέροντας ευελιξία.

Για την αποφυγή απωλειών διαλύτη στο ανοιχτό σύστημα, εφαρμόζεται ένα σύστημα ψύξης πάνω από το δοχείο εξαγωγής. Αυτό το σύστημα ψύξης συμπυκνώνει τους ατμούς του διαλύτη, εμποδίζοντάς τους να διαφύγουν από το σύστημα. Η παρουσία του συστήματος ψύξης διασφαλίζει ότι ο διαλύτης διατηρείται και μπορεί να ανακυκλωθεί, ενισχύοντας την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας εκχύλισης.



Σχήμα 4.2: Σύστημα μικροκυμάτων κλειστού τύπου (α) και σύστημα μικροκυμάτων ανοικτού τύπου (β)

4.5.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση με μικροκύματα

Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης υποβοηθούμενης από μικροκύματα, συμπεριλαμβανομένης της ισχύος μικροκυμάτων, της συχνότητας και του χρόνου έκθεσης, καθώς και των ιδιοτήτων του υλικού όπως η περιεκτικότητα σε υγρασία, το μέγεθος σωματιδίων και η αναλογία στερεού-υγρού. Ωστόσο, η επιλογή του διαλύτη είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας, με τη διαλυτότητα, τη διηλεκτρική σταθερά και τον συντελεστή σκέδασης/συντελεστή απωλειών να είναι οι κύριες παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη.

- Οι διαλύτες με υψηλή διηλεκτρική σταθερά, όπως το νερό και οι πολικοί διαλύτες, είναι πιο αποτελεσματικοί από τους μη πολικούς γιατί απορροφούν μεγαλύτερα ποσά ενέργειας. Ωστόσο, ο παράγοντας σκέδασης/συντελεστής απώλειας του διαλύτη παίζει εξίσου σημαντικό ρόλο, με την αιθανόλη και τη μεθανόλη να είναι πιο αποτελεσματικές από το νερό λόγω του υψηλότερου συντελεστή σκέδασης/συντελεστή απωλειών. Επομένως, η χρήση ενός μείγματος νερού και άλλων διαλυτών όπως αιθανόλη ή μεθανόλη είναι προτιμότερη για αποτελεσματική εκχύλιση (Simsek et al., 2012).
- Ο χρόνος και η ισχύς, αποτελούν δύο από τις απλούστερες και προφανείς παραμέτρους που πρέπει πρώτα να ελέγξει κανείς. Ο καθορισμός αυτών των παραμέτρων, προκύπτει από τον ερευνητή έπειτα από δοκιμή και σφάλμα. Σε σύγκριση με τις συμβατικές τεχνικές εκχύλισης, η υποβοηθούμενη από μικροκύματα εκχύλιση (MAE) προσφέρει σημαντικά μειωμένους χρόνους εκχύλισης. Στη βιομηχανία τροφίμων, οι χρόνοι εκχύλισης κυμαίνονται τυπικά από 3 έως 40 λεπτά, ανάλογα με τη φύση της στερεάς μήτρας και των ενώσεων που εκχυλίζονται. Οι μεγαλύτεροι χρόνοι εκχύλισης συχνά οδηγούν σε υψηλότερη απόδοση εκχύλισης, αν και αυτό μπορεί να επηρεαστεί από τη διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη που χρησιμοποιείται. Αξίζει να σημειωθεί ότι ορισμένοι διαλύτες, όπως το νερό, η αιθανόλη και η μεθανόλη, μπορούν να υποστούν σημαντική θέρμανση όταν εκτίθενται σε ακτινοβολία μικροκυμάτων για παρατεταμένες περιόδους. Αυτή η αυξημένη θερμοκρασία μπορεί ενδεχομένως να προκαλέσει αποικοδόμηση των θερμοευαίσθητων συστατικών στο εκχύλισμα. Για να μετριαστεί αυτό, σε περιπτώσεις όπου απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι εκχύλισης, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια προσέγγιση πολλαπλών σταδίων. Αυτό περιλαμβάνει τη διεξαγωγή διαδοχικών κύκλων εκχύλισης με χρήση φρέσκου διαλύτη, ο οποίος ενισχύει την απόδοση εκχύλισης χωρίς να υποβάλλει τον διαλύτη σε υπερβολική θέρμανση. Επιλέγοντας προσεκτικά τον κατάλληλο χρόνο εκχύλισης και το κατάλληλο σύστημα διαλυτών, η εκχύλιση με τη βοήθεια μικροκυμάτων μπορεί να προσφέρει βελτιωμένη απόδοση, ελαχιστοποιώντας παράλληλα τον

κίνδυνο θερμικής υποβάθμισης. Αυτή η προσέγγιση έχει διερευνηθεί και επικυρωθεί σε διάφορες μελέτες, όπως αυτές που πραγματοποιήθηκαν από τους Veggi et al. (2013), Takeuchi et al. (2009) και Sparr Eskilsson & Björklund (2000).

- Η θερμοκρασία αποτελεί βασική παράμετρο στην εκχύλιση με μικροκύματα καθώς από αυτή εξαρτάται και η ποιότητα διάλυσης των ουσιών που συμμετέχουν. Οι υψηλότερες θερμοκρασίες έχουν σημαντικό αντίκτυπο στις αποδόσεις εκχύλισης. Όταν η θερμοκρασία αυξάνεται, η ισχύς των διαλυτών ενισχύεται λόγω της μείωσης του ιξώδους και της επιφανειακής τάσης. Αυτή η ευνοϊκή αλλαγή στις ιδιότητες του διαλύτη διευκολύνει τη διαλυτοποίηση των ουσιών-στόχων και ενισχύει τη διαβροχή και τη διείδυσή τους στη μήτρα. Στην περίπτωση των κλειστών δοχείων που χρησιμοποιούνται στην εκχύλιση με μικροκύματα, η θερμοκρασία μπορεί να αυξηθεί πολύ πάνω από το σημείο βρασμού του διαλύτη, οδηγώντας σε βελτιωμένη απόδοση εκχύλισης. Ωστόσο, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η απόδοση εκχύλισης φτάνει σε ένα βέλτιστο σημείο με την αύξηση της θερμοκρασίας. Πέρα από αυτό το βέλτιστο, η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί στην πραγματικότητα να οδηγήσει σε μείωση της απόδοσης. Ο προσεκτικός έλεγχος της θερμοκρασίας είναι ζωτικής σημασίας για τη διασφάλιση βέλτιστων συνθηκών εκχύλισης και την αποφυγή τυχόν δυσμενών επιπτώσεων στη διαδικασία εκχύλισης. Για να μπορεί να υπάρξει αποτελεσματικός έλεγχος της διεργασίας, ένας αισθητήρας θερμοκρασίας θα πρέπει:

A) Να είναι ταχείας απόκρισης στα ερεθίσματα

B) Να δείχνει την πραγματική εσωτερική θερμοκρασία του δοχείου

Γ) Να είναι αδρανής στην ενέργεια μικροκυμάτων

- Η πίεση είναι μια από τις δυο άμεσα προσδιοριζόμενες φυσικές παραμέτρους στο σύστημα μικροκυμάτων. Οι αισθητήρες πίεσης είναι σχετικά φθηνοί και τα δοχεία αντίδρασης μπορεί να κατασκευαστούν έτσι ώστε να επιτρέπουν την ελεγχόμενη παροχή ισχύος στο σύστημα βάσει της μετρούμενης εσωτερικής πίεσης στο δοχείο. Βάσει αυτού του σχεδιασμού, η παροχή ισχύος ανακόπτεται στην επιλεγμένη τιμή πίεσης και επανέρχεται όταν αυτή η τιμή πέσει κάτω της προεπιλεγμένης. Η πίεση που επιτυγχάνεται σε μια δεδομένη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, εξαρτάται από ένα συνδυασμό παραγόντων όπως η πίεση των ατμών των αντιδρώντων καθώς και η πίεση των αερίων των προϊόντων που παράγονται κατά την αντίδραση.
- Η περιεκτικότητα σε υγρασία της στερεάς μήτρας παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαδικασία εκχύλισης. Επηρεάζει σημαντικά την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης διευκολύνοντας τη δημιουργία εσωτερικής πίεσης μέσα στα κύτταρα. Καθώς η

υγρασία στο εσωτερικό της μήτρας θερμαίνεται και εξατμίζεται, δημιουργεί πίεση που οδηγεί σε ρήξη του κυττάρου, ενισχύοντας έτσι την απόδοση εκχύλισης. Επιπλέον, η προσθήκη νερού στη διαδικασία εκχύλισης έχει πολλαπλά οφέλη. Πρώτον, αυξάνει την πολικότητα του διαλύτη, η οποία επηρεάζει θετικά την ικανότητά του να απορροφά τα μικροκύματα. Αυτή η ενισχυμένη απορρόφηση προάγει την αποτελεσματική θέρμανση και βελτιώνει τη συνολική διαδικασία εξαγωγής. Επιπλέον, η παρουσία νερού προάγει την υδρόλυση, η οποία μπορεί να είναι επωφελής στη μείωση του κινδύνου οξειδωσης των εκχυλισμένων ενώσεων. Έρευνα που έγινε από τους Leonelli et al. (2013) και Takeuchi et al. (2009) υποστηρίζει τη σημασία της περιεκτικότητας σε υγρασία στην εκχύλιση. Αυτές οι μελέτες υπογραμμίζουν τον σημαντικό ρόλο του νερού στην ενίσχυση της απόδοσης εκχύλισης, τόσο μέσω της επίδρασής του στη ρήξη των κυττάρων όσο και μέσω της επίδρασής του στην πολικότητα του διαλύτη.

4.5.5 Εφαρμογές εκχύλισης με μικροκύματα

Διάφορες ουσίες έχουν εκχυλιστεί με την βοήθεια μικροκυμάτων, με πολύ καλά αποτελέσματα. Μερικά από αυτά αναφέρονται στην συνέχεια:

Πίνακας 4.1 Εκχύλιση βιοδραστικών συστατικών από φυτά/φυτικά τρόφιμα με μικροκύματα

ΠΡΟΪΟΝ	ΣΥΝΘΗΚΕΣ	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Κίτρινη κύπερη	διαλύτης ακετόνη-πετρελαϊκός αιθέρας 1:2, ισχύς μικροκυμάτων 420 W, θερμοκρασία εκχύλισης 75 οC, αναλογία στερεού:υγρού 1:7 g/mL χρόνος 55 min	Αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης ελαίου	Hu et al, 2018
Βαμβακόσπορος	διαλύτης εξάνιο, ισχύς μικροκυμάτων 900 W, , αναλογία στερεού:υγρού 1:4 g/mL χρόνος 3,57 min	Αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης βαμβακέλαιου	(Taghvaei et al, 2014).
Σπόροι Οξιάς	διαλύτης εξάνιο, ισχύς μικροκυμάτων 600 W, , χρόνος 14 min	Αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης ελαίου	Kumar et al, 2018
σπόροι φυτού <i>Moringa oleifera</i>	διαλύτης πετρελαϊκός αιθέρας, ισχύς μικροκυμάτων 300 W, αναλογία στερεού:υγρού 1:10 g/mL, Χρόνος 7 min	Αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης ελαίου	Zhong et al, 2018

Φύλλα ελιάς	διαλύτης αιθανόλη, ισχύς μικροκυμάτων 200 W, αναλογία στερεού:υγρού1:12 g/mL, Χρόνος 15 min	Αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης πολυφαινολών	Taamalli et al, 2012
Τομάτα	διαλύτης μεθανόλη, ισχύς μικροκυμάτων 100 W, αναλογία στερεού:υγρού1:50 g/mL, Χρόνος 45 min	Αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης πολυφαινολών	H. Li et al, 2012

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Εισαγωγή

Η απομάκρυνση της υγρασίας από τη φλούδα πορτοκαλιού (η οποία χρησιμοποιείται ως ζωοτροφή σε αποξηραμένη μορφή) επιτυγχάνεται με τη χρήση τούνελ αφυδάτωσης, ρυθμισμένο σε θερμοκρασίες πολύ μεγαλύτερες από τους 100°C για επιτάχυνση της διαδικασίας, επηρεάζοντας σημαντικά το απαιτούμενο ενεργειακό κόστος. Η χρήση των παλμικών ηλεκτρικών πεδίων (PEF) θα μπορούσε να διευκολύνει την απομάκρυνση της υγρασίας αυξάνοντας τη διαπερατότητα των κυττάρων του φλοιού και κατ' επέκταση τους ρυθμούς ξήρανσης, μειώνοντας έτσι την κατανάλωση ενέργειας.

Επιπροσθέτως, ο φλοιός του πορτοκαλιού είναι μια πλούσια πηγή βιοδραστικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων των φλαβονοειδών, των καροτενοειδών και των φαινολικών οξέων. Αυτές οι ενώσεις είναι γνωστές για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες, καθώς και για τα πιθανά οφέλη για την υγεία. Μπορούν να εκχυλιστούν χρησιμοποιώντας οργανικούς διαλύτες και να ενσωματωθούν σε μια σειρά τροφίμων παρέχοντας τους αυξημένη λειτουργικότητα. Από βιομηχανική άποψη, η εκχύλιση με οργανικό διαλύτη είναι αναποτελεσματική, καθώς συχνά παρατηρούνται χαμηλές αποδόσεις εκχύλισης, μεγάλη διάρκεια διεργασίας και μεγάλη κατανάλωση οργανικών διαλυτών. Οι νέες, μη θερμικές τεχνολογίες θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν ή να βοηθήσουν την εκχύλιση με οργανικό διαλύτη βελτιώνοντας την αποτελεσματικότητα, την επιλεκτικότητα και τη βιωσιμότητα της διαδικασίας εκχύλισης.

5.2 Σκοπός και πειραματικός σχεδιασμός

Τα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας χωρίζονται σε δύο θεματικές ενότητες.

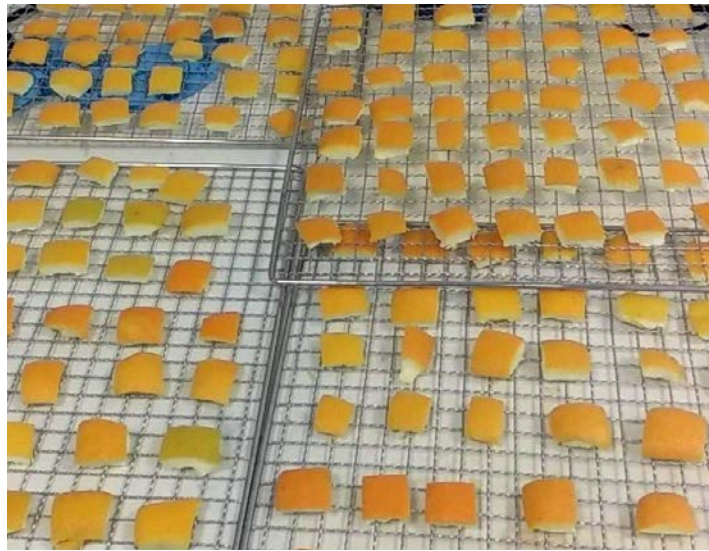
Κατά την **πρώτη θεματική ενότητα** μελετάται η επίδραση της τεχνολογίας των παλμικών ηλεκτρικών πεδίων ως προ – επεξεργασίας της συμβατικής ξήρανσης με αέρα σε παραπροϊόντα φλοιών πορτοκαλιού. Ακολουθεί η ξήρανση τους κατά την οποία μελετώνται τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας. Για την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού των παλμικών ηλεκτρικών πεδίων ως μεθόδου προ – επεξεργασίας, πραγματοποιείται σύγκριση των επεξεργασμένων δειγμάτων με ανεπεξέργαστα δείγματα (δείγμα non – treated). Τέλος γίνεται μαθηματική περιγραφή των αποτελεσμάτων και υπολογισμός του χρόνου ξήρανσης και εξοικονόμησης ενέργειας.

Κατά τη **δεύτερη θεματική ενότητα** μελετάται η επίδραση διαφόρων παραμέτρων εκχύλισης στην ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων από το φλοιό του πορτοκαλιού.

Πραγματοποιείται εκχύλιση υποβοηθούμενη από νέες, μη θερμικές τεχνολογίες, όπως τα παλμικά ηλεκτρικά πεδία, οι υπέρηχοι και τα μικροκύματα, σε διαφορετικές συνθήκες χρόνου, θερμοκρασίας και περιεκτικότητας διαλύτη. Στα εκχυλίσματα, μετρήθηκαν τα ολικά φαινολικά συστατικά, τα φλαβονοειδή και η συγκέντρωση των αντιοξειδωτικών ουσιών. Για την ορθή σύγκριση της μεταβολής της απόδοσης, συγκρίθηκαν οι συγκεντρώσεις των βιοδραστικών ενώσεων στα εκχυλίσματα, με αυτές των εκχυλισμάτων που προέκυψαν από συμβατικές θερμικές εκχυλίσεις.

5.3 Πρώτες ύλες για την 1^η Θεματική ενότητα

Για τα πειράματα που αποτελούν την πρώτη θεματική ενότητα της διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν παραπροϊόντα φλούδας πορτοκαλιού (παραπροϊόν εκχύλισης χυμού πορτοκαλιού) από διάφορα στάδια της γραμμής παραγωγής (Σχήμα 1.4), τα οποία διατηρούνταν σε ψύξη, στους 4° C. Τα δείγματα, για την προεπεξεργασία και την μετέπειτα ξήρανση, κόπηκαν σε ομοιόμορφα παραλληλόγραμμα, με διαστάσεις 3 x 2 cm και πάχος <0,2 cm.



Εικόνα 5.1: Δείγματα φλοιού πορτοκαλιού κομμένα σε σχήμα παραλληλογράμμου

5.4 Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία ως προ-επεξεργασία της συμβατικής ξήρανσης

Τα πειράματα των παλμικών ηλεκτρικών πεδίων διεξήχθησαν σε μονάδα πιλοτικής κλίμακας (Elcrack-5kW, DIL, Quakenbrück, Germany). Η συσκευή των παλμικών ηλεκτρικών πεδίων περιέχει ένα δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα όγκου 400 mL και διαστάσεων 80x100x50 mm. Σε αυτό τοποθετούνται συνολικά 200 g φρέσκου φλοιού πορτοκαλιού και το δοχείο πληρώνεται με νερό, το οποίο αποτελεί το μέσο μεταφοράς του ρεύματος.

Για την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών πραγματοποιήθηκε πείραμα προσδιορισμού του δείκτη κυτταρικής διάρρηξης Z μέσω της μεθόδου χαμηλής-υψηλής συχνότητας. Κατά την πειραματική διαδικασία, εφαρμόστηκαν πεδία έντασης από 1,7 kV/cm, έως και 4,0 kV/cm, με τον αριθμό παλμών να φτάνει μέχρι και τους 2000, ενώ γινόταν μέτρηση της αγωγιμότητας σε μια χαμηλή και μια υψηλή συχνότητα.

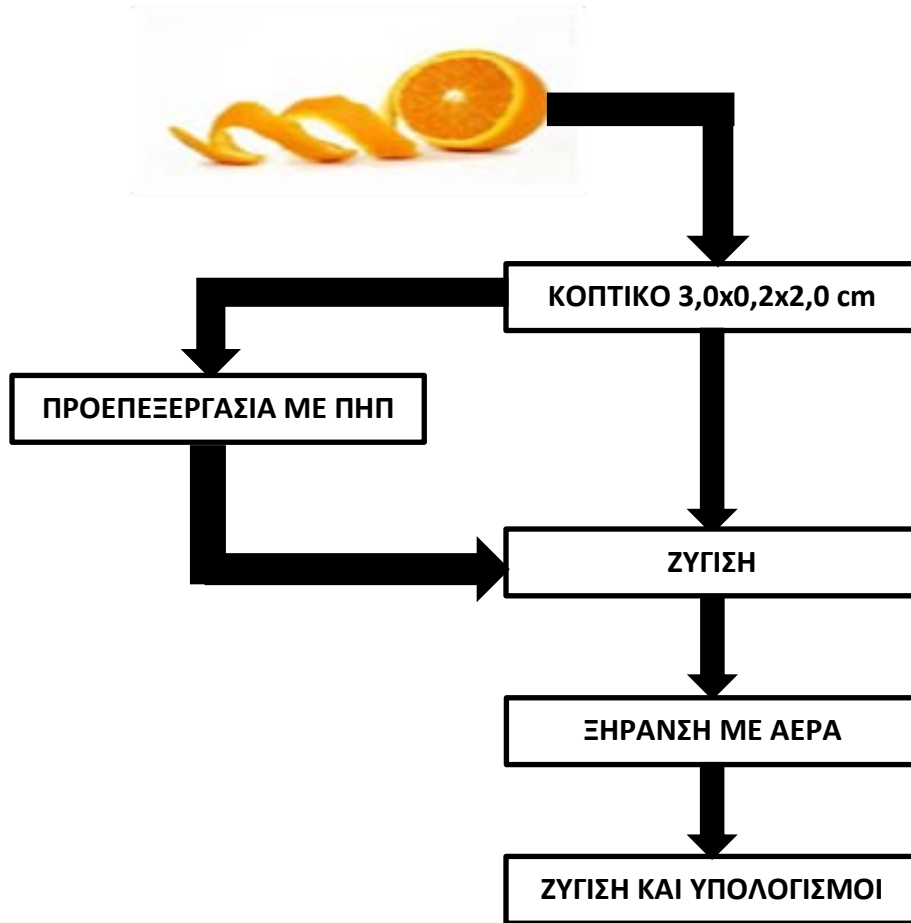
Για τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το πείραμα προσδιορισμού του δείκτη διάρρηξης Z σε 3 εντάσεις πεδίου στα δείγματα του φλοιού (4, 2,5 , 1,7 kV/cm), εξετάστηκε και η επίδραση των 100 και των 1000 παλμών . Το πλάτος παλμού ήταν 15 μ s και η συχνότητα 20 Hz.



Εικόνες 5.2 & 5.3: Φλοιός πορτοκαλιού στον θάλαμο επεξεργασίας των ΠΗΠ

5.5 Ξήρανση σε ρεύμα αέρα των παραπροϊόντων φλοιών πορτοκαλιού

5.5.1 Πειραματική διαδικασία



Εικόνα 5.4: Διάγραμμα ροής της ξήρανσης με αέρα παραπροϊόντων φλοιού πορτοκαλιού

Για τα πειράματα της ξήρανσης χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα φλοιού πορτοκαλιού (ορθογώνια παραλληλεπίπεδα με διαστάσεις $3,0 \times 0,2 \times 2,0 \text{ cm}^3$), που είχαν υποστεί προεπεξεργασία με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία. Η ξήρανση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες 50, 60, 70, 80 και 90°C , θερμοκρασίες για τις οποίες έχει γίνει αναφορά ξήρανσης και άλλων φλοιών πορτοκαλιού (K.Manjarrez-Pinzon et al.,2013). Για την εν λόγω διεργασία χρησιμοποιήθηκε ξηραντήρας (Air Dryer– Easy Dry HOTMIXPro 8 GN1/1). Η ξήρανση των δειγμάτων γινόταν στα κεντρικά ράφια του ξηραντήρα, όπου και τοποθετούνταν κάθε φορά συγκεκριμένη ποσότητα ($\sim 100 \text{ g/δίσκο}$). Επιπλέον ξηράθηκε και μη προεπεξεργασμένος φλοιός πορτοκαλιού, για να μπορεί να γίνει η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

Προκειμένου να προσδιορίζεται κάθε φορά η απώλεια υγρασίας κατά την ξήρανση, τα ράφια ζυγίζονταν πριν την έναρξη της διαδικασίας και κατά τη διάρκεια αυτής. Έτσι,

από το μικτό βάρος και γνωρίζοντας το αρχικό βάρος του δείγματος ήταν δυνατός ο προσδιορισμός της απώλειας νερού κατά τη διάρκεια της διεργασίας της ξήρανσης. Κριτήριο για τον τερματισμό της διεργασίας ήταν η σταθεροποίηση της τιμής του μικτού βάρους (πλατό), ή το πέρας των 500min.

Μετά και το πέρας της ξήρανσης, έχοντας πλέον παραλάβει τις καμπύλες απώλειας βάρους, θα προχωρήσουμε σε μαθηματική περιγραφή και έπειτα στον υπολογισμό του χρόνου ξήρανσης και της καταναλισκόμενης ενέργειας.



Εικόνα 5.5: Προ-επεξεργασμένοι φλοιοί πορτοκαλιού εντός του ξηραντήρα

5.5.2 Μαθηματική περιγραφή ξήρανσης με αέρα

Καμπύλη ξήρανσης:

Η καμπύλη ξήρανσης περιγράφει το ρυθμό ξήρανσης σε σχέση με το χρόνο ξήρανσης ή την περιεχόμενη υγρασία. Οι καμπύλες ξήρανσης παρουσιάζουν την μεταβολή με το χρόνο είτε της υγρασίας επί ξηρής βάσης, είτε της αδιάστατης υγρασίας, η οποία ορίζεται από την εξίσωση 5.1 ως:

$$\omega = \omega(t) = \frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} \quad (5.1)$$

Όπου ω είναι η αδιάστατη υγρασία (Moisture ratio), t είναι ο χρόνος ξήρανσης (s), $X(t)$ είναι η περιεκτικότητα υγρασίας προϊόντος επί ξηρής βάσης τη χρονική στιγμή t , X_0 είναι η αρχική περιεκτικότητα υγρασίας προϊόντος σε ξηρή βάση και X_{eq} είναι η υγρασία ισορροπίας σε ξηρή βάση.

Ο ρυθμός ξήρανσης εκφράζει την ποσότητα υγρασίας που τείνει να εξατμιστεί προς το διάστημα του χρόνου, dt, που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η εξάτμιση. Ο ρυθμός ξήρανσης σε kg νερού • kg⁻¹ ξηρού στερεού • s⁻¹ προσδιορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση

$$DR = DR(t) = -\frac{X(t+dt) - X(t)}{dt} \quad (5.2)$$

Όπου DR είναι ο ρυθμός ξήρανσης και $X(t + dt)$ είναι η περιεκτικότητα υγρασίας προϊόντος επί ξηρής βάσης τη χρονική στιγμή t+dt,

Μοντέλα μεταφοράς θερμότητας και μάζας:

Τα μοντέλα μεταφοράς θερμότητας και μάζας, υποθέτουν ότι η θερμότητα εντός του προϊόντος μεταφέρεται με αγωγή, η μεταφορά της περιεχόμενης υγρασίας γίνεται με διάχυση και ο προσδιορισμός του φαινομένου συντελεστή διάχυσης γίνεται με πειραματικό τρόπο. Έτσι θα ληφθεί υπόψη ο δεύτερος νόμος του Fick που περιγράφει τη διάχυση σε μη μόνιμη κατάσταση (Εξ. 5.3)

$$\frac{dM}{dt} = D \frac{d^2M}{dr^2} \quad (5.3)$$

Όπου M η περιεκτικότητα σε υγρασία (kg νερού/kg ξηρών στερεών), r η διαδρομή διάχυσης (m), t ο χρόνος (s) και D ο συντελεστής διάχυσης (m²/s)

Μια μαθηματική επίλυση του δεύτερου νόμου του Fick για τη διάχυση για γεωμετρικό σχήμα πλάκας απείρων διαστάσεων είναι η Εξ. 5.4

$$\omega = \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2}\right) \quad (5.4)$$

Όπου L το ήμισυ του πάχους της πλάκας, για ξήρανση και από τις δύο πλευρές (m).

Η εξάρτηση του ρυθμού διάχυσης από τη θερμοκρασία περιγράφηκε σύμφωνα με τη σχέση του Arrhenius από την οποία προσδιορίζεται και η ενέργεια ενεργοποίησης σε κάθε περίπτωση (Ταούκης και Ωραιοπούλου, 2009):

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (5.5)$$

ή με αναφορά σε κάποια θερμοκρασία:

$$\ln D = \ln D_{ref} - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (5.6)$$

Όπου D_0 ο προ – εκθετικός παράγοντας, D_{ref} ο συντελεστής διάχυσης στη θερμοκρασία αναφοράς T_{ref} , E_a η ενέργεια ενεργοποίησης (kJ/mol), R η παγκόσμια σταθερά των αερίων ίση με 8,314 J/molK.

Για την περίπτωση της ξήρανσης με θερμό αέρα, έως ότου η αδιάστατη υγρασία φτάσει την τιμή 0.2 (υγρασία ισορροπίας, η οποία προέκυψε πειραματικά), χρησιμοποιήθηκε ένα απλό εκθετικό μοντέλο για να προσδιορίσει το σταθερό ρυθμό της διάχυσης και να περιγράψει τα φαινόμενα μεταφοράς που λαμβάνουν χώρα κατά τη διεργασία αυτή (Babalís et al., 2006, Orikasa et al., 2008, Ando, et al., 2016):

$$\omega = e^{-k_d t} \quad (5.7)$$

Όπου, k_d η σταθερά του ρυθμού ξήρανσης (h^{-1}) και t ο απαιτούμενος χρόνος ξήρανσης (h).

Η συνολική ενέργεια της ξήρανσης θα προκύψει από τον την Εξ. 5.8 (Andreou, V., et al., 2021)

$$Energy = \frac{A \cdot v \cdot d \cdot t \cdot T \cdot C_p}{m} \quad (5.8)$$

Όπου A το εμβαδόν επιφάνειας (m^2), v η ταχύτητα αέρα (m/s), d η πυκνότητα αέρα σε κάθε T ξήρανσης και σε πίεση 1 atm (kg/m^3), t ο απαιτούμενος χρόνος ξήρανσης (s), ΔT η μεταβολή θερμοκρασίας, C_p η ειδική θερμότητα του αέρα σε κάθε T ξήρανσης και σε πίεση 1 atm (kJ/kg*K), m η μάζα δείγματος (kg)

5.6 Πρώτες ύλες για τη 2η θεματική ενότητα:

Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν παραπροϊόντα φλούδας πορτοκαλιού (υποπροϊόν χυμοποίησης πορτοκαλιού) με περιεκτικότητα σε υγρασία 70%, τα οποία διατηρούνταν σε ψύξη, στους 4° C, μέχρι περαιτέρω ανάλυση.

5.7 Εκχύλιση αντιοξειδωτικών συστατικών

5.7.1 Συμβατική Εκχύλιση

Προζυγισμένη ποσότητα αλεσμένου φλοιού πορτοκαλιού (3g) αναμιγνύεται με προκαθορισμένο όγκο διαλύτη (30mL) α) 80% v/v υδατική αιθανόλη (80% EtOH), (β) 50% v/v υδατική αιθανόλη (50% EtOH) και (γ) νερό (0% EtOH), σε ογκομετρική φιάλη. Σε όλα τα δείγματα, η αναλογία στερεού:υγρού ήταν 1:10.

Στην συνέχεια, τα δείγματα τοποθετούνται σε υδατόλουτρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας, με ταυτόχρονη ανάδευση σε σταθερή ταχύτητα 160 rpm. Οι θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκε η συμβατική εκχύλιση, ήταν 30° C, 50° C

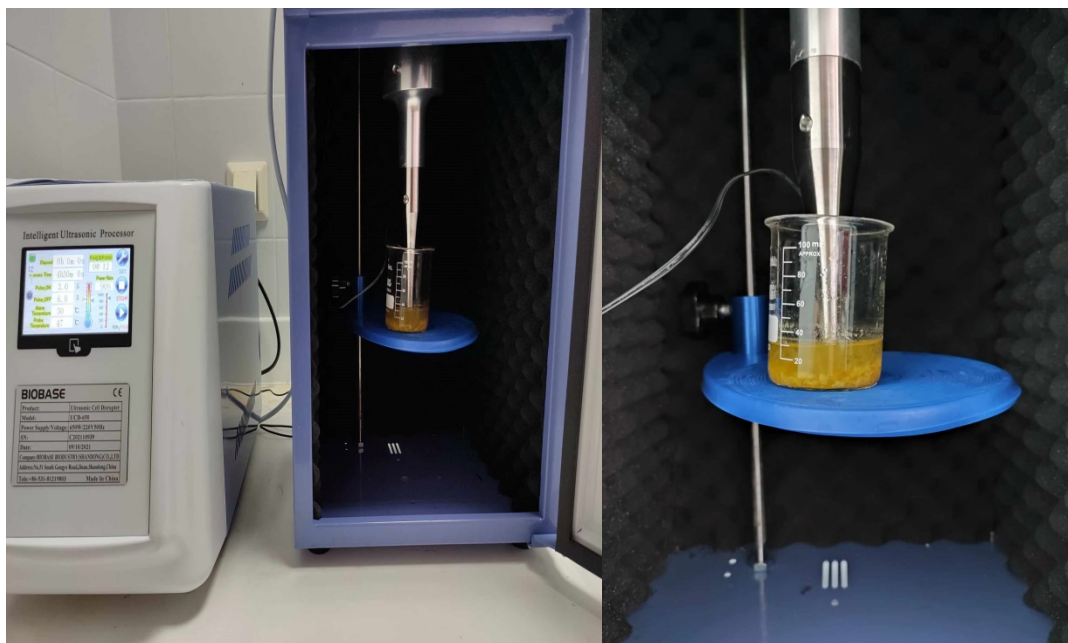
και 70° C, θερμοκρασίες στις οποίες έχει γίνει αναφορά εκχύλισης άλλων φλοιών (Martins, M. P. et. al., 2019).

Προκειμένου να προσδιορίζεται κάθε στιγμή η ανάκτηση των βιοδραστικών συστατικών, λαμβάναμε μικρή ποσότητα εκχυλίσματος (<1mL) ανά τακτά και σταθερά χρονικά διαστήματα. Έτσι, ήταν δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ανακτηθέντων συστατικών σε διάφορες στιγμές της διεργασίας. Η εκχύλιση σε κάθε θερμοκρασία διαρκούσε έως 2 ώρες.

5.7.2 Εκχύλιση υποβοηθούμενη με Υπερήχους

Προζυγισμένη ποσότητα αλεσμένου φλοιού πορτοκαλιού (3g) αναμιγνύεται με προκαθορισμένο όγκο διαλύτη (30mL) (80% v/v υδατική αιθανόλη, 50% v/v υδατική αιθανόλη και νερό) σε ποτήρι ζέσεως και εκχυλίζεται σε συσκευή υπερήχων (BIOBASE Ultrasonic Cell Disruptor UCD Series, China) σε προκαθορισμένη θερμοκρασία. Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης η θερμοκρασία του λουτρού ελέγχεται και διατηρείται σταθερή. Οι θερμοκρασίες που μελετήθηκαν ήταν 35° C και 50° C και ο χρόνος εκχύλισης ήταν σταθερός σε κάθε περίπτωση, ίσος με 120min.

Προκειμένου να προσδιορίζεται κάθε φορά η ανάκτηση των βιοδραστικών συστατικών, λαμβάναμε μικρή ποσότητα εκχυλίσματος (<1mL) ανά τακτά και σταθερά χρονικά διαστήματα. Έτσι, ήταν δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ανακτηθέντων συστατικών σε διάφορες στιγμές της διεργασίας



Εικόνες 5.6 & 5.7: Εκχύλιση με υπερήχους

5.7.3 Εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα

Οι εκχυλίσεις πραγματοποιήθηκαν στην οικιακή συσκευή μικροκυμάτων Izzy IZ-8005, 20 L, 1050 W .

Προζυγισμένη ποσότητα αλεσμένου φλοιού πορτοκαλιού (3g) αναμιγνύεται με προκαθορισμένο όγκο διαλύτη (30mL) (80% v/v υδατική αιθανόλη, 50% v/v υδατική αιθανόλη και νερό) σε ποτήρι ζέσεως.

Στην συνέχεια, τα δείγματα τοποθετούνται στον φούρνο μικροκυμάτων για επεξεργασία. Η επεξεργασία για τον κάθε διαλύτη έγινε σε 3 διαφορετικές τιμές ισχύος της ακτινοβολίας (204W, 480W και 780 W), ενώ σε κάθε ισχύ, μελετήθηκαν 3 χρόνοι επεξεργασίας (0.5min, 1min, 2min).

Μετά την επεξεργασία με μικροκύματα, το κάθε δείγμα αναδεύτηκε για χρονικό διάστημα 2 ωρών σε μαγνητικό αναδευτήρα με ταχύτητα 160 rpm.

Προκειμένου να προσδιορίζεται κάθε φορά η ανάκτηση των αντιοξειδωτικών συστατικών, λαμβάναμε μικρή ποσότητα εκχυλίσματος (<1mL) ανά τακτά και σταθερά χρονικά διαστήματα. Έτσι, ήταν δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ανακτηθέντων συστατικών σε διάφορες στιγμές της διεργασίας.

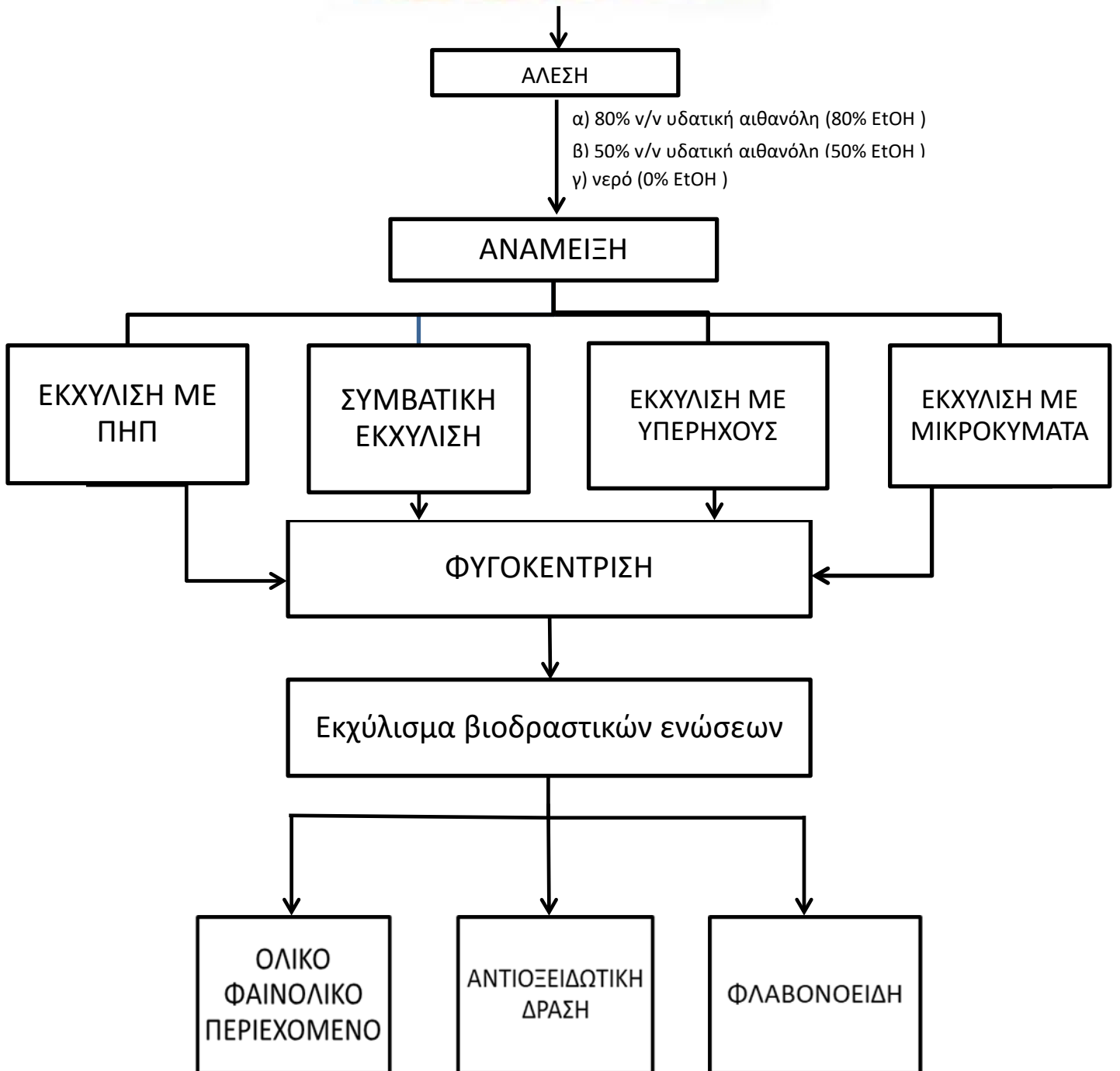
5.7.4 Εκχύλιση υποβοηθούμενη με Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία

Προζυγισμένη ποσότητα αλεσμένου φλοιού πορτοκαλιού (3g) αναμιγνύεται με προκαθορισμένο όγκο νερού. Εδώ αξίζει να σημειωθεί, πως η χρήση αιθανόλης δεν ενδείκνυται στην επεξεργασία με παλμικά ηλεκτρικά πεδία. Έτσι όλα τα δείγματα που πρόκειται να επεξεργαστούν, αναμιγνύονται αρχικά με νερό για την επεξεργασία.

Στην συνέχεια, τα δείγματα τοποθετήθηκαν στο δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα όγκου 400 mL και διαστάσεων 80x100x50 mm. Ύστερα, εξετάστηκε η επίδραση 1000 παλμών, σε πεδίο έντασης 4kV/cm. Το πλάτος παλμού ήταν 15 μs και η συχνότητα 20 Hz.

Μετά από την επεξεργασία και αφού προστέθηκε η απαιτούμενη ποσότητα αιθανόλης στα αντίστοιχα δείγματα, ώστε να έχουμε και πάλι τη γνωστή αναλογία σε κάθε διαλύτη, τα δείγματα αναδεύτηκαν για 2 ώρες σε μαγνητικό αναδευτήρα με σταθερή ταχύτητα 160 rpm.

Προκειμένου να προσδιορίζεται κάθε φορά η ανάκτηση των βιοδραστικών συστατικών, λαμβάναμε μικρή ποσότητα εκχυλίσματος (<1mL) ανά τακτά και σταθερά χρονικά διαστήματα. Έτσι, ήταν δυνατός ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ανακτηθέντων συστατικών σε διάφορες στιγμές της διεργασίας.



Εικόνα 5.8: Διάγραμμα ροής εκχύλισης βιοδραστικών συστατικών από φλοιό πορτοκαλιού

5.8 Αναλυτικές Μέθοδοι

5.8.1 Προσδιορισμός ολικών φαινολικών των εκχυλισμάτων με την μέθοδο Folin-Ciocalteu

Ο προσδιορισμός των ολικών φαινολικών στα εκχυλίσματα έγινε με τη μέθοδο Follin-Ciocalteu [Singleton, 1999]. Η μέθοδος προτάθηκε από τους Otto Follin και Vintila Ciocalteu το 1927, για ποσοτικοποίηση των ολικών φαινολικών συστατικών λόγω της ετερογένειας των φαινολών (διαφορετική δομή, χαρακτηριστικές ομάδες και δραστικότητα). Η ολική τιμή των φαινολών είναι άμεσα συγκρίσιμη μεταξύ διαφορετικών δειγμάτων. Το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu είναι ένα κίτρινο διάλυμα που προκύπτει από την ανάμιξη ένυδρου βολφραμικού νατρίου, ένυδρου μολυβδικού νατρίου, ένυδρου θειϊκού λιθίου, υδροχλωρίου, φωσφορικού οξέος και απιονισμένου νερού

5.8.1.1 Μηχανισμός Αντίδρασης

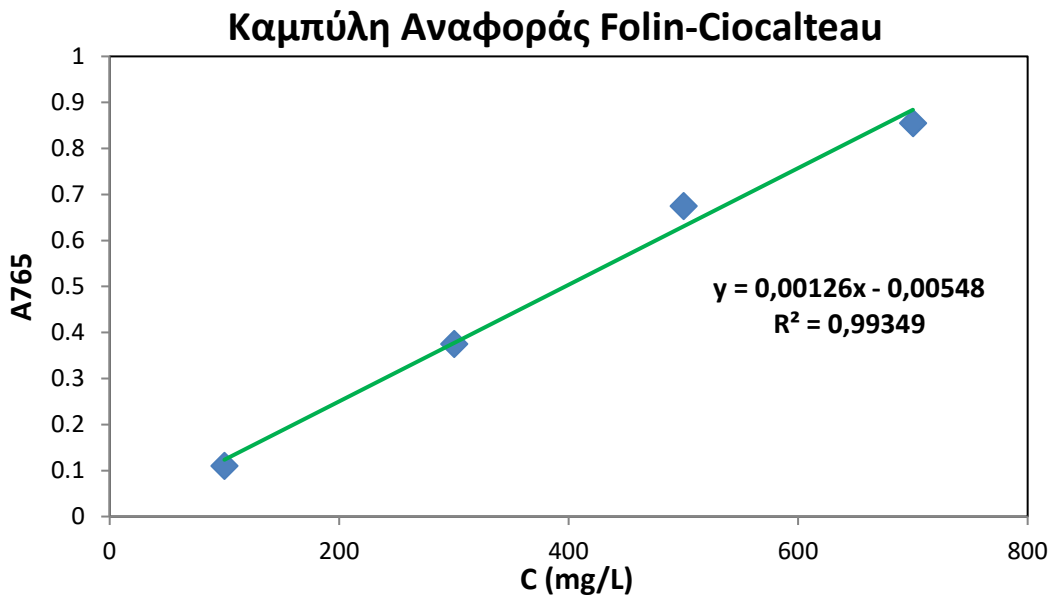
Το σύμπλοκο πολυφωσφοβολφραμικού οξέος στην οξειδωμένη του μορφή είναι άχρωμο ενώ το αντίστοιχο πολυφωσφομολυβδενικό σύμπλοκο είναι κίτρινο όπως και το τελικό διάλυμα. Όταν αυτές οι ουσίες έρθουν σε επαφή δημιουργούν ένα ετεροπολυφωσφοβολφραμικο-μολυβδενικό σύμπλοκο το οποίο όταν αναχθεί θα πάρει μπλε χρώμα. Η προσθήκη ανθρακικού νατρίου ανεβάζει το pH του διαλύματος και δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες για την οξείδωση των φαινολικών συστατικών και την ροή των ηλεκτρονίων στο προαναφερθέν σύμπλοκο. Μέσω της αναγωγής των παραπάνω συμπλόκων και της ένταση του μπλε χρώματος που μπορεί να μετρηθεί στο ορατό φάσμα, μπορεί να ποσοτικοποιηθεί το ολικό φαινολικό περιεχόμενο σε ισοδύναμα του φαινολικού συστατικού σύμφωνα με το οποίο κατασκευάστηκε η καμπύλη αναφοράς [Singleton, 1999].

Μέτρηση

Ο προσδιορισμός του ολικού φαινολικού περιεχομένου γινόταν ως εξής: Δοκιμαστικοί σωλήνες πληρώνονται με 7,9 mL απιονισμένο νερό, 500 μL διαλύματος Folin και 100μL εκχυλίσματος, ενώ για την προετοιμασία ενός τυφλού δείγματος προστίθενται 100 μL απιονισμένο νερό. Μετά από ανάδευση σε vortex, προστίθεται στο μίγμα 1,5 mL διαλύματος 20% (w/v) ανθρακικού νατρίου. Το επόμενο βήμα είναι η καλή ανάδευση στο vortex και ακολουθεί η επώαση των διαλυμάτων στους 40° C για 30min. Έπειτα, πραγματοποιείται φωτομέτρηση σε φασματόμετρο (Helios Unicam, USA) στα 765 nm.

Μετά την φωτομέτρηση στα 765 nm, οι τιμές των μετρήσεων παρεμβάλλονται σε καμπύλη βαθμονόμησης γαλλικού οξέος από όπου υπολογίζεται το ολικό φαινολικό

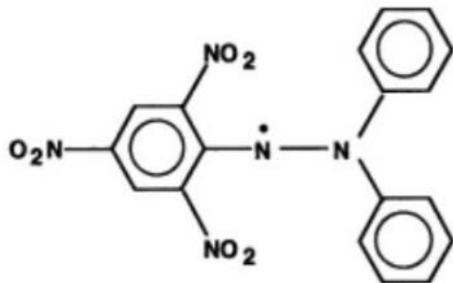
περιεχόμενο και εκφράζεται ως ισοδύναμα mg γαλλικού οξύ (Gallic acid equivalents, GAE) ανά g αλεσμένου φλοιού πορτοκαλιού.



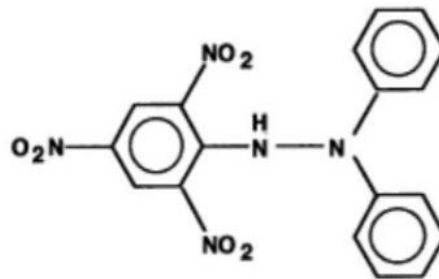
Εικόνα 5.9: Καμπύλη Αναφοράς Folin-Ciocalteu

5.8.2 Προσδιορισμός αντιοξειδωτικής ικανότητας με την μέθοδο DPPH

Η μέθοδος DPPH προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Marsden Blois το 1958. Το μόριο του διφαινυλο-πικρυλ-υδραζυλίου (diphenylpicrylhydrazyl) ή σε συντομογραφία DPPH, αποτελεί μία ελεύθερη ρίζα η οποία έχει το εξής χαρακτηριστικό: Το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο διασπείρεται σε όλο το μήκος του μορίου με αποτέλεσμα να μην διμερίζεται η ελεύθερη ρίζα και να χαρακτηρίζεται πολύ σταθερή σε σύγκριση με τις υπόλοιπες ρίζες. Επίσης, αυτή η διασπορά και μετεγκατάσταση του φορτίου δίνει στο μεθανολικό διάλυμα του DPPH το βαθύ μωβ χρώμα που έχει μέγιστο απορρόφησης στο ορατό φάσμα στα 515 nm. Ο μηχανισμός του συστήματος DPPH-αντιοξειδωτικού παράγοντα προσομοιάζει τα πραγματικά συστήματα στα οποία είναι πιθανό να προκύψουν ελεύθερες ρίζες όπως στην οξείδωση των λιπαρών. Το αντιοξειδωτικό θα δώσει ένα άτομο πρωτονίου στην ελεύθερη ρίζα με αποτέλεσμα αυτή να αναχθεί. Όμως η ανηγμένη μορφή του DPPH δεν χαρακτηρίζεται από βαθύ μωβ χρώμα όπως η ρίζα, αλλά από ένα ελαφρύ κίτρινο που δεν απορροφά σε σημαντικό βαθμό στο ορατό. Συνεπώς, ο βαθμός αποχρωματισμού του διαλύματος DPPH, είναι ανάλογος της αντιοξειδωτικής δράσης του αντιοξειδωτικού παράγοντα [Molyneux et al., 2004].



1: Diphenylpicrylhydrazyl (free radical)



2: Diphenylpicrylhydrazine (nonradical)

Εικόνα 5.10: Μηχανισμός της ελεύθερης ρίζας DPPH

Ο Efficient Concentration (EC50) είναι ένας σημαντικός δείκτης που εκτιμούμε στην μέθοδο DPPH. Το EC50 αντιπροσωπεύει την τιμή της συγκέντρωσης του αντιοξειδωτικού που απαιτείται προκειμένου να απενεργοποιηθεί το 50% της ρίζας DPPH. Είναι αναμενόμενο ότι όσο μεγαλύτερη είναι η αντιοξειδωτική δράση μίας ουσίας, τόσο μικρότερος θα είναι ο δείκτης EC50, διότι απαιτείται μικρότερη ποσότητα αντιοξειδωτικού για να απενεργοποιηθεί η ίδια ποσότητα ρίζας [Molyneux et al., 2004].

Οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν στην πειραματική διαδικασία για τον υπολογισμό της αντιοξειδωτικής ικανότητας με την μέθοδο DPPH ήταν:

- Παρασκευή του διαλύματος DPPH: Σε ογκομετρική φιάλη των 100 mL, διαλύονται 0,0025 g DPPH σε περίπου 50 mL μεθανόλης. Αφού γίνει καλή ανακίνηση με το vortex, συμπληρώνεται η φιάλη με μεθανόλη μέχρι τη χαραγή. Στη συνέχεια, αναδεύεται καλά και αφήνεται σε σκιερό μέρος. Το διάλυμα που προέκυψε έχει συγκέντρωση 25 mg/L.
- Αντίδραση διαλυμάτων DPPH-αντιοξειδωτικού: Σε δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθεται 3,9 mL διαλύματος DPPH 25ppm και 100 μL εκχυλίσματος. Παρασκευάζεται και το τυφλό που έχει 4 mL διαλύματος DPPH χωρίς αντιοξειδωτικό. Ακολουθεί ανάδευση και επώαση των δειγμάτων για 30 min σε σκιερό μέρος.
- Φωτομέτρηση: Ακολουθεί φωτομέτρηση των δειγμάτων στο φωτόμετρο στα 515 nm.

Το αποτέλεσμα για την αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων φαινολικών συστατικών από φλοιό πορτοκαλιού υπολογίζεται ως IC50 (g φλοιού πορτοκαλιού/g DPPH). Το ποσοστό της δέσμευσης της DPPH ρίζας εκτιμώμενο από το ποσοστό του εναπομένοντος αντιδραστηρίου DPPH (% rem) είναι ανάλογο της συγκέντρωσης της αντιοξειδωτικής ουσίας. Η συγκέντρωση του εκχυλίσματος που προκαλεί μείωση στην αρχική συγκέντρωση του DPPH κατά 50% ορίζεται ως IC50. Συνεπώς όσο μικρότερη

ποσότητα δείγματος απαιτείται ανά 1 g DPPH, τόσο πιο μεγάλη είναι η αντιοξειδωτική ικανότητα του υλικού.

5.8.3 Προσδιορισμός Ολικών Φλαβονοειδών – Μέθοδος χλωριούχου αργιλίου

Ο προσδιορισμός των φλαβονοειδών στα δείγματα έγινε με τη χρωματομετρική μέθοδο του χλωριούχου αργιλίου. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η προετοιμασία κάθε δείγματος είναι η εξής:

Σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούνται 400μL νερού και 100μL εκχυλίσματος, ενώ για το τυφλό δείγμα τοποθετούνται 500μL νερού. Έπειτα, προστίθενται 30 μL υδατικού διαλύματος NaNO_2 5% (w/v) και αφήνονται να επώασουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για $t=5\text{min}$. Στην συνέχεια προστίθενται 30μL υδατικού διαλύματος AlCl_3 10% (w/v) και αφήνονται να επώασουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για $t=1\text{min}$. Μετά, προστίθενται 200 μL υδατικού διαλύματος NaOH 1M και τέλος συμπληρώνουμε με 240 μL απιονισμένου H_2O , ούτως ώστε ο τελικός όγκος να είναι 1mL.

Τα δείγματα μετά την προσθήκη του κάθε αντιδραστηρίου οδηγήθηκαν για ανάδευση σε αναδευτήρα τύπου Vortex. Στη συνέχεια αφέθηκαν για επώαση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, για $t=15\text{min}$. Η απορρόφηση του κάθε δείγματος προσδιορίστηκε με φωτόμετρο UV-Vis σε μήκος κύματος $\lambda=510\text{nm}$. Μετά την μέτρηση, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των φλαβονοειδών ανά mL εκχυλίσματος, μέσω της σχέσης $C(\text{mg/mL}) = 0,4224 \cdot A - 0,0209$. Με κατάλληλους υπολογισμούς, προκύπτει και η τελική συγκέντρωση mg φλαβονοειδών ανά γραμμάριο αλεσμένου φλοιού πορτοκαλιού.

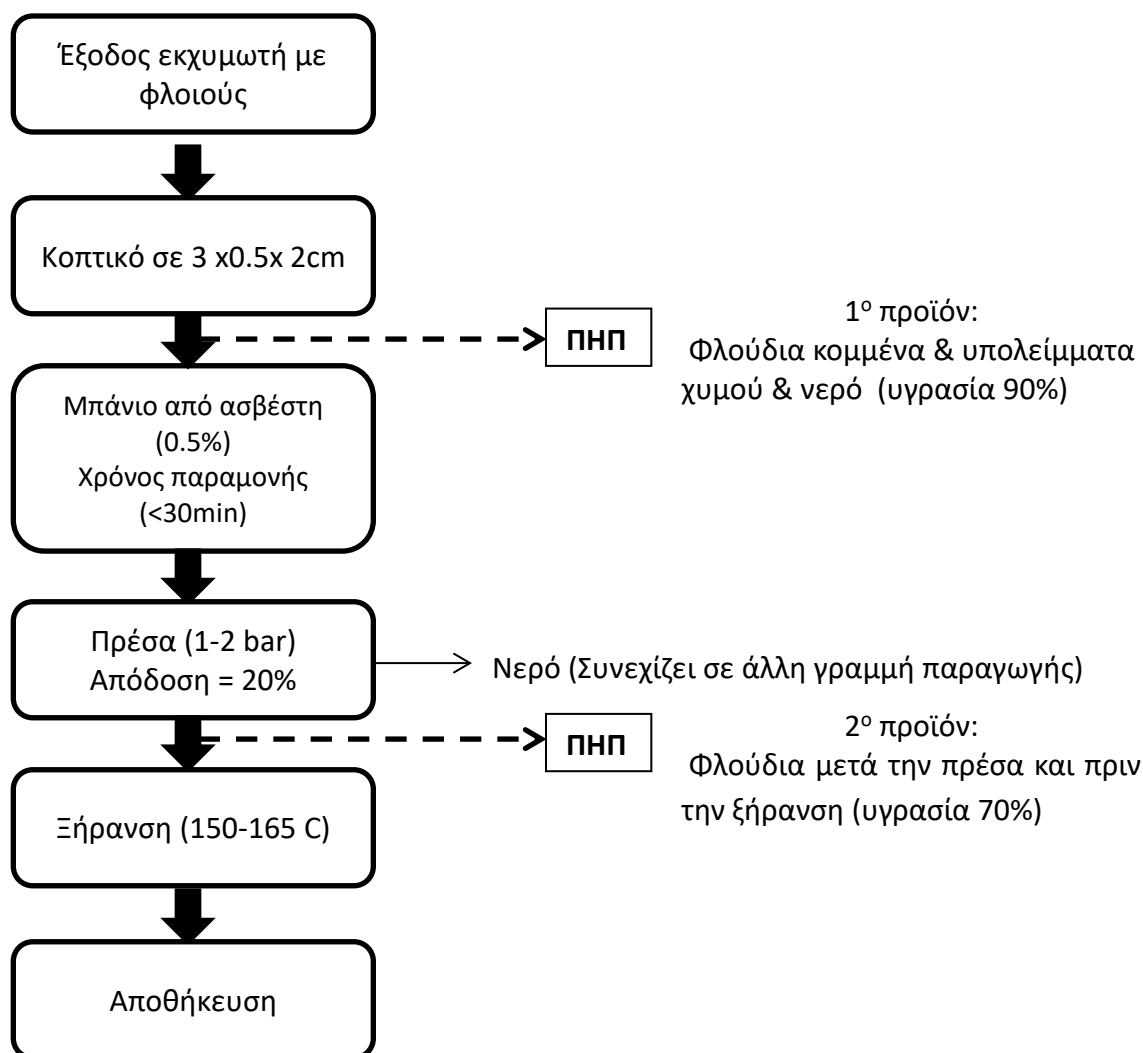
5.9 Στατιστική επεξεργασία

Για την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων όσον αφορά στην επίδραση των παλμικών ηλεκτρικών πεδίων στην ξήρανση με αέρα και στην εκχύλιση αντιοξειδωτικών ουσιών μέσω μη θερμικών τεχνολογιών, εφαρμόζεται η ανάλυση διακύμανσης ANOVA ($p=0.05$) και ο έλεγχος Duncan ($\alpha= 0.05$) για να αποτιμηθούν, για κάθε παράγοντα χωριστά, οι σημαντικές διαφορές μεταξύ των εναλλακτικών περιπτώσεων (STATISTICA® 7.0, StatSoft Inc., Tulsa, USA).

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

6.1 Προκαταρκτικά πειράματα χρήσης των ΠΗΠ στην γραμμή παραγωγής της ξήρανσης του φλοιού πορτοκαλιού – Επιλογή σημείου της παραγωγικής διαδικασίας που θα χρησιμοποιηθούν τα ΠΗΠ

Με βάση τη βιβλιογραφία, τα ΠΗΠ είναι μία μη θερμική τεχνολογία που στοχεύει στην ηλεκτροδιάτρηση των φυτικών ιστών και έχει ως στόχο την αύξηση της απόδοσης της παραγωγικότητας στην εκάστοτε διεργασία που χρησιμοποιείται. Στην παρούσα διπλωματική, τα ΠΗΠ εφαρμόστηκαν σε παραπροϊόντα φλοιού πορτοκαλιού ως προεπεξεργασία της ξήρανσής τους, με στόχο η περιεχόμενη υγρασία τους να αφαιρεθεί ταχύτερα και λόγω της ηλεκτροδιάτρησης που προκαλούν τα ΠΗΠ στους φλοιούς. Ο στόχος της εφαρμογής των ΠΗΠ ήταν να αξιολογηθεί αν υπάρχει σημαντική διαφορά στον ρυθμό ξήρανσης των επεξεργασμένων προϊόντων, σε σχέση με τα ανεπεξέργαστα και για το αν τα ΠΗΠ οδηγούν στην μείωση του χρόνου ξήρανσης και ως εκ τούτου στην μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας.



Εικόνα 6.1 Υποψήφια σημεία ένταξης των ΠΗΠ στο διάγραμμα ροής της παραγωγικής διαδικασίας για τη μετατροπή του φλοιού πορτοκαλιού σε ζωοτροφή

Στην παραπάνω εικόνα 6.1 απεικονίζεται η τυπική διαδικασία παραγωγής που ακολουθείται στην βιομηχανία για την αξιοποίηση των παραπροϊόντων φλοιού πορτοκαλιού και την μετατροπή τους σε ζωοτροφή. Συγκεκριμένα, ο φλοιός, αφότου εξέλθει από τον αποχυμωτή, ως παραπροϊόν της διαδικασίας της χυμοποίησης, περνάει από κοπτικό μηχάνημα, το οποίο τον κόβει σε σχήμα ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου με διαστάσεις $3 \times 0.5 \times 2 \text{ cm}^3$. Στην συνέχεια θα τοποθετηθεί σε λουτρό με ασβέστη σε περιεκτικότητα 0.5%, στο οποίο και θα παραμείνει για ένα χρονικό διάστημα μικρότερο των 30 λεπτών. Όσο ο φλοιός βρίσκεται στο λουτρό, ο ασβέστης δημιουργεί σύμπλοκα, μέσω γεφυρών ασβεστίου, με την πηκτίνη. Έτσι ο φλοιός θα αποκτήσει μια πιο σκληρή μορφή και θα είναι έτοιμος να προχωρήσει στο

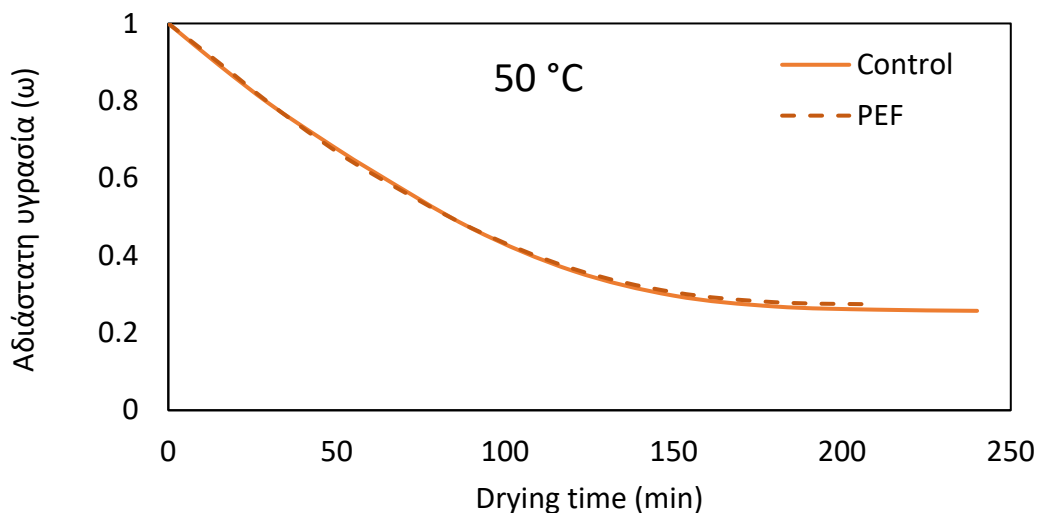
επόμενο στάδιο, όπου εισέρχεται στην πρέσα. Εκεί θα του ασκηθεί πίεση από 1 έως 2 bar ώστε να αφαιρεθεί ποσότητα υγρού και να προκύψει προϊόν με περιεχόμενη υγρασία 70%. Η πρέσα έχει απόδοση 20% και το υγρό που απομακρύνεται από αυτή, θα συνεχίσει σε άλλη γραμμή παραγωγής, μαζί με το γαλάκτωμα που προκύπτει από την ρήψη νερού στον φλοιό κατά τη χυμοποίηση και την απομάκρυνση του αιθέριου ελαίου από αυτόν. Μετά την πρέσα, το προϊόν θα περάσει από φούρνο σε θερμοκρασία 300° C και στη συνέχεια θα αποθηκευτεί, έχοντας λάβει την τελική του μορφή.

Με αυτά τα δεδομένα διακρίνονται 2 σημεία της γραμμής παραγωγής στα οποία θα μπορούσαμε να εντάξουμε τα ΠΗΠ. Το πρώτο σημείο (**Προϊόν 1**) είναι αμέσως μετά την έξοδο του κοπτικού μηχανήματος και πριν το λουτρό με τον ασβέστη, με το προϊόν να έχει 90% περιεχόμενη υγρασία και το δεύτερο σημείο (**Προϊόν 2**) βρίσκεται μετά την έξοδο της πρέσας και πριν την είσοδο του φούρνου, με το προϊόν να έχει 70% περιεχόμενη υγρασία.

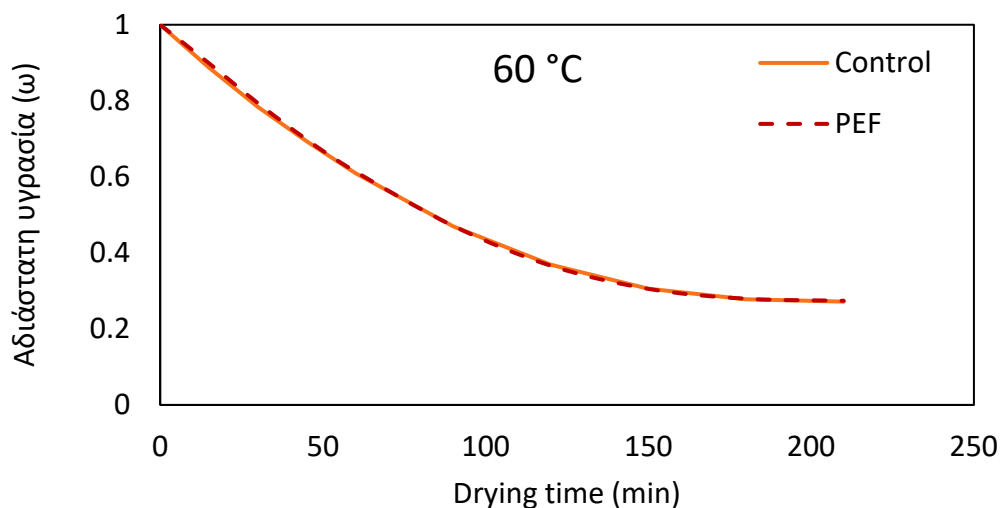
Έτσι θα γίνει διερεύνηση και στα 2 προϊόντα για να αποφασιστεί σε ποιο από τα 2 θα μπορούσε να εφαρμοσθεί η επεξεργασία με τα ΠΗΠ και να συνεχίσει στην παραγωγή, ώστε η επίδραση των ΠΗΠ να είναι πιο σημαντική επιτυγχάνοντας το βέλτιστο αποτέλεσμα όσον αφορά στην επιτάχυνση της δαπανηρής ενεργειακά ξήρανσης με αέρα των φλοιών πορτοκαλιού.

6.1.1 Μελέτη της επίδρασης των ΠΗΠ στην κινητική της ξήρανσης του προϊόντος 2 (φλούδια μετά την πρέσα και πριν την ξήρανση, υγρασία 70%)

Παρακάτω παρουσιάζονται οι καμπύλες ξήρανσης στους 50 και 60° C του προϊόντος 2 (φλούδια μετά την πρέσα και πριν την ξήρανση, υγρασία 70%), για τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ και τα ανεπεξέργαστα δείγματα (control).



Διάγραμμα 6.1: Καμπύλες ξήρανσης στους 50° C για ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα με ΠΗΠ (4kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 1000 παλμοί) δείγματα φλοιού πορτοκαλιού από το προϊόν 2



Διάγραμμα 6.2: Καμπύλες ξήρανσης στους 60° C για ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα με ΠΗΠ (4kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 1000 παλμοί) δείγματα φλοιού πορτοκαλιού από το προϊόν 2

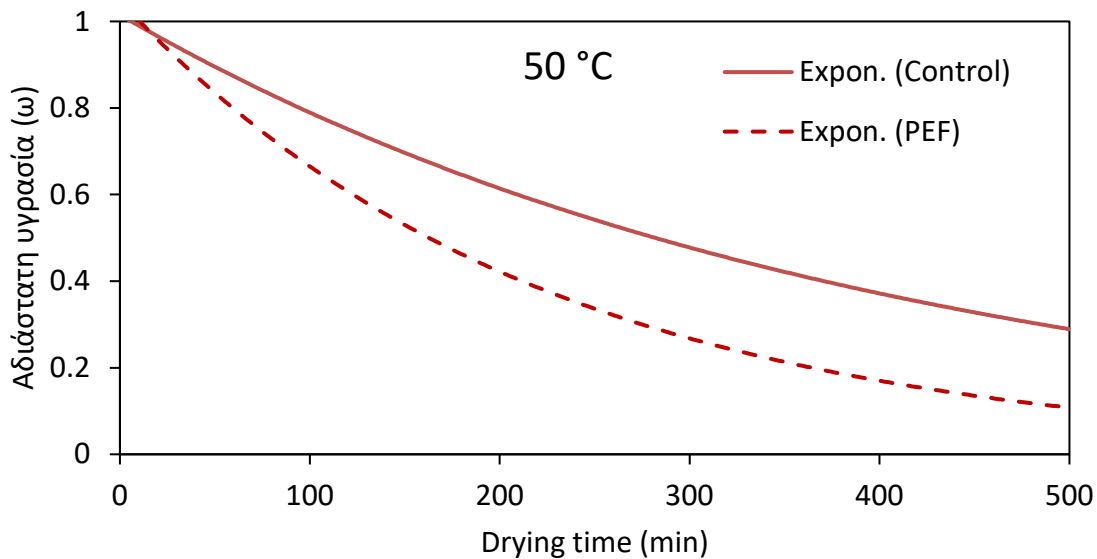
Μέσα από τα διαγράμματα 6.1 και 6.2 δεν παρατηρούνται διαφορές μεταξύ των ανεπεξέργαστων και επεξεργασμένων με ΠΗΠ (4kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 1000 παλμοί) δειγμάτων του προϊόντος 2 σε καμία από τις δύο θερμοκρασίες. Το

γεγονός αυτό οφείλεται, μεταξύ άλλων, στα σύμπλοκα της πηκτίνης και του ασβέστη που έχουν δημιουργηθεί.

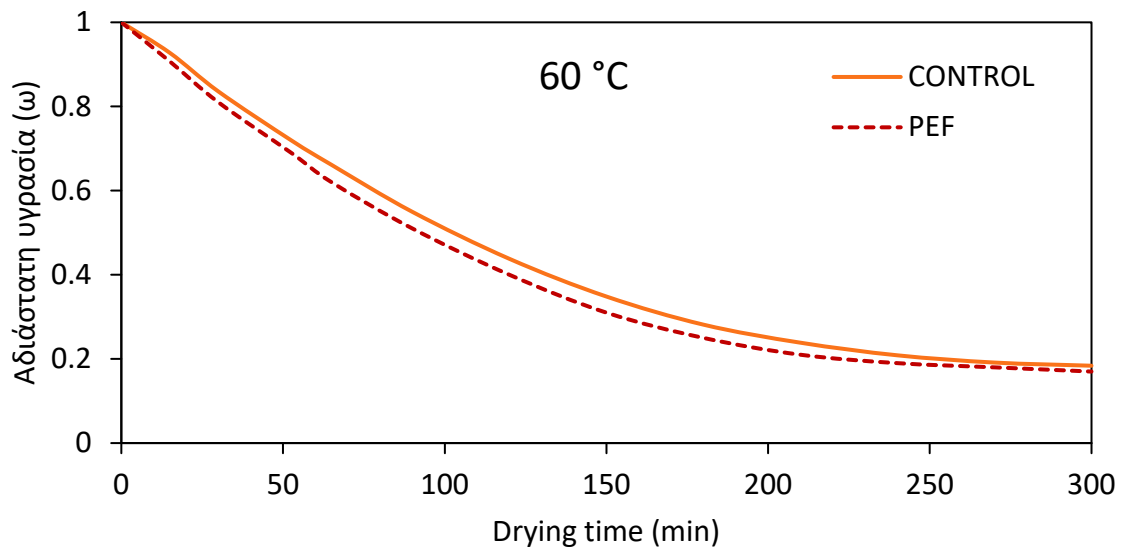
Έτσι είναι εμφανές, πως η ένταση των παλμικών ηλεκτρικών πεδίων στην γραμμή παραγωγής, αμέσως μετά την έξοδο της πρέσας και πριν την είσοδο στον φούρνο, δεν προτείνεται, καθώς τόσο ο χρόνος ξήρανσης, όσο και η αδιάστατη υγρασία, παραμένουν αμετάβλητες σε σχέση με το ανεπεξέργαστο προϊόν.

6.1.2 Μελέτη της επίδρασης των ΠΗΠ στην κινητική της ξήρανσης του προϊόντος 1 (φλούδια κομμένα & υπολείμματα χυμού & νερό , υγρασία 90%)

Το προϊόν αυτό (φλούδια κομμένα & υπολείμματα χυμού & νερό , υγρασία 90%) έχει μόλις περάσει από το κοπτικό μηχάνημα και είναι έτοιμο να εισέλθει στο λουτρό με τον ασβέστη. Η επεξεργασία με ΠΗΠ έγινε στο προϊόν αυτό παρακάμπτοντας τα στάδια του λουτρού με τον ασβέστη και της πρέσας. Παρακάτω παρουσιάζονται οι καμπύλες ξήρανσης στους 50 και στους 60° C του προϊόντος 1, για τα επεξεργασμένα με ΠΗΠ και τα ανεπεξέργαστα δείγματα.



Διάγραμμα 6.3: Καμπύλες ξήρανσης στους 50° C για ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα με ΠΗΠ (4kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 1000 παλμοί) δείγματα φλοιού πορτοκαλιού από το προϊόν 1 (έχοντας παραλείψει τα στάδια του λουτρού και της πρέσας)



Διάγραμμα 6.4: Καμπύλες ξήρανσης στους 60° C για ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα με ΠΗΠ (4kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 1000 παλμοί) δείγματα φλοιού πορτοκαλιού από το προϊόν 1 (έχοντας παραλείψει τα στάδια του λουτρού και της πρέσας)

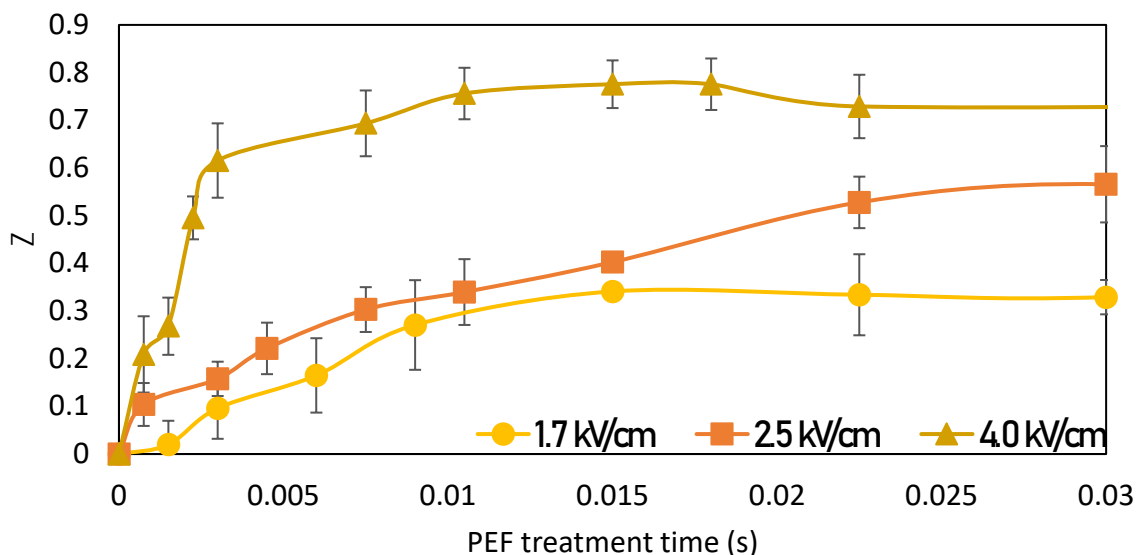
Μέσα από τα διαγράμματα 6.3 και 6.4 παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των ανεπεξέργαστων και επεξεργασμένων με ΠΗΠ (4kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 1000 παλμοί) δειγμάτων του προϊόντος 1 και στις δύο θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, παρατηρείται πως ο ρυθμός ξήρανσης των επεξεργασμένων με ΠΗΠ δειγμάτων, είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό των ανεπεξέργαστων, γεγονός αναμενόμενο, αφού η ηλεκτροδιάτρηση ενισχύει τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας.

Συμπερασματικά, από τα προκαταρκτικά πειράματα φάνηκε πως η χρήση των ΠΗΠ στην ήδη υπάρχουσα γραμμή παραγωγής είναι εφικτή αμέσως μετά την έξοδο της φλούδας από το κοπτικό. Έτσι, η μελέτη της επίδρασης των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων στην κινητική της ξήρανσης του φλοιού πορτοκαλιού, θα διεξαχθεί για το προϊόν 1.

6.2 Μελέτη της επίδρασης των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων στην κινητική της ξήρανσης του φλοιού πορτοκαλιού

6.2.1 Δείκτης κυτταρικής διάρρηξης (Z) στον φλοιό του πορτοκαλιού

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα του δείκτη κυτταρικής διάρρηξης (Z) σε δείγματα φλοιού πορτοκαλιού (προϊόν 1) σε διαφορετικής έντασης ηλεκτρικά πεδία (1.7 - 4.0 kV/cm) και χρόνου επεξεργασίας.



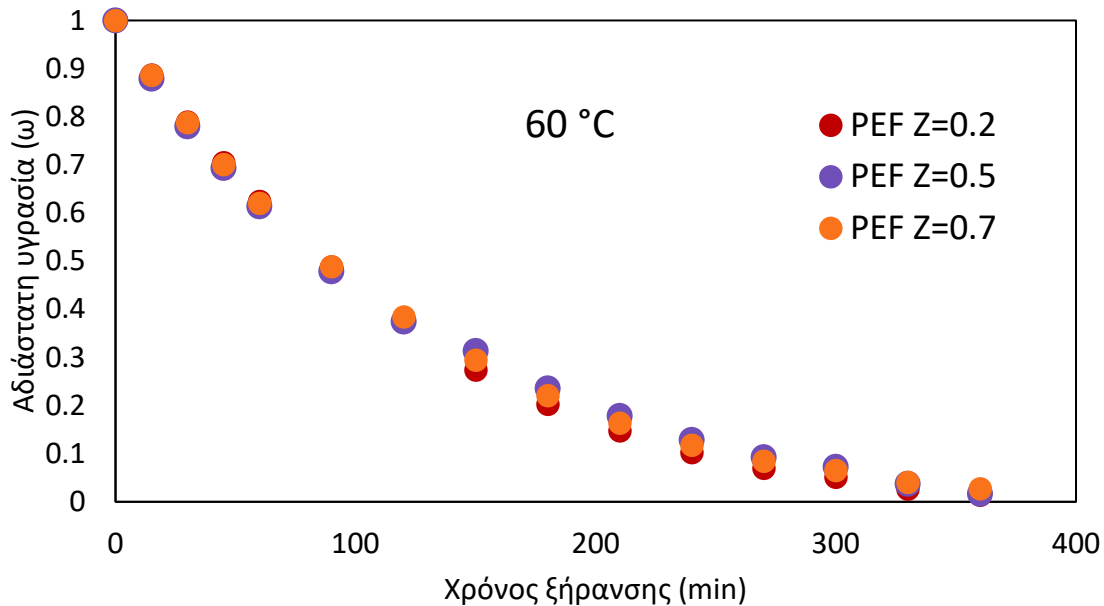
Διάγραμμα 6.5 Δείκτης κυτταρικής διάρρηξης (Z) για διάφορους χρόνους επεξεργασίας των δειγμάτων φλοιού πορτοκαλιού σε τρεις διαφορετικές εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου (1.7kV/cm, 2.5kV/cm, 4.0 kV/cm). Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση μεταξύ τριών μετρήσεων

Παρατηρείται ότι, για κάθε τιμή της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, σε μικρούς χρόνους επεξεργασίας υπάρχει σημαντική αύξηση του δείκτη κυτταρικής διάρρηξης Z ενώ σε μεγαλύτερους χρόνους εμφανίζεται μικρότερη αύξηση του Z. Η μέγιστη τιμή που φαίνεται να παίρνει ο Z, είναι το 0.8 για όλες τις συνθήκες που μελετήθηκαν.

Επίσης όσο μεγαλώνει η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, ο δείκτης κυτταρικής διάρρηξης αυξάνεται πιο γρήγορα σε σχέση με το χρόνο επεξεργασίας.

6.2.2. Κινητικό πείραμα Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων στην κινητική της ξήρανσης του φλοιού πορτοκαλιού – Επιλογή συνθηκών ΠΗΠ

Στην συνέχεια, διεξήχθη κινητικό πείραμα Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων σε 3 διαφορετικές συνθήκες όπου επιτυγχάνεται διαφορετική τιμή του δείκτη κυτταρικής διάρρηξης, προκειμένου να επιλεγεί η κατάλληλη συνθήκη επεξεργασίας με ΠΗΠ. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.

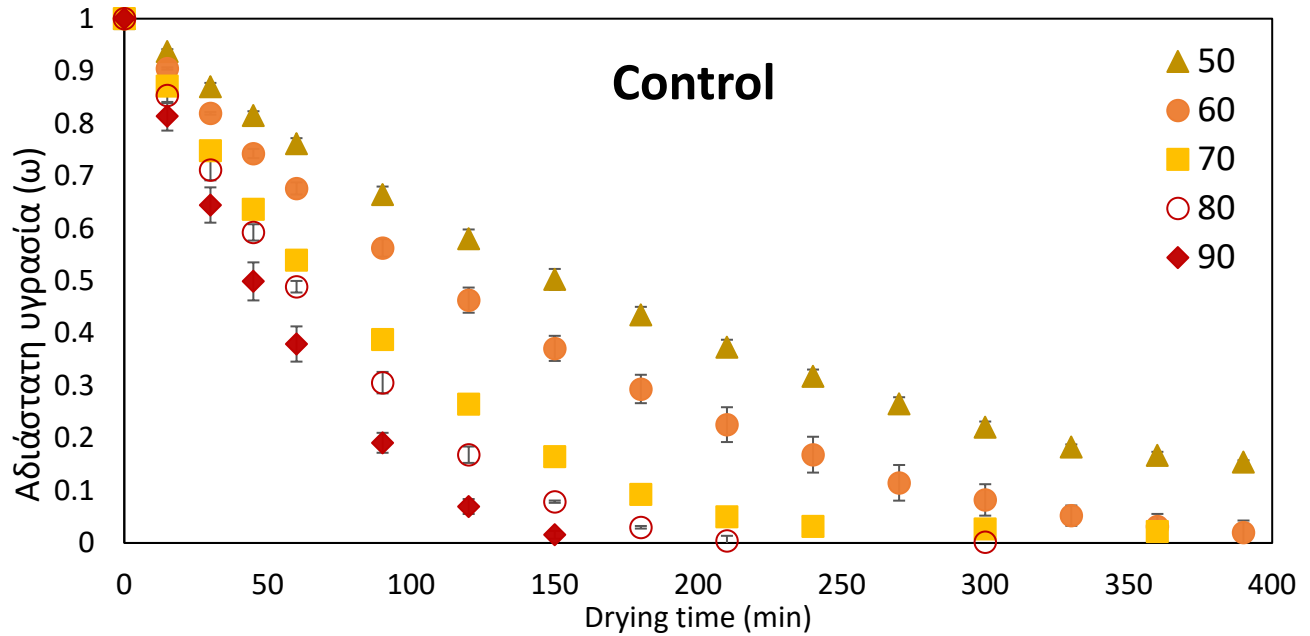


Διάγραμμα 6.6: Καμπύλες ξήρανσης στους 60° C για προεπεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα σε διαφορετικές συνθήκες (διαφορετικοί δείκτες κυτταρικής διάρρηξης (0.2, 0.5, 0.7))

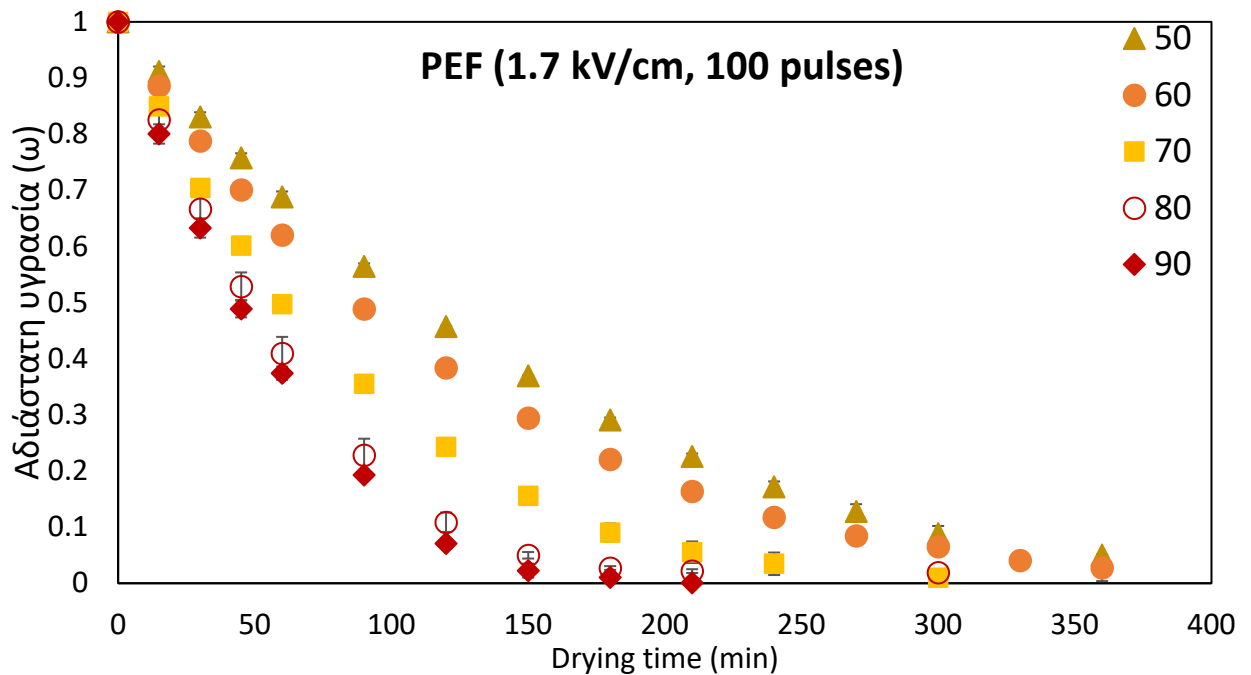
Παρατηρείται, πως δεν υπήρξαν σημαντικές διαφορές στους ρυθμούς ξήρανσης μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών προεπεξεργασίας με ΠΗΠ (διαφορετικοί δείκτες κυτταρικής διάρρηξης Z). Έτσι λοιπόν, για το κινητικό πείραμα της ξήρανσης, επιλέχθηκαν οι λιγότερο έντονες συνθήκες ενεργειακά, δηλαδή αυτές που αντιστοιχούν σε ένταση πεδίου 1.7 kV/cm και 100 παλμούς (δείκτης κυτταρικής διάρρηξης ίσος με 0.2), καθώς δίνει το ίδιο αποτέλεσμα (χρόνος ξήρανσης) με την πιο έντονη συνθήκη των ΠΗΠ, που αντιστοιχεί σε δείκτη κυτταρικής διάρρηξης ίσο με 0.8.

6.2.3 Επίδραση των παλμικών ηλεκτρικών πεδίων στις καμπύλες ξήρανσης του φλοιού πορτοκαλιού

Παρακάτω παρουσιάζονται οι καμπύλες ξήρανσης φλοιού πορτοκαλιού σε θερμοκρασίες από 50 έως 90°C για ανεπεξέργαστα και προεπεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα (1.7kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 100 παλμοί).

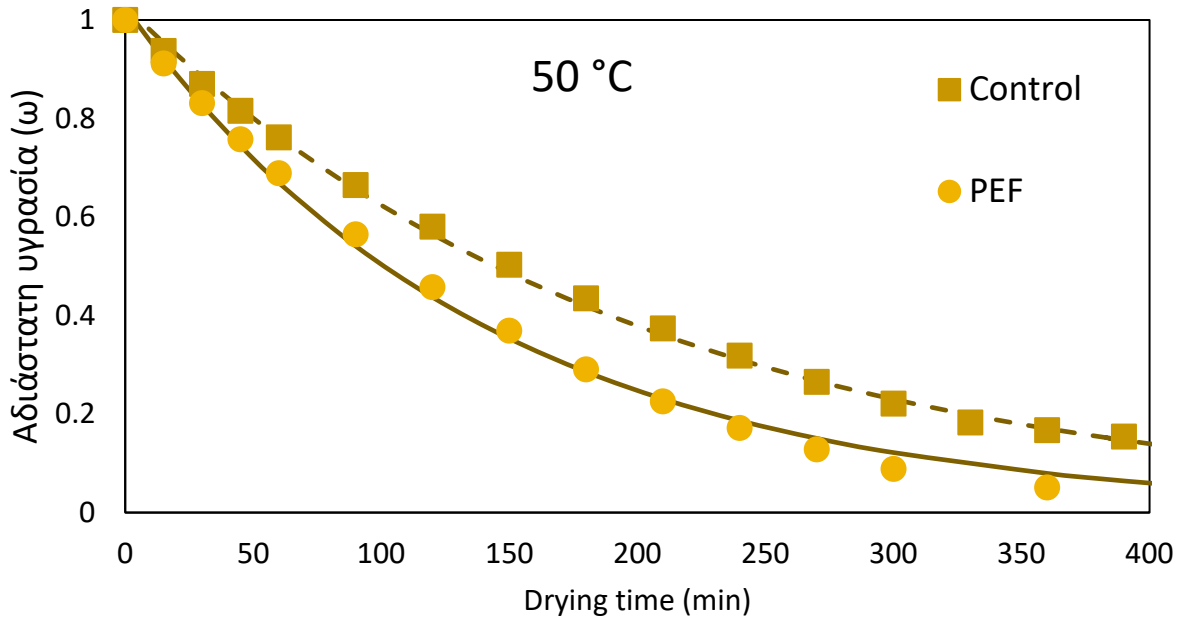


Διάγραμμα 6.7: Καμπύλες ξήρανσης (50-90° C) για ανεπεξεργαστα δείγματα φλοιού πορτοκαλιού. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση μεταξύ τριών μετρήσεων



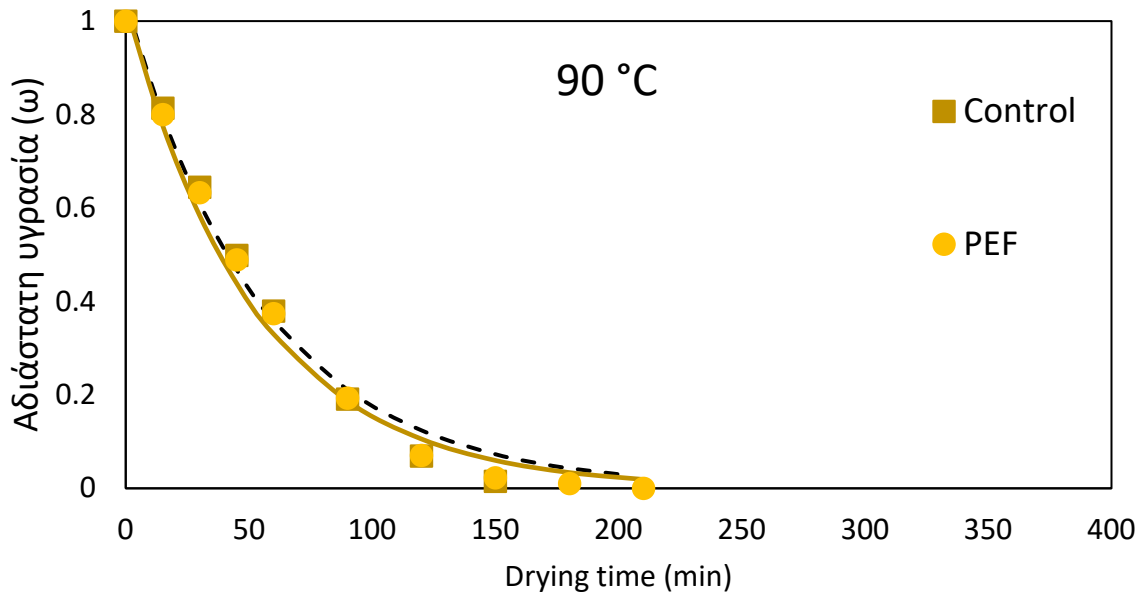
Διάγραμμα 6.8: Καμπύλες ξήρανσης (50-90° C) για επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα φλοιού πορτοκαλιού (1.7kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 100 παλμοί). Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση μεταξύ τριών μετρήσεων

Αρχικά παρατηρείται ότι στις πιο ήπιες θερμοκρασίες, ο ρυθμός ξήρανσης των προεπεξεργασμένων με ΠΗΠ δειγμάτων είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό των ανεπεξεργαστων δειγμάτων. Αυτό δικαιολογείται από το γεγονός ότι η επεξεργασία με ΠΗΠ προκαλεί ηλεκτροδιάτρηση στους ιστούς του φλοιού πορτοκαλιού, με αποτέλεσμα να ενισχύονται τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και ο ρυθμός με τον οποίο απομακρύνεται η υγρασία από τα δείγματα. Η μεγάλη διαφορά του ρυθμού ξήρανσης απεικονίζεται καλύτερα στο διάγραμμα που ακολουθεί.



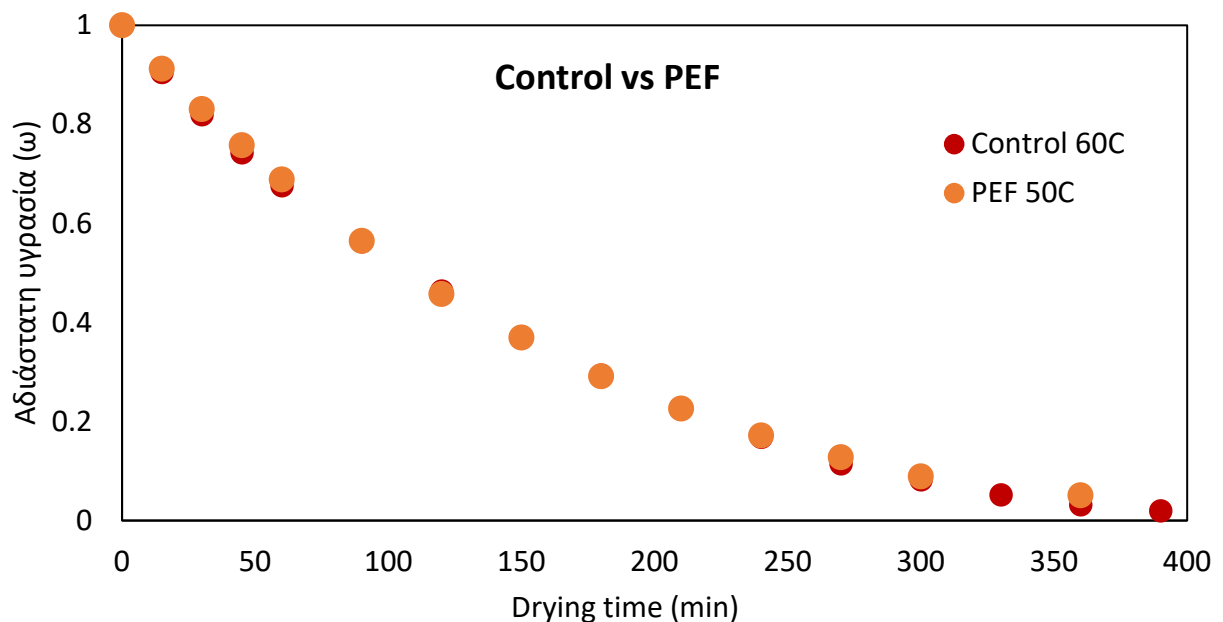
Διάγραμμα 6.9: Καμπύλες ξήρανσης στους 50° C για ανεπεξεργαστα και επεξεργασμένα με ΠΗΠ (1,7kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 100 παλμοί) δείγματα φλοιού πορτοκαλιού. Οι συνεχείς γραμμές απεικονίζουν την προσαρμογή της εξίσωσης (5.4) στα πειραματικά δεδομένα

Γενικά, με την αύξηση της θερμοκρασίας εμφανίζονται μικρότερες διαφορές μεταξύ των ρυθμών ξήρανσης των δειγμάτων. Συγκεκριμένα στους 50, 60 και 70° C παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των επεξεργασμένων με ΠΗΠ δειγμάτων και των ανεπεξεργαστων, ενώ στους 80°C και τους 90°C δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές. Το γεγονός αυτό είναι λογικό, διότι σε αυτές τις έντονες συνθήκες, ο ρυθμός ξήρανσης επηρεάζεται σημαντικά από την υψηλή θερμοκρασία και έτσι η επίδραση της επεξεργασίας με ΠΗΠ στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας θεωρείται αμελητέα. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται πιο αναλυτικά το γεγονός που προαναφέρθηκε, καθώς οι 90° C είναι μια αρκετά υψηλή θερμοκρασία ξήρανσης και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας είναι πολύ πιο έντονα.



Διάγραμμα 6.10: Καμπύλες ξήρανσης στους 90° C για ανεπεξέργαστα και επεξεργασμένα με ΠΗΠ (1,7kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 100 παλμοί) δείγματα φλοιού πορτοκαλιού. Οι συνεχείς γραμμές απεικονίζουν την προσαρμογή της εξίσωσης (5.4) στα πειραματικά δεδομένα

Με βάση τα διαγράμματα 6.7 και 6.8 μπορεί επιπλέον να παρατηρηθεί, πως μέσω της προεπεξεργασίας με ΠΗΠ μπορεί να επιτευχθεί το ίδιο αποτέλεσμα με την ξήρανση χωρίς επεξεργασία αλλά σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Το γεγονός αυτό απεικονίζεται καλύτερα στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Διάγραμμα 6.11: Σύγκριση καμπύλης ξήρανσης στους 60° C για ανεπεξέργαστα και στους 50° C για

επεξεργασμένα με ΠΗΠ (1,7kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 100 παλμοί) δείγματα φλοιού πορτοκαλιού

Εδώ παρατηρείται πως ο ρυθμός της ξήρανσης του επεξεργασμένου με ΠΗΠ δείγματος στους 50° C είναι ο πανομοιότυπος με τον ρυθμό της ξήρανσης του ανεπεξέργαστου δείγματος στους 60° C. Έτσι συμπεραίνουμε πως με τη χρήση των ΠΗΠ μπορούμε να πετύχουμε το ίδιο αποτέλεσμα που θα πετυχαίναμε χωρίς αυτά, αλλά με μείωση της θερμοκρασίας έως και 10° C.

Συμπερασματικά, οι ρυθμοί ξήρανσης επηρεάστηκαν σημαντικά από την επεξεργασία με ΠΗΠ, γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της μελέτης των Gachovska et al. (2008), στην οποία κατά την ξήρανση καρότου οι ρυθμοί ξήρανσης των δειγμάτων αυξήθηκαν κατά $69.7 \pm 0.10\%$ έπειτα από προεπεξεργασία με ΠΗΠ (1.5 kV/cm, 50 παλμοί), σε σχέση με τα ανεπεξέργαστα δείγματα.

Στα πειραματικά δεδομένα προσαρμόσθηκε ο 2^{ος} νόμος του Fick (Εξ. 5.4) από όπου υπολογίστηκαν οι φαινόμενοι συντελεστές διάχυσης D_{eff} . Στην συνέχεια προσαρμόσθηκε και η εξίσωση Arrhenius (Εξ. 5.5) από όπου υπολογίσθηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης E_a για τα ανεπεξέργαστα και για τα προεπεξεργασμένα με ΠΗΠ (1.7 kV/cm, 20 Hz, 15 μs πλάτος παλμού, 100 παλμοί) δείγματα φλοιού πορτοκαλιού για όλες τις θερμοκρασίες ξήρανσης (50-90°C).

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται οι παράμετροι των μοντέλων για κάθε μελετώμενο δείγμα.

Πίνακας 6.1: Φαινόμενοι συντελεστές διάχυσης για ξήρανση σε επεξεργασμένα με ΠΗΠ (1.7kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 100 παλμοί) και ανεπεξέργαστα δείγματα φλοιού πορτοκαλιού σε θερμοκρασίες 50-90° C και ενέργειες ενεργοποίησης

Συντελεστές διάχυσης D_{eff} (m ² /s)		
Θερμοκρασία ξήρανσης	Control	PEF (1.7 kV/cm, 100 pulses)
50°C	$2.98 \cdot 10^{-10} \pm 1.0808 \cdot 10^{-11}$ g	$4.42 \cdot 10^{-10} \pm 1.0202 \cdot 10^{-11}$ f
60°C	$4.66 \cdot 10^{-10} \pm 1.0606 \cdot 10^{-11}$ ef	$5.46 \cdot 10^{-10} \pm 1.0606 \cdot 10^{-11}$ e
70°C	$5.39 \cdot 10^{-10} \pm 1.0909 \cdot 10^{-11}$ e	$7.77 \cdot 10^{-10} \pm 1.0707 \cdot 10^{-11}$ d
80°C	$8.76 \cdot 10^{-10} \pm 1.0606 \cdot 10^{-11}$ c	$1.02 \cdot 10^{-9} \pm 9.0202 \cdot 10^{-10}$ b
90°C	$1.11 \cdot 10^{-9} \pm 9.1111 \cdot 10^{-10}$ a	$1.15 \cdot 10^{-9} \pm 9.1515 \cdot 10^{-10}$ a
E_a (kJ/mol)	30.52±2.25	28.75±3.14

Τα ± αντιπροσωπεύουν το τυπικό σφάλμα που προκύπτει από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στη Εξ. Χ. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) μεταξύ των διαφορετικών θερμοκρασιών ξήρανσης και τη χρήση ή μη της προεπεξεργασίας με ΠΗΠ από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από factorial ANOVA analysis για τις δυο μεταβλητές.

Παρατηρείται ότι ο φαινόμενος συντελεστής διάχυσης D_{eff} του φλοιού πορτοκαλιού για την ίδια θερμοκρασία είναι μεγαλύτερος στα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα από ότι στα ανεπεξέργαστα. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται σε όλες τις θερμοκρασίες, εκτός από τους 90° C, όπου ο συντελεστής διάχυσης είναι σχεδόν ίδιος ανάμεσα σε επεξεργασμένα και ανεπεξέργαστα δείγματα. Γενικά παρατηρείται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας, οι διαφορές ανάμεσα στους συντελεστές διάχυσης μεταξύ επεξεργασμένων και ανεπεξέργαστων δειγμάτων μειώνονται. Συγκεκριμένα, στους 50° C υπάρχει αύξηση κατά 48%, ενώ στους 80° C αυξάνεται κατά 16%.

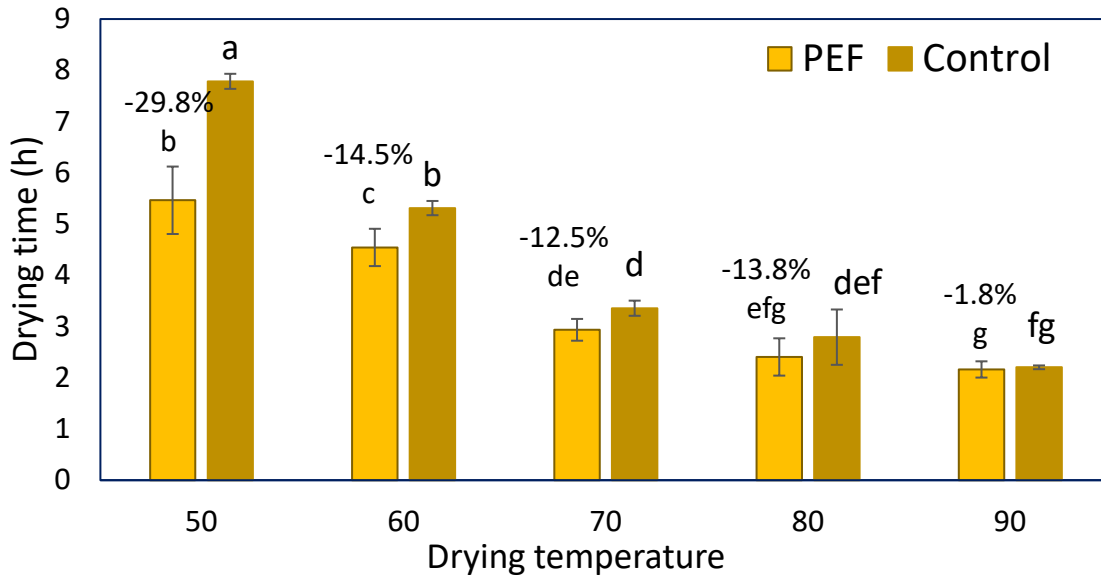
Τα αποτελέσματα των φαινόμενων συντελεστών διάχυσης συμβαδίζουν με την μελέτη των Lebonka et al. (2007a) όπου, κατά την ξήρανση πατάτας σε θερμοκρασίες 30-70°C, επισημάνθηκε ότι ο D_{eff} είναι συνάρτηση του δείκτη κυτταρικής διάρρηξης. Επίσης, αντίστοιχα αποτελέσματα, βρέθηκαν και στην μελέτη των Arevalo et al. (2004), όπου οι συντελεστές διάχυσης των προεπεξεργασμένων με ΠΗΠ (1.5 kV/cm, 120 παλμοί) δειγμάτων πατάτας, αυξήθηκαν έως και 40%.

Από τον παραπάνω πίνακα, προκύπτει επίσης το συμπέρασμα ότι η ενέργεια ενεργοποίησης E_a του φαινόμενου συντελεστή διάχυσης D_{eff} είναι μικρότερη στα επεξεργασμένα με ΠΗΠ δείγματα από ότι στα ανεπεξέργαστα. Η μείωση αυτή της τιμής της E_a υποδεικνύει ότι η εξάρτηση του ρυθμού ξήρανσης από τη θερμοκρασία γίνεται λιγότερο έντονη. Πιο συγκεκριμένα, με μια προεπεξεργασία με ΠΗΠ, μπορεί να επιτευχθεί παρόμοιος χρόνος ξήρανσης με αυτόν των ανεπεξέργαστων δειγμάτων, αλλά σε χαμηλότερη θερμοκρασία.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε ο χρόνος ξήρανσης, (Διάγραμμα 6.12) μέχρι να επιτευχθεί 20% εναπομένουσα υγρασία στα τελικά αποξηραμένα δείγματα, για ανεπεξέργαστα και προεπεξεργασμένα με ΠΗΠ (1.7 kV/cm, 20 Hz, 15 μs πλάτος παλμού. 100 παλμοί) δείγματα φλοιού πορτοκαλιού. Ο χρόνος ξήρανσης υπολογίστηκε από την εξίσωση (5.7):

$$t_d = - \frac{\ln(\omega)}{k}$$

όπου k είναι η σταθερά του ρυθμού ξήρανσης και ω η αδιάστατη υγρασία, η οποία στους υπολογισμούς ήταν σταθερή και ίση με 0.2.



Διάγραμμα 6.12: Χρόνοι ξήρανσης (20% εναπομένουσα υγρασία) για ανεπεξέργαστα και προεπεξεργασμένα με ΠΗΠ (1.7 kV/cm, 20 Hz, 15 μs πλάτος παλμού, 100 παλμοί) δείγματα φλοιού πορτοκαλιού. Γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Τα ποσοστά αντικατοπτρίζουν την ποσοστιαία μείωση του χρόνου ξήρανσης που επιτεύχθηκε μεταξύ προεπεξεργασμένων με ΠΗΠ και ανεπεξέργαστων δειγμάτων σε κάθε θερμοκρασία ξήρανσης. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) μεταξύ των διαφορετικών θερμοκρασιών ξήρανσης και τη χρήση ή μη της προεπεξεργασίας με ΠΗΠ από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από factorial ANOVA analysis για τις δυο μεταβλητές

Παρατηρώντας το διάγραμμα του χρόνου ξήρανσης δειγμάτων φλοιού πορτοκαλιού συναρτήσει της θερμοκρασίας ξήρανσης, αρχικά συμπεραίνεται ότι για κάθε θερμοκρασία ξεχωριστά ο χρόνος ξήρανσης των δειγμάτων μειώνεται όταν έχει προηγηθεί επεξεργασία με ΠΗΠ. Συγκεκριμένα, η προεπεξεργασία με ΠΗΠ οδήγησε σε μείωση του χρόνου ξήρανσης κατά 14.5%, 12.5% και 13.8% σε σχέση με τα αντίστοιχα ανεπεξέργαστα δείγματα, στις θερμοκρασίες των 60,70 και 80° C αντίστοιχα. Η πιο έντονη μείωση του χρόνου ξήρανσης, εντοπίζεται στην θερμοκρασία των 50° C, όπου επιτυγχάνεται μείωση κατά 29.8%. Η μόνη θερμοκρασία, στην οποία οι χρόνοι ξήρανσης των επεξεργασμένων και των ανεπεξέργαστων δειγμάτων δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, είναι οι 90° C, θερμοκρασία αρκετά έντονη, η οποία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας.

Για την ίδια κατηγορία δειγμάτων (με ή χωρίς προεπεξεργασία), όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ξήρανσης τόσο μειώνεται ο χρόνος ξήρανσης των δειγμάτων. Συγκεκριμένα, γίνεται αντιληπτό πως στην θερμοκρασία των 90° C, ο απαιτούμενος χρόνος ξήρανσης είναι υποδιπλάσιος από εκείνον που απαιτείται στους 50° C.

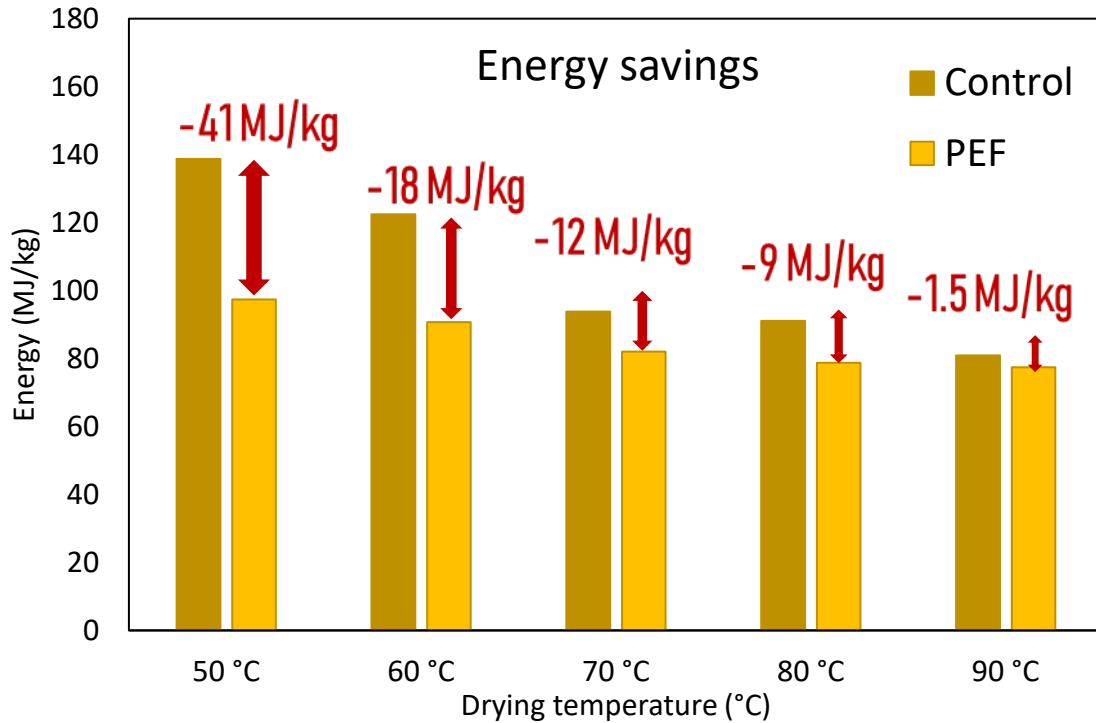
Από το παραπάνω διάγραμμα, βγαίνει το συμπέρασμα ότι τόσο η θερμοκρασία ξήρανσης όσο και η προεπεξεργασία με ΠΗΠ επηρεάζουν σημαντικά το χρόνο ξήρανσης των δειγμάτων φλοιού πορτοκαλιού ($P < 0.05$).

Τα παραπάνω στοιχεία συμφωνούν με αντίστοιχη μελέτη των Ade-Omowaye, Angersbach et al. (2001) για την ξήρανση φυτικών τροφών, στην οποία τα ΠΗΠ (2.0 kV/cm, 30 παλμοί) οδήγησαν σε μείωση του χρόνου ξήρανσης μεγαλύτερη από 20%.

Τέλος υπολογίστηκε η συνολική ενέργεια ξήρανσης (Διάγραμμα 6.13), για ανεπεξέργαστα και προεπεξεργασμένα με ΠΗΠ (1.7 kV/cm, 20 Hz, 15 μs πλάτος παλμού, 100 παλμοί) δείγματα φλοιού πορτοκαλιού. Πρόκειται για την συνολική ενέργεια που καταναλώθηκε κατά το χρόνο ξήρανσης των δειγμάτων, έως ότου επιτευχθεί 20% εναπομένουσα υγρασία. Η συνολική ενέργεια ξήρανσης υπολογίστηκε από την εξίσωση (5.8):

$$Energy = \frac{A \cdot v \cdot d \cdot t \cdot T \cdot C_p}{m}$$

Όπου A το εμβαδόν επιφάνειας (m^2), v η ταχύτητα αέρα (m/s), d η πυκνότητα αέρα σε κάθε T ξήρανσης και σε πίεση 1 atm (kg/m^3), t ο απαιτούμενος χρόνος ξήρανσης (s), ΔT η μεταβολή θερμοκρασίας, C_p η ειδική θερμότητα του αέρα σε κάθε T ξήρανσης και σε πίεση 1 atm ($kJ/kg \cdot K$), m η μάζα δείγματος (kg)



Διάγραμμα 6.13: Συνολική ενέργεια ξήρανσης (έως 20% εναπομένουσα υγρασία) για ανεπεξέργαστα και προεπεξεργασμένα με ΠΗΠ (1.7 kV/cm, 20 Hz, 15 μs πλάτος παλμού, 100 παλμοί) δείγματα φλοιού πορτοκαλιού.

Παρατηρώντας το διάγραμμα της συνολικής ενέργειας ξήρανσης δειγμάτων φλοιού πορτοκαλιού συναρτήσει της θερμοκρασίας ξήρανσης, αρχικά συμπεραίνεται ότι για κάθε θερμοκρασία ξεχωριστά η συνολική ενέργεια ξήρανσης των δειγμάτων μειώνεται όταν έχει προηγηθεί επεξεργασία με ΠΗΠ. Συγκεκριμένα, η προεπεξεργασία με ΠΗΠ οδήγησε σε μείωση της καταναλισκόμενης ενέργειας κατά 18 MJ/kg, 12MJ/kg και 9MJ/kg σε σχέση με τα αντίστοιχα ανεπεξέργαστα δείγματα στις θερμοκρασίες των 60, 70 και 80° C αντίστοιχα. Η πιο έντονη εξοικονόμηση ενέργειας εντοπίζεται στους 50° C, όπου επιτυγχάνεται μείωση κατά 41MJ/kg. Η μόνη θερμοκρασία, στην οποία οι τιμές της απαιτούμενης ενέργειας ξήρανσης των επεξεργασμένων και των ανεπεξέργαστων δειγμάτων δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, είναι οι 90° C, θερμοκρασία αρκετά έντονη, η οποία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας.

Για την ίδια επεξεργασία δειγμάτων όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ξήρανσης τόσο μειώνεται και η συνολική ενέργεια ξήρανσης των δειγμάτων.

Από το παραπάνω διάγραμμα, βγαίνει το συμπέρασμα ότι τόσο η θερμοκρασία ξήρανσης όσο και η προεπεξεργασία με ΠΗΠ επηρεάζουν σημαντικά τη συνολική ενέργεια ξήρανσης των δειγμάτων φλοιού πορτοκαλιού ($P < 0.05$).

Τα παραπάνω στοιχεία συμφωνούν με αντίστοιχη μελέτη των Andreou, et al., (2021), για την ξήρανση κολοκυθιών, στην οποία ο συνδυασμός των ΠΗΠ (1.5 kV/cm, 1500 παλμοί) με ξήρανση με αέρα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από 55 °C είχε ως αποτέλεσμα την εξοικονόμηση ενέργειας έως και 169 MJ/kg.

6.3 Επίδραση της συνδυασμένης χρήσης διαφόρων προεπεξεργασιών όπως είναι τα Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία, οι Υπέρηχοι και τα μικροκύματα με την συμβατική εκχύλιση στην ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων από παραπροϊόντα φλοιού πορτοκαλιού

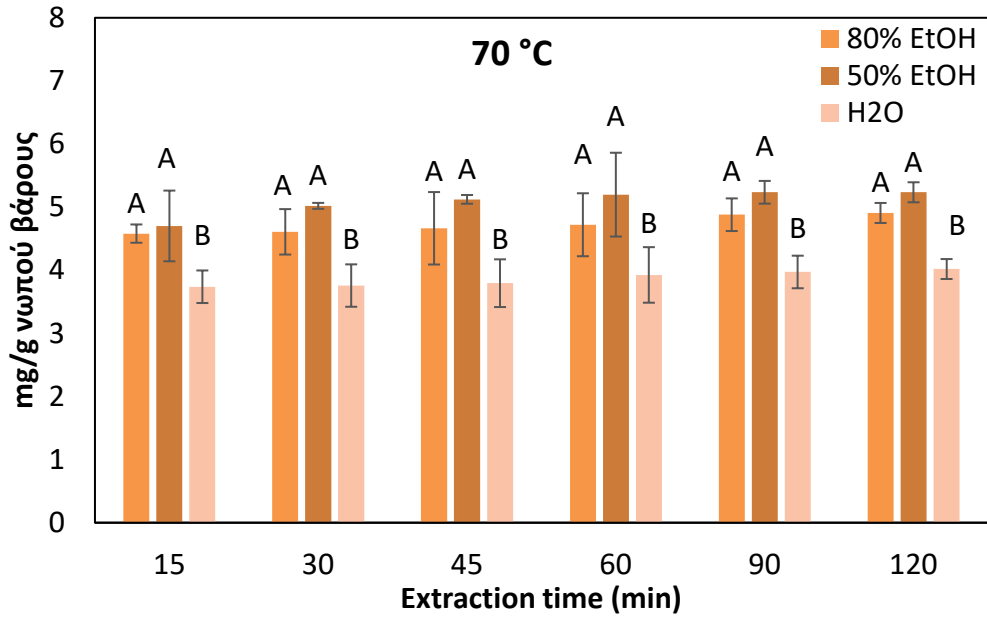
Στην συγκεκριμένη ενότητα μελετήθηκε η επίδραση της συνδυασμένης χρήσης διαφόρων προεπεξεργασιών όπως είναι τα Παλμικά Ηλεκτρικά Πεδία, οι Υπέρηχοι και τα μικροκύματα με την συμβατική εκχύλιση (με διαλύτες και θερμική επεξεργασία) στην αύξηση της απόδοσης των εκχυλιζόμενων βιοδραστικών ενώσεων από παραπροϊόντα φλοιού πορτοκαλιού.

Η επίδραση των προεπεξεργασιών θα γίνει με βάση την συγκέντρωση των εκχυλιζόμενων ολικών φαινολικών ενώσεων και φλαβονοειδών και της αντιοξειδωτικής ικανότητας των εκχυλισμάτων

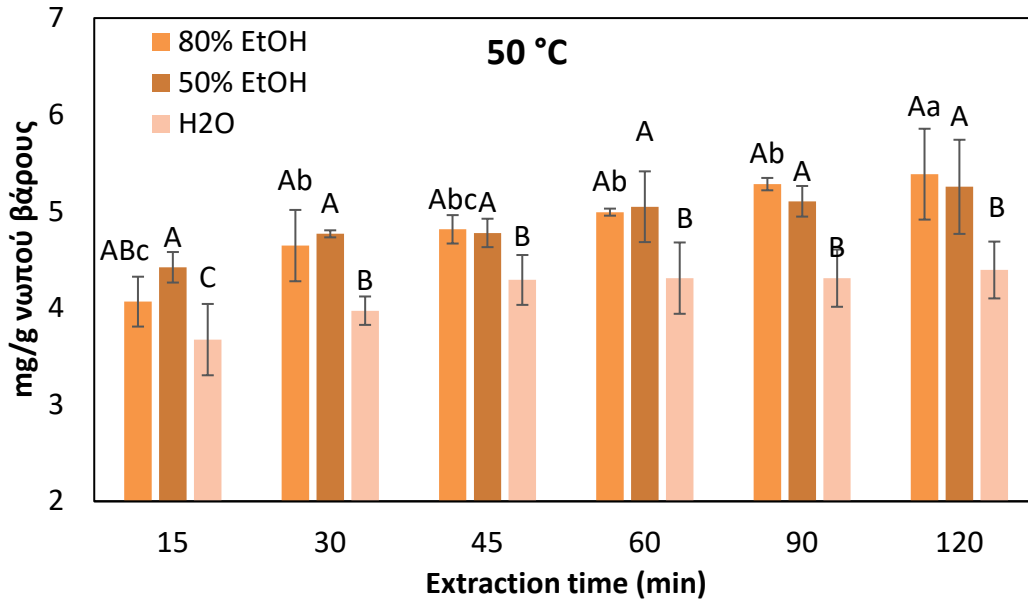
6.3.1 Αποτελέσματα παραλαβής εκχυλισμάτων με τη συμβατική μέθοδο εκχύλισης

Στην ενότητα αυτή μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της αναλογίας αιθανόλης στο διαλύτη και του χρόνου εκχύλισης στη συμβατική εκχύλιση του φλοιού πορτοκαλιού. Τα αποτελέσματα προκύπτουν με βάση τη συγκέντρωση των ολικών φαινολικών ενώσεων, των φλαβονοειδών και της αντιοξειδωτικής ικανότητας στα εκχυλίσματα.

6.3.1.1. Εκχύλιση ολικών φαινολικών ενώσεων με συμβατική εκχύλιση

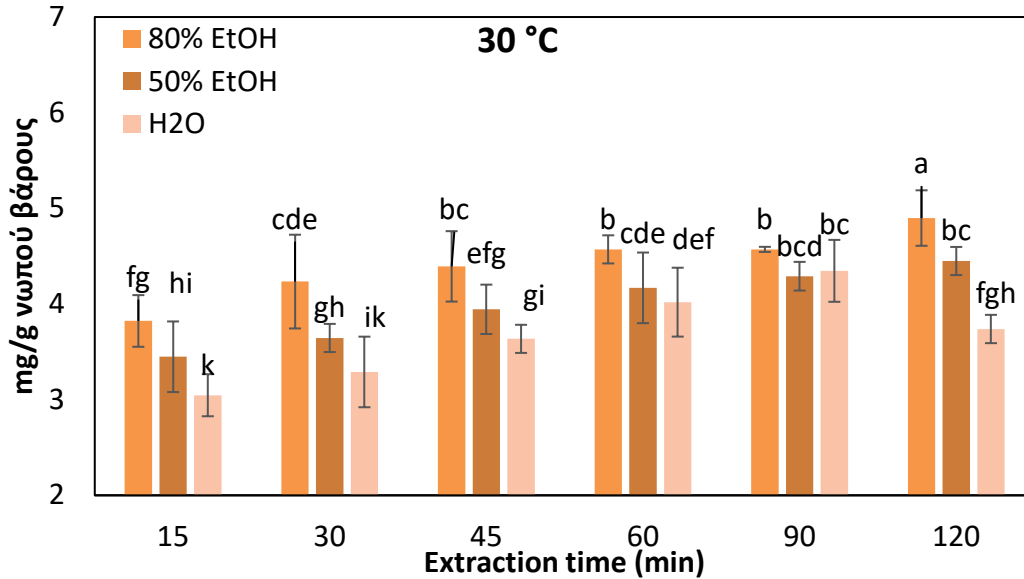


Διάγραμμα 6.14: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη συμβατικής εκχύλισης στους 70° C για χρόνους επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μεγάλα γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis.



Διάγραμμα 6.15: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη συμβατικής εκχύλισης στους 50° C για χρόνους επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά

μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης). Διαφορετικά μεγάλα γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis για κάθε μεταβλητή.

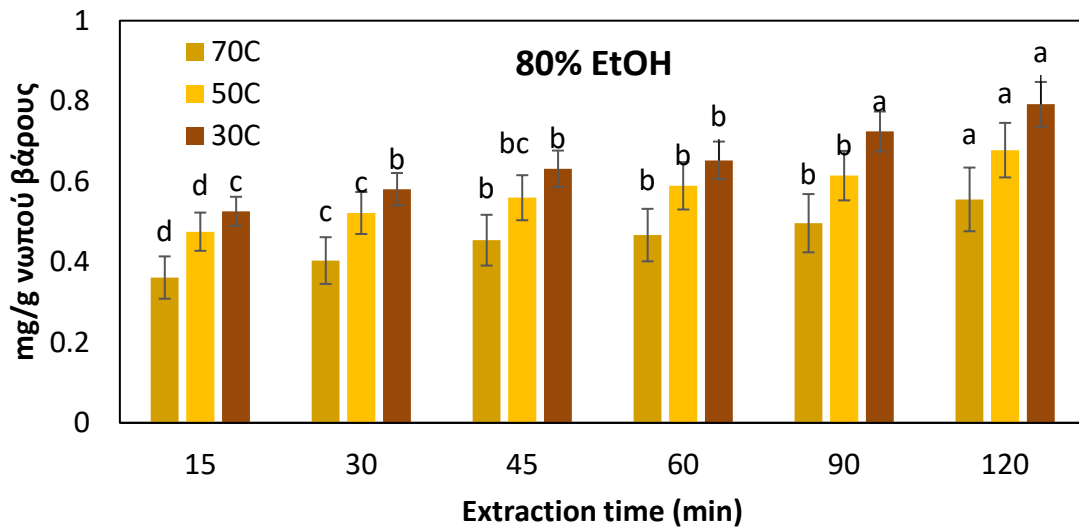


Διάγραμμα 6.16: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη συμβατικής εκχύλισης στους 30° C για χρόνους επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης και συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από factorial ANOVA analysis για τις μεταβλητές χρόνος και συγκέντρωση αιθανόλης.

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα που προέκυψαν από τη συμβατική εκχύλιση στις 3 θερμοκρασίες συμπεραίνεται ότι η θερμοκρασία είναι ένας παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει την εκχύλιση. Αύξηση της θερμοκρασίας, συνεπάγεται αύξηση της απόδοσης εκχύλισης ολικών φαινολικών ενώσεων, όταν πρόκειται για χαμηλές θερμοκρασίες. Έτσι επιβεβαιώνεται η μελέτη των Bucic-Kojic, et al. (2013), στην οποία η αύξηση της θερμοκρασίας έχει θετική επίδραση στην απόδοση εκχύλισης φαινολικών ενώσεων από σπόρο σταφυλιού. Ωστόσο ανάμεσα στις θερμοκρασίες των 50 και των 70° C, μέσω της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) προκύπτει πως δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στην απόδοση της εκχύλισης. Επιπλέον από την στατιστική επεξεργασία, προέκυψε το συμπέρασμα πως στους 70 °C ο χρόνος εκχύλισης δεν επηρεάζει την αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης καθώς από τα πρώτα 15 λεπτά εκχυλίστηκε η μέγιστη ποσότητα φαινολικών. Στους 50 και 30 °C για να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση σε φαινολικά έπρεπε να γίνει η εκχύλιση για 120 λεπτά.

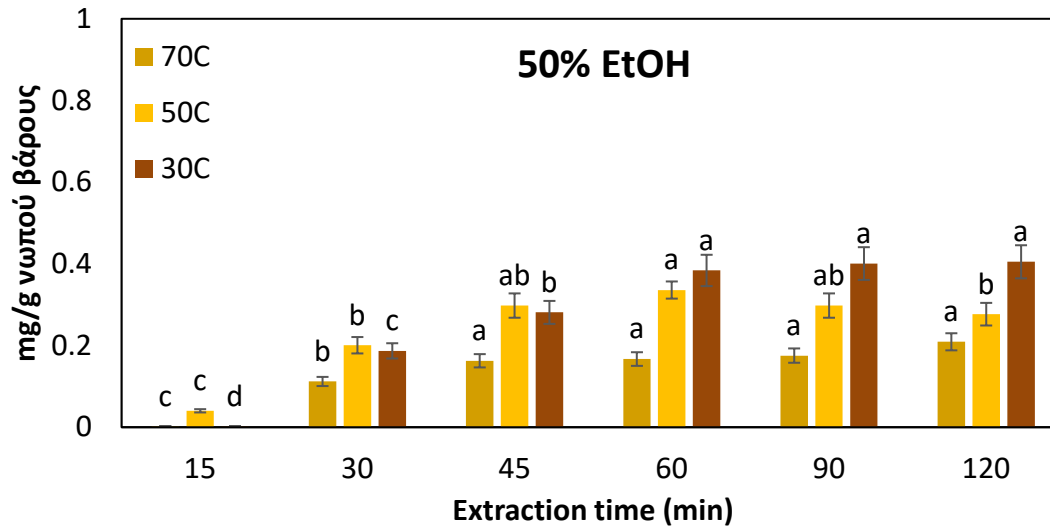
Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται, μπορεί να επηρεάσει την απόδοση της εκχύλισης. Συγκεκριμένα, η χρήση αιθανόλης οδήγησε σε αύξηση της απόδοσης. Γεγονός που επιβεβαιώνει την μελέτη των Lafka et al (2013), οι οποίοι αναφέρουν στην έρευνά τους πως με τη χρήση αιθανόλης πραγματοποιείται η μέγιστη ανάκτηση ολικών φαινολών από φύλλα ελιάς. Ωστόσο, όπως προκύπτει από την ανάλυση διακύμανσης (ANOVA), δεν υπάρχει σημαντική διαφορά ανάμεσα στους διαλύτες 80% και 50%EtOH. Η εκχύλιση με νερό είχε σημαντικά χαμηλότερες αποδόσεις σε φαινολικά συστατικά (<4.0 mg/100 g νωπού βάρους) σε όλες τις συνθήκες συμβατικής εκχύλισης που μελετήθηκαν.

6.3.1.2. Εκχύλιση ολικών φλαβονοειδών με συμβατική εκχύλιση



Διάγραμμα 6.23: Μεταβολή της συγκέντρωσης των φλαβονοειδών συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 70, 50 και 30 °C συμβατικής εκχύλισης για 80% συγκέντρωση αιθανόλης για χρόνους επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis για κάθε μεταβλητή.

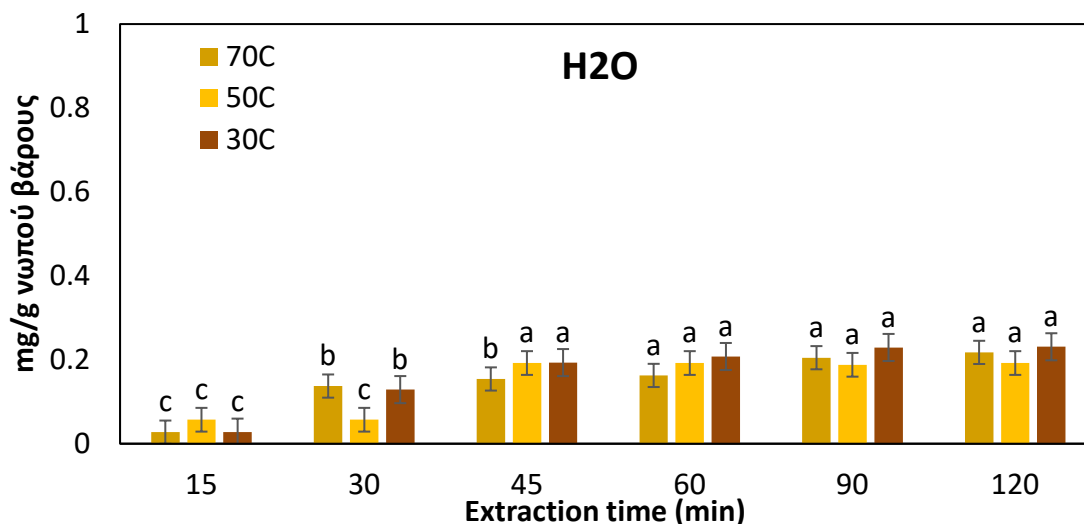
Με βάση το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι η απόδοση της εκχύλισης των φλαβονοειδών αυξάνεται όσο αυξάνεται και ο χρόνος εκχύλισης (για χρόνους έως 90 min). Επιπλέον φαίνεται πως όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο μειώνεται η απόδοση της εκχύλισης. Επομένως η απόδοση της εκχύλισης με διαλύτη 80% EtOH είναι ανάλογη του χρόνου εκχύλισης και αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας. Έτσι λοιπόν, η μέγιστη απόδοση προκύπτει στους 30 °C σε χρόνο 90 min.



Διάγραμμα 6.24: Μεταβολή της συγκέντρωσης των φλαβονοειδών συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 70, 50 και 30 °C συμβατικής εκχύλισης για 50% συγκέντρωση αιθανόλης για χρόνους επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis για κάθε μεταβλητή.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι στην θερμοκρασία των 30 °C η απόδοση της εκχύλισης των φλαβονοειδών αυξάνεται όσο αυξάνεται και ο χρόνος εκχύλισης έως και τα 45 min και στη συνέχεια παραμένει πρακτικά σταθερή. Στη θερμοκρασία των 50 °C και των 70 °C, η απόδοση της εκχύλισης αυξάνεται όσο αυξάνεται και ο χρόνος εκχύλισης έως και τα 60 min και στην συνέχεια παραμένει πρακτικά σταθερή (0.38 mg/g νωπού βάρους).

Επιπλέον φαίνεται πως οι μεγαλύτερες αποδόσεις εκχύλισης παρατηρούνται στην μικρότερη θερμοκρασία, ενώ οι μικρότερες αποδόσεις παρατηρούνται στην υψηλότερη θερμοκρασία. Άρα καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως εκχύλιση φλαβονοειδών στους 30 °C δεν εμφανίζει σημαντικές διαφορές με τους 50 °C.



Διάγραμμα 6.25: Μεταβολή της συγκέντρωσης των φλαβονοειδών συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 70, 50 και 30 °C συμβατικής εκχύλισης για 0% συγκέντρωση αιθανόλης για χρόνους επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis για κάθε μεταβλητή.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι η απόδοση της εκχύλισης των φλαβονοειδών όταν χρησιμοποιείται ως μέσο εκχύλισης το νερό είναι σημαντικά μικρότερη από όταν γίνεται χρήση αιθανόλης (<0,23 mg/g νωπού βάρους). Στην εκχύλιση δε με νερό η θερμοκρασία των 30 °C εμφάνισε τις μεγαλύτερες αποδόσεις εκχύλισης φλαβονοειδών σε σχέση με τις άλλες δυο θερμοκρασίες. Ενώ για χρόνους εκχύλισης πάνω από 45 λεπτά δεν υπήρχαν σημαντικές διαφορές στην συγκέντρωση των εκχυλιζόμενων φλαβονοειδών.

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα που προέκυψαν από τη συμβατική εκχύλιση με 3 διαφορετικές αναλογίες διαλύτη προκύπτει ότι η θερμοκρασία είναι ένας παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει την εκχύλιση. Αύξηση της θερμοκρασίας, συνεπάγεται μείωση της απόδοσης εκχύλισης φλαβονοειδών. Το γεγονός αυτό προκύπτει λόγω της αποδόμησης των φλαβονοειδών που προκαλείται από την υψηλή θερμοκρασία και επιβεβαιώνει το αποτέλεσμα της μελέτης των Liao, Guo, & Yu (2021). Επομένως, όπως ήταν αναμενόμενο, η βέλτιστη θερμοκρασία εκχύλισης φλαβονοειδών, είναι οι 30° C. Ωστόσο στην περίπτωση της χρήσης νερού ως διαλύτη, δεν παρατηρείται διαφοροποίηση ανάμεσα στις διάφορες θερμοκρασίες. Το γεγονός αυτό παρατηρείται διότι το νερό έχει ήδη αρκετά μειωμένη απόδοση σαν διαλύτης στην συμβατική εκχύλιση φλαβονοειδών, επομένως η εξάρτηση της απόδοσης της εκχύλισης από τη θερμοκρασία στις συνθήκες αυτές, κρίνεται αμελητέα.

Επιπλέον, η αναλογία σε αιθανόλη που χρησιμοποιείται στο διαλύτη, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της εκχύλισης φλαβονοειδών, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία και με τους Lan et al., (2007). Συγκεκριμένα, παρατηρείται πως με χρήση του διαλύτη σε αναλογία 80%EtOH επιτυγχάνεται σημαντική αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης, σε σύγκριση με τη χρήση των υπολοίπων διαλυτών. Οι Lonric et al. (2017) αναφέρουν πως η βέλτιστη για αυτούς ποσότητα διαλύτη είναι 60%-80% υδατικό διάλυμα αιθανόλης.

Ακόμη, ο χρόνος εκχύλισης είναι ακόμα ένας παράγοντας που επηρεάζει την απόδοση της εκχύλισης, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την μελέτη των Zhu, et al. (2006).

6.3.1.3. Βελτιστοποίηση της συμβατικής εκχύλισης - Εύρεση βέλτιστης συνθήκης συμβατικής εκχύλισης φαινολικών ενώσεων από φλοιούς πορτοκαλιών

Με βάσει τα αποτελέσματα που προέκυψαν, η εύρεση της βέλτιστης συνθήκης συμβατικής εκχύλισης φαινολικών ενώσεων από φλοιούς πορτοκαλιών θα γίνει με βάσει την μέγιστη απόδοση φαινολικών ενώσεων που επιτεύχθηκε στις διάφορες συνθήκες εκχύλισης (χρόνου, θερμοκρασίας και συγκέντρωση αιθανόλης). Οι βέλτιστες συνθήκες επιλέχθηκαν, λαμβάνοντας υπόψη το να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση εκχύλισης και ταυτόχρονα στην πιο ήπια συνθήκη ενεργειακά (μικρότερος χρόνος, συγκέντρωση αιθανόλης και θερμοκρασίας). Ο λόγος που επιλέχθηκε η βέλτιστη συνθήκη με βάσει τα φαινολικά συστατικά που ανακτήθηκαν και όχι τα ολικά φλαβονοειδή είναι λόγω της απόδοσης τους. Στην περίπτωση των φαινολικών οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται έως και 5.5 mg/g νωπού βάρους, ενώ οι συγκεντρώσεις των φλαβονοειδών που ανακτήθηκαν ήταν έως και 0.4 mg/g νωπού βάρους (υποδεκαπλάσια των φαινολικών συστατικών).

Με βάση την στατιστική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε και με τη βοήθεια στατιστικού προγράμματος Statistica και βάσει των αποτελεσμάτων του πειραματικού σχεδιασμού, εντοπίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες συμβατικής εκχύλισης (χρόνος -t, θερμοκρασία -T και συγκέντρωση αιθανόλης-% EtOH) ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη ανάκτηση φαινολικών συστατικών. Σημαντική επίδραση είχαν και οι τρεις μεταβλητές καθώς σημαντικές θεωρήθηκαν και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του χρόνου επεξεργασίας και της θερμοκρασίας.

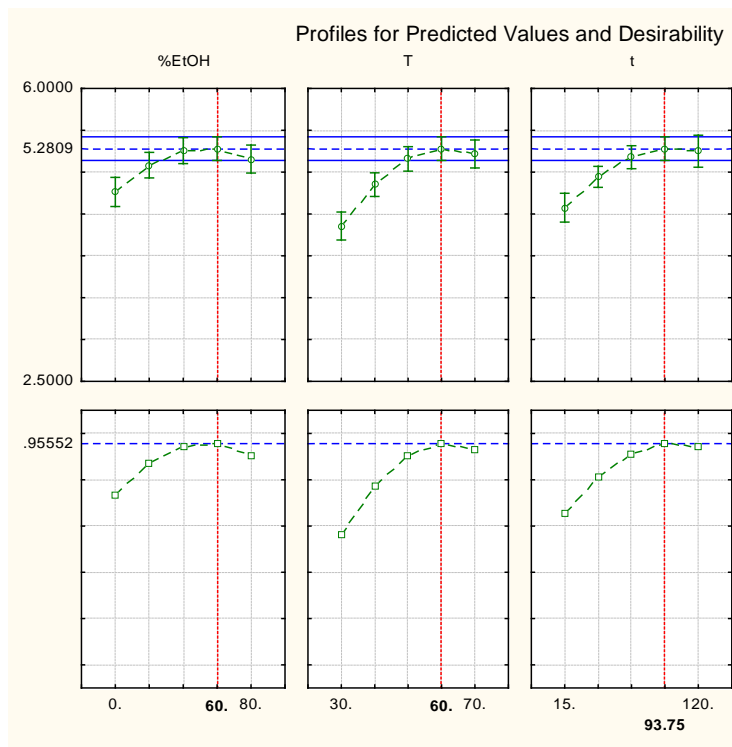
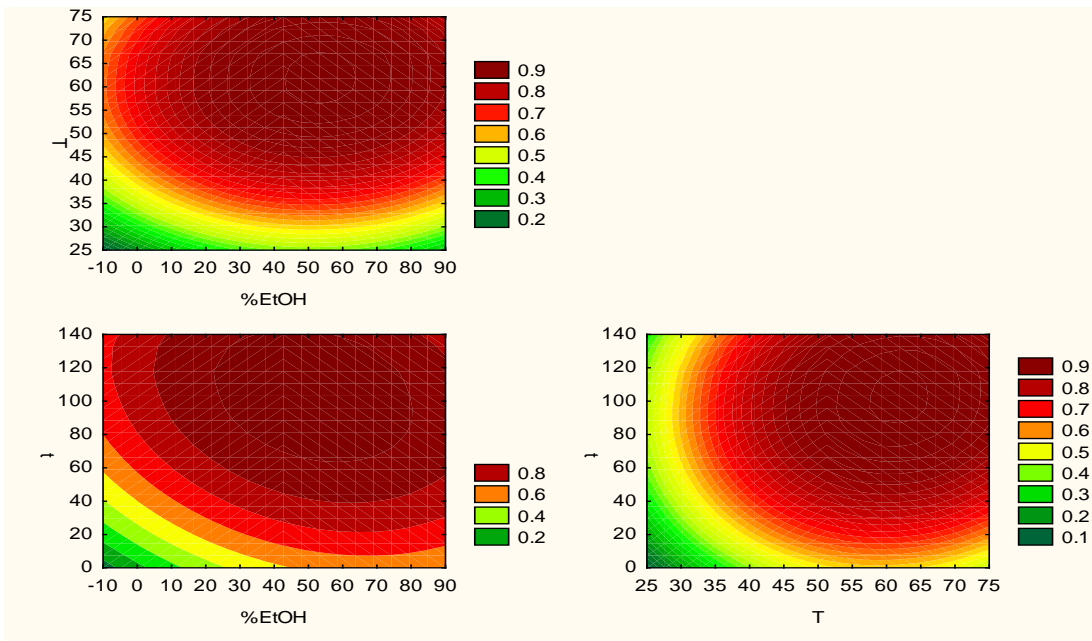
Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των φαινολικών βάση των τριών παραμέτρων (συγκέντρωση αιθανόλης στο διαλύτη, χρόνος και θερμοκρασία εκχύλισης) γίνεται από τη σχέση:

$$C_{TPC} = 0.434 + 0.104 \cdot T - 0.0009 \cdot T^2 + 0.019 \cdot \%EtOH - 0.0002 \cdot \%EtOH^2 + 0.025 \cdot t - 0.00009 \cdot t^2 - 0.000132 \cdot T \cdot t \quad (6.1)$$

Πίνακας 6.2 Ανάλυση Διακύμανσης ANOVA από την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα

Regr. Coefficients; R-sqr=0.85557;				
	Regressn	Std.Err.	t(152)	p
Mean/Interc.	0.43353	0.356393	1.21644	0.0225704
(1)T (L)	0.103919	0.013448	7.72729	0
T (Q)	-0.000862	0.00013	-6.64232	0
(2) %EtOH (L)	0.018702	0.003807	4.9123	0.000002
%EtOH (Q)	-0.000184	0.000035	-5.26629	0
(3)t (L)	0.025408	0.003885	6.53977	0
t (Q)	-0.000097	0.000023	-4.27664	0.000033
1L by 2L	0.000081	0.000045	1.77872	0.077285
1L by 3L	-0.000132	0.000042	-3.15037	0.001964
2L by 3L	0.000026	0.000021	1.26615	0.207397

Από την εξίσωση (6.1) προκύπτουν τα παρακάτω προβλεπόμενα προφίλ συμπεριφοράς, βάση των οποίων προσδιορίζονται οι βέλτιστες τιμές θερμοκρασίας χρόνου και αναλογίας αιθανόλης στο διαλύτη για τη συμβατική εκχύλιση.



Διαγράμματα 6.26-6.31: Προφίλ προβλεπόμενων τιμών και συμπεριφοράς

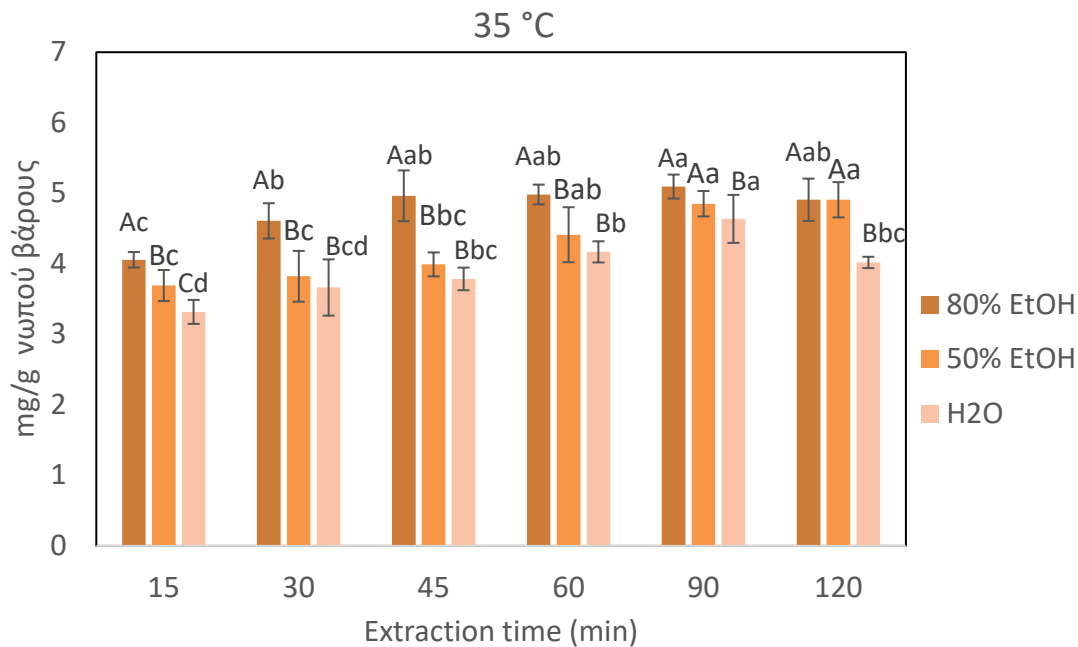
Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει πως οι βέλτιστες συνθήκες συμβατικής εκχύλισης για να προκύψει η μέγιστη απόδοση εκχύλισης ολικών φαινολικών ενώσεων, η οποία ήταν ίση με 5.28 mg/g νωπού βάρους, περιλαμβάνουν θερμοκρασία 60° C, με διαλύτη 60%EtOH και για χρόνο εκχύλισης 90min.

Εφόσον είναι γνωστές οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης, πραγματοποιείται πείραμα σε αυτές για τη μέτρηση των φλαβονοειδών και της αντιοξειδωτικής ικανότητας. Η συγκέντρωση των φλαβονοειδών που ανακτήθηκαν ήταν ίση με 0.55 mg/g νωπού βάρους και η αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων ήταν ίση με 0.98 mg/g νωπού βάρους. Έτσι επιβεβαιώνεται η μελέτη των Jarón-Luján et al, (2006a), Jarón-Luján et al, (2006b) και Mylonaki et al, (2008) που ασχολήθηκαν με την εκχύλιση των πολυφαινόλων και αναφέρουν πως η βέλτιστη αναλογία αιθανόλης νερού κυμαίνεται μεταξύ 40-80%.

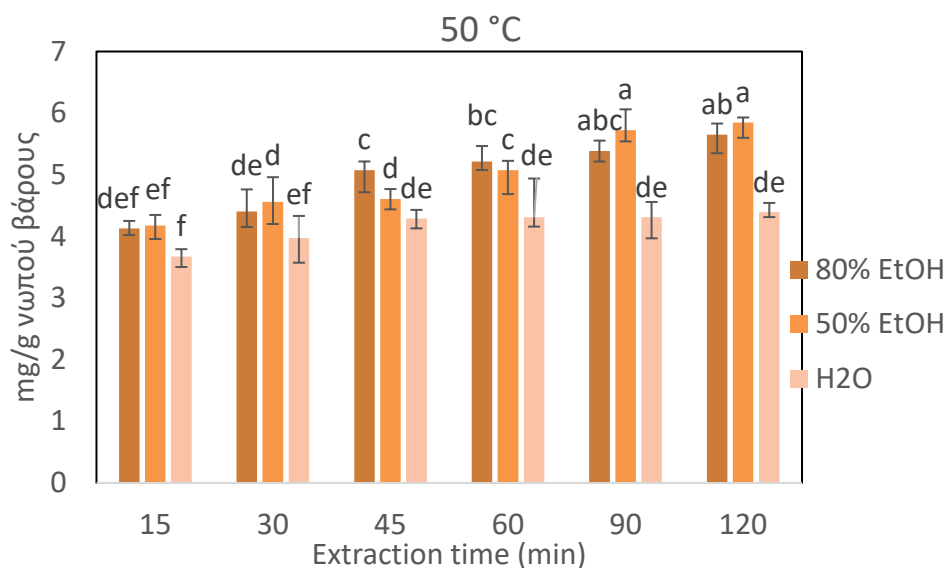
6.3.2 Αποτελέσματα παραλαβής εκχυλισμάτων με εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους

Στην ενότητα αυτή μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της αναλογίας αιθανόλης στο διαλύτη και του χρόνου εκχύλισης στην, υποβοηθούμενη με υπερήχους, εκχύλιση φαινολικών ενώσεων και ολικών φλαβονοειδών από φλοιούς πορτοκαλιών.

6.3.2.1. Εκχύλιση ολικών φαινολικών ενώσεων υποβοηθούμενη από υπερήχους



Διάγραμμα 6.32: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με υπερήχους στους 35° C για χρόνους επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης). Διαφορετικά μεγάλα γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis για κάθε μεταβλητή.



Διάγραμμα 6.33: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με υπερήχους στους 50 °C για χρόνους επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης και συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από factorial ANOVA analysis για τις μεταβλητές χρόνος και συγκέντρωση αιθανόλης.

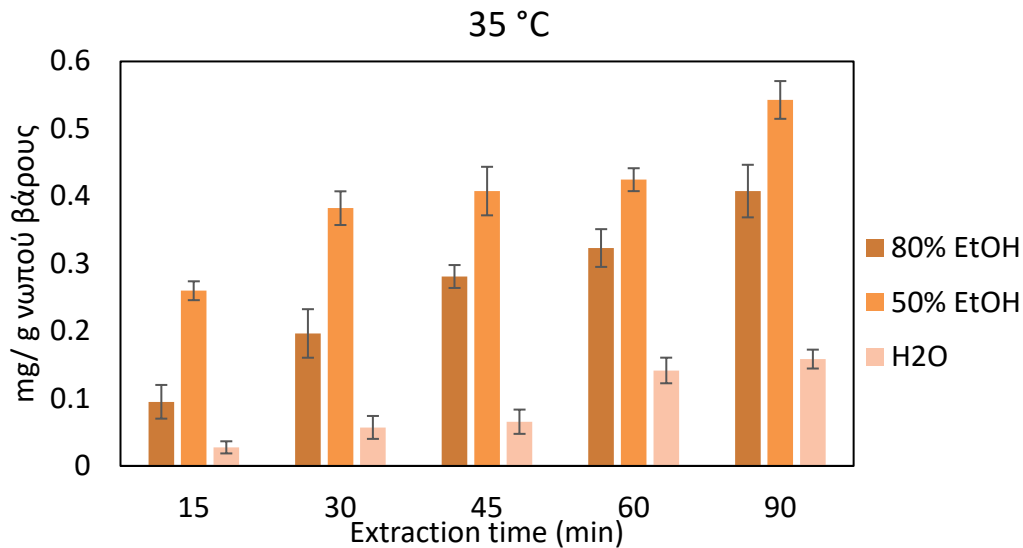
Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα που προέκυψαν από την εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους στις 2 διαφορετικές θερμοκρασίες προκύπτει ότι η θερμοκρασία εκχύλισης είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει την εκχύλιση των βιοδραστικών ενώσεων. Αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης ολικών φαινολικών ενώσεων, γεγονός που επιβεβαιώνει την μελέτη των Mojerlou, Zohreh, and Amirhossein Elhamirad (2012). Για χρόνο εκχύλισης 60 λεπτά και συγκέντρωση αιθανόλης 80%, η συγκέντρωση των φαινολικών ενώσεων μετρήθηκε ίση με 5.22 και 4.98 mg/g νωπού βάρους για τους 50 και 35 °C, αντίστοιχα.

Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται, μπορεί να επηρεάσει την απόδοση της εκχύλισης, όπως επιβεβαιώνεται και από την μελέτη των Wen, Le, et al (2019). Συγκεκριμένα, η χρήση αιθανόλης οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης, σε σχέση με τη χρήση νερού.

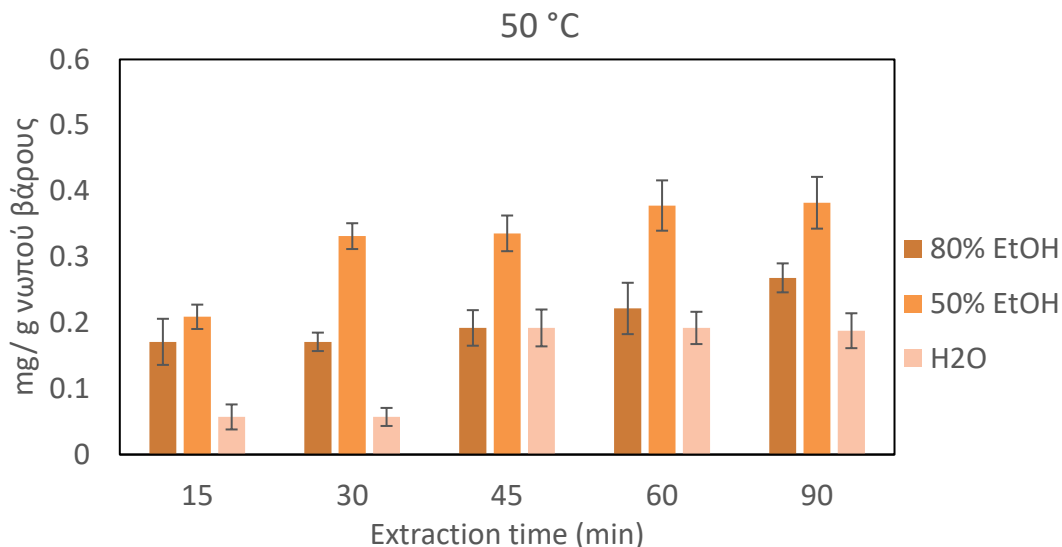
Στους 50 και 35 °C και για χρόνους εκχύλισης πάνω από 60 λεπτά δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές ($p > 0.05$) διαφορές μεταξύ της συγκέντρωσης 50 και 80% αιθανόλης στην απόδοση της εκχύλισης των φαινολικών ενώσεων. Ακόμη ο χρόνος εκχύλισης

επηρεάζει την απόδοση της εκχύλισης των ολικών φαινολικών ενώσεων. Όσο ο χρόνος αυξάνεται, τόσο αυξάνεται και η απόδοση της εκχύλισης. Σύμφωνα με τους Mitra-Reza et. al. (2015), περισσότερες ολικές φαινόλες ανακτώνται, όταν ο χρόνος εκχύλισης με τη μέθοδο των υπέρηχων υπερβαίνει τα 30 λεπτά. Με βάση την στατιστική επεξεργασία για χρόνους μεγαλύτερους από 90 λεπτά στους 50 °C και πάνω από 60 λεπτά στους 35 °C δεν εμφάνισαν σημαντικές διαφορές στην απόδοση της εκχύλισης των ολικών φαινολικών ενώσεων.

6.3.2.2. Εκχύλιση ολικών φλαβονοειδών υποβοηθούμενη από υπερήχους



Διάγραμμα 6.34: Μεταβολή της συγκέντρωσης των φλαβονοειδών συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με υπερήχους στους 35 °C για χρόνους επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης και συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από factorial ANOVA analysis για τις μεταβλητές χρόνος και συγκέντρωση αιθανόλης.



Διάγραμμα 6.35: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φλαβονοειδών συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με υπερήχους στους 50 °C για χρόνους επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης και συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από factorial ANOVA analysis για τις μεταβλητές χρόνος και συγκέντρωση αιθανόλης.

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα που προέκυψαν από την εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους στις 2 διαφορετικές θερμοκρασίες προκύπτει ότι η θερμοκρασία είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει την εκχύλιση. Αύξηση της θερμοκρασίας, οδηγεί σε μείωση της απόδοσης της εκχύλισης ολικών φλαβονοειδών.

Επιπλέον, η αναλογία αιθανόλης που χρησιμοποιείται στο διαλύτη επηρεάζει την απόδοση της εκχύλισης. Συγκεκριμένα, το νερό παρουσιάζει την χαμηλότερη απόδοση, ενώ την βέλτιστη απόδοση παρουσιάζει ο διαλύτης με αναλογία 50% EtOH.

Ακόμη ο χρόνος εκχύλισης επηρεάζει την απόδοση της εκχύλισης των ολικών φλαβονοειδών. Όσο ο χρόνος αυξάνεται, τόσο αυξάνεται και η απόδοση της εκχύλισης.

6.3.2.3. Εύρεση βέλτιστης συνθήκης εκχύλισης φαινολικών ενώσεων υποβοηθούμενη με υπερήχους από φλοιούς πορτοκαλιών

Με βάσει τα αποτελέσματα που προέκυψαν, η εύρεση της βέλτιστης συνθήκης εκχύλισης φαινολικών ενώσεων υποβοηθούμενη με υπερήχους από φλοιούς πορτοκαλιών θα γίνει με βάσει την μέγιστη απόδοση φαινολικών ενώσεων που επιτεύχθηκε στις διάφορες συνθήκες εκχύλισης (χρόνου, θερμοκρασίας και συγκέντρωση αιθανόλης). Οι βέλτιστες συνθήκες επιλέχθηκαν, λαμβάνοντας υπόψη το να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση εκχύλισης και ταυτόχρονα στην πιο ήπια συνθήκη ενεργειακά (μικρότερος χρόνος, συγκέντρωση αιθανόλης και θερμοκρασίας). Ο λόγος που επιλέχθηκε η βέλτιστη συνθήκη με βάσει τα φαινολικά συστατικά που ανακτήθηκαν και όχι τα ολικά φλαβονοειδή είναι λόγω της απόδοσης τους. Στην περίπτωση των φαινολικών οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται έως και 6.0 mg/g νωπού βάρους, ενώ οι συγκεντρώσεις των φλαβονοειδών που ανακτήθηκαν ήταν έως και 0.6 mg/g νωπού βάρους (υποδεκαπλάσια των φαινολικών συστατικών).

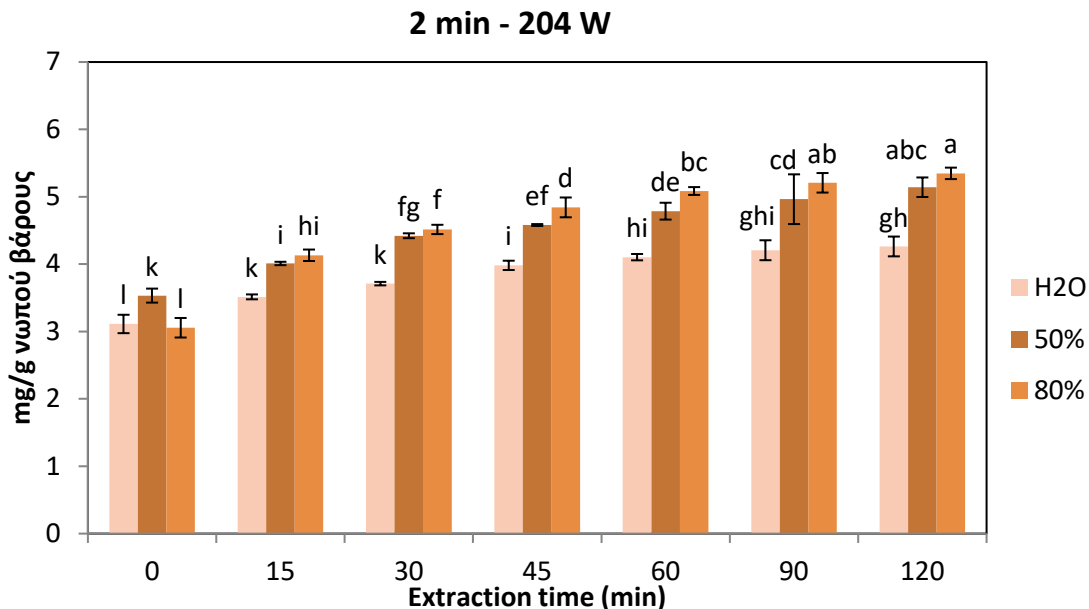
Με βάση την στατιστική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε (Παράρτημα Ι) και με τις 3 παραμέτρους εκχύλισης (χρόνος -t, θερμοκρασία -T και συγκέντρωση αιθανόλης-% EtOH) στην συγκέντρωση ολικών φαινολικών ενώσεων προέκυψε πως και οι τρεις παράμετροι έχουν σημαντική επίδραση στην ανάκτηση φαινολικών ενώσεων. Την πιο σημαντική επίδραση είχε η συγκέντρωση αιθανόλης και μετά η θερμοκρασία και ο χρόνος εκχύλισης. Ενώ σημαντικές θεωρήθηκαν και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του χρόνου επεξεργασίας και συγκέντρωση αιθανόλης, καθώς και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης αιθανόλης. Από την ανάλυση Duncan test βρέθηκε πως η μέγιστη συγκέντρωση σε φαινολικά συστατικά ήταν 5.72 mg/g νωπού βάρους, η οποία επιτεύχθηκε για χρόνους εκχύλισης πάνω από 90 λεπτά και συγκέντρωση αιθανόλης πάνω από 50% στους 50 °C. Επομένως, η βέλτιστη συνθήκη που προέκυψε πειραματικά (με την μέγιστη απόδοση και ταυτόχρονα η πιο ενεργειακά ήπια) ήταν στους 50 °C για 90 λεπτά με 50% συγκέντρωση αιθανόλης. Σε αυτήν την συνθήκη, η συγκέντρωση των φλαβονοειδών που ανακτήθηκαν ήταν ίση με 0.38 mg/g νωπού βάρους και η αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων σε αυτήν την συνθήκη ήταν ίση με 1.05 mg/g νωπού βάρους.

6.3.3 Αποτελέσματα παραλαβής εκχυλισμάτων με εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα

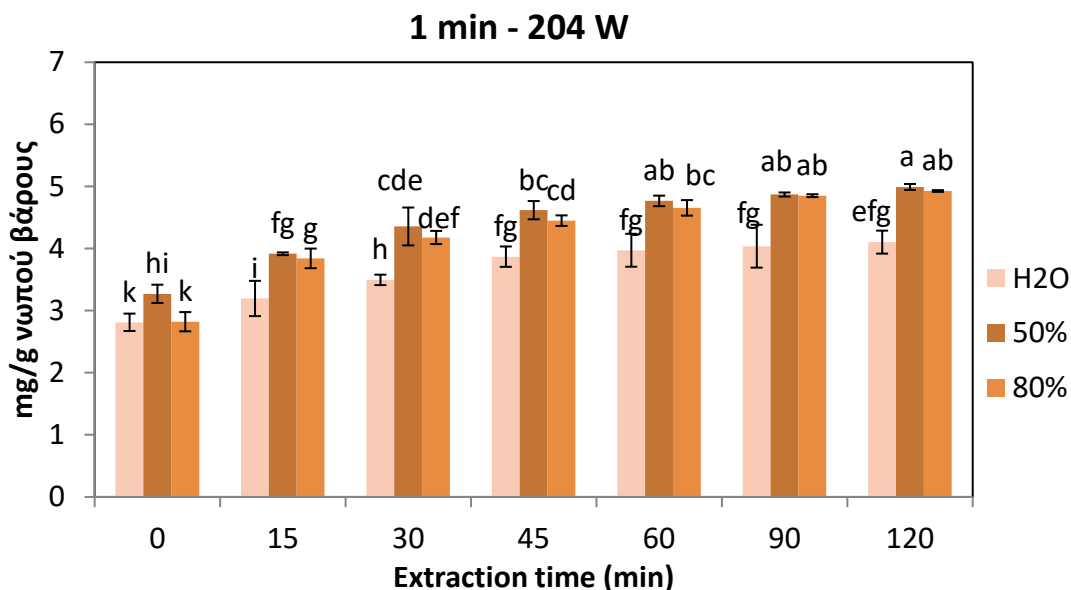
Στην ενότητα αυτή μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου και της ισχύος της προεπεξεργασίας με τα μικροκύματα καθώς επίσης και της αναλογίας του διαλύτη σε αιθανόλη και του χρόνου εκχύλισης στην, υποβοηθούμενη με υπερήχους, εκχύλιση του φλοιού πορτοκαλιού και τα αποτελέσματα προκύπτουν με βάση την συγκέντρωση των ολικών φαινολικών ενώσεων και της αντιοξειδωτικής ικανότητας στα εκχυλίσματα.

6.3.3.1. Εκχύλιση ολικών φαινολικών ενώσεων υποβοηθούμενη από μικροκύματα

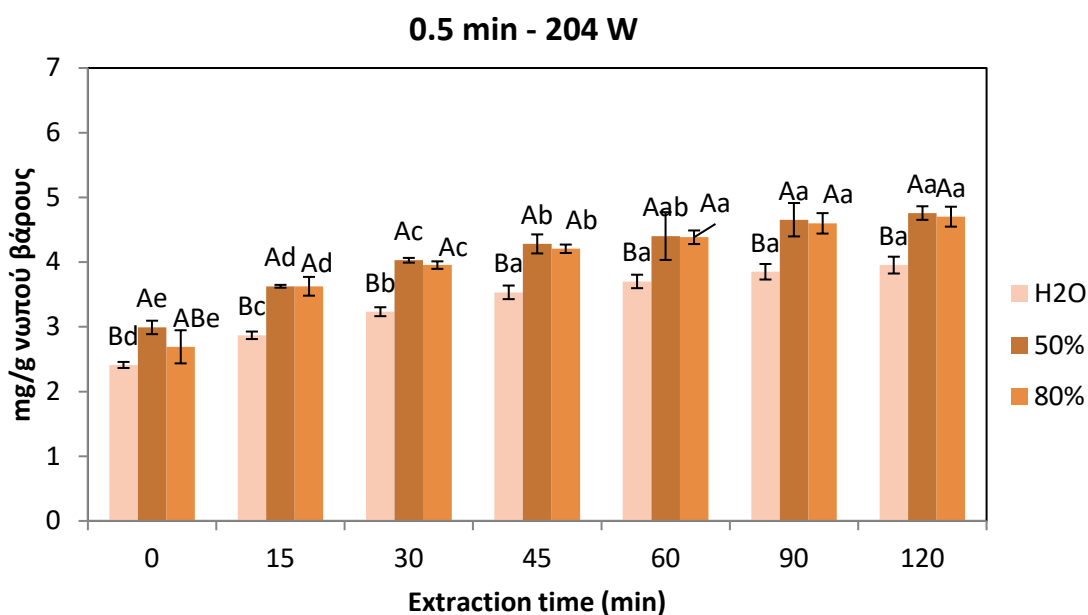
Αρχικά δοκιμάστηκε η προεπεξεργασία με μικροκύματα σε ισχύ 204 W για 0.5, 1.0 και 2.0 min και στην συνέχεια ακολούθησε συμβατική εκχύλιση με 0, 50 και 80% αιθανόλη. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται οι συγκεντρώσεις των εκχυλιζόμενων φαινολικών συστατικών σε όλες τις περιπτώσεις.



Διάγραμμα 6.36: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με μικροκύματα 204 W για 2 min χρόνο επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης και συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από factorial ANOVA analysis για τις μεταβλητές χρόνος και συγκέντρωση αιθανόλης.



Διάγραμμα 6.37: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με μικροκύματα 204 W για 1 min χρόνο επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης και συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από factorial ANOVA analysis για τις μεταβλητές χρόνος και συγκέντρωση αιθανόλης.

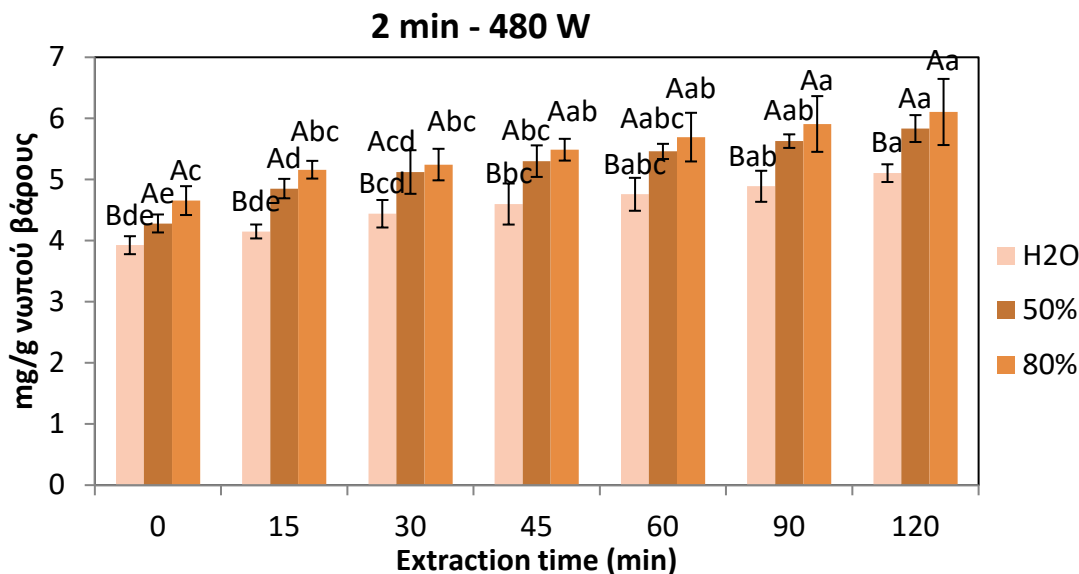


Διάγραμμα 6.38: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με μικροκύματα 204 W για 0.5 min χρόνο επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των

διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης). Διαφορετικά μεγάλα γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis για κάθε μεταβλητή.

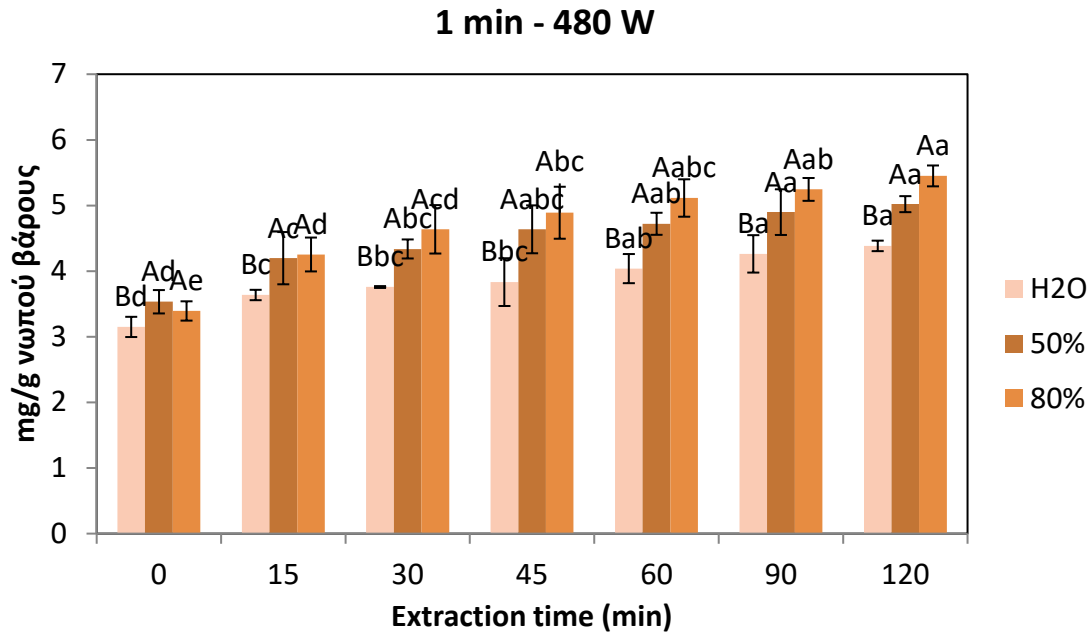
Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα που προέκυψαν από την εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα σε 3 διαφορετικούς χρόνους για ισχύ μικροκυμάτων 204 W, προκύπτει ότι μετά από 60 λεπτά εκχύλισης, η συγκέντρωση των εκχυλιζόμενων φαινολικών συστατικών έχει την μέγιστη τιμή της, ενώ για μεγαλύτερους χρόνους δεν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) όταν οι συγκεντρώσεις αιθανόλης είναι 50 και 80%. Στην περίπτωση της χρήσης του νερού ως μέσου εκχύλισης έχει σημαντικά χαμηλότερες αποδόσεις σε σχέση με της αιθανόλης. Ακόμα και μετά από 120 λεπτά χρόνο εκχύλισης με την πιο έντονη προεπεξεργασία μικροκυμάτων (2 min), η συγκέντρωση των φαινολικών έφτασε την τιμή των 4.26 mg/g νωπού βάρους. Ωστόσο, όπως προκύπτει από την ανάλυση διακύμανσης (ANOVA), δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στην απόδοση ανάμεσα στους διαλύτες 80% και 50% EtOH για χρόνους εκχύλισης πάνω από 60 λεπτά. Ο δε χρόνος επεξεργασίας με μικροκύματα (0.5, 1 και 2 min) από την ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην εκχύλιση καθώς σε όλες τις συνθήκες δεν εμφάνισαν σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$).

Στην συνέχεια, δοκιμάστηκε η προεπεξεργασία με μικροκύματα σε μεγαλύτερη ισχύ ίση με 480 W για 0.5, 1.0 και 2.0 min και στην συνέχεια ακολούθησε συμβατική εκχύλιση με 0, 50 και 80% αιθανόλη. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται οι συγκεντρώσεις των εκχυλιζόμενων φαινολικών συστατικών σε όλες τις περιπτώσεις.

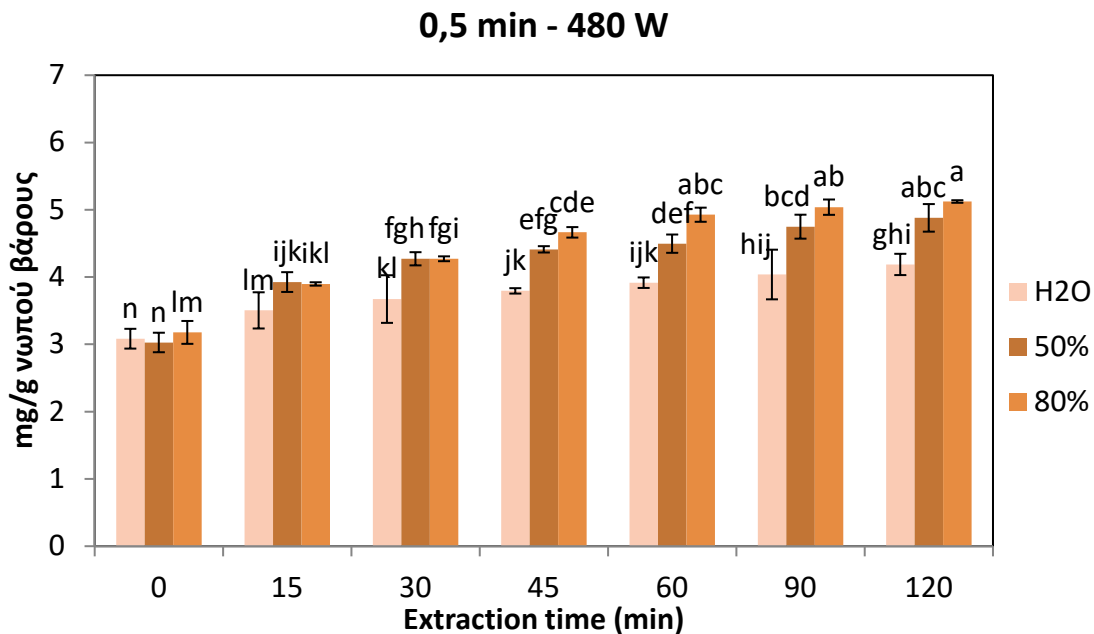


Διάγραμμα 6.39: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με μικροκύματα 480 W για 2 min χρόνο

επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης). Διαφορετικά μεγάλα γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis για κάθε μεταβλητή.



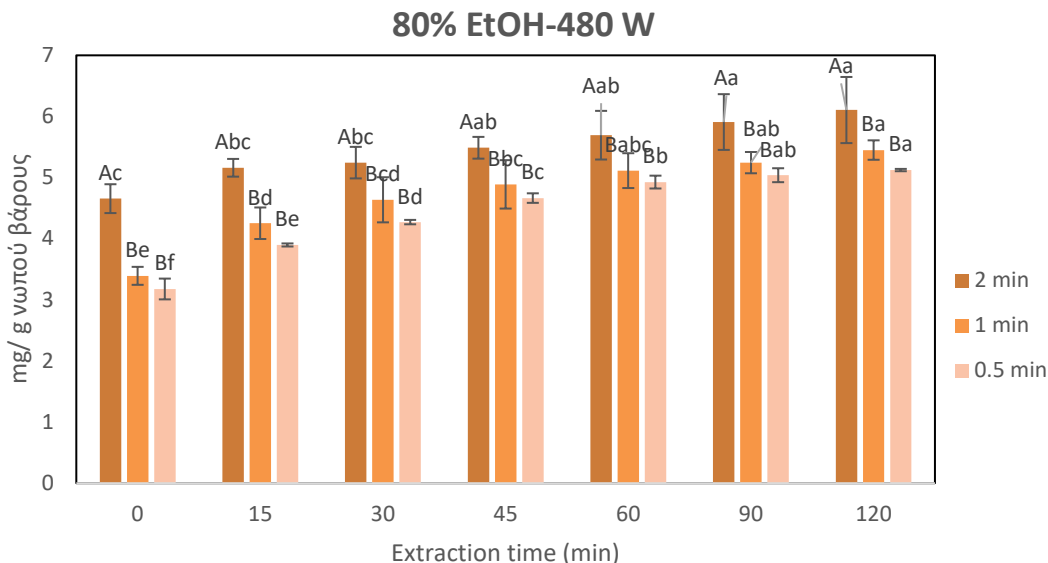
Διάγραμμα 6.40: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με μικροκύματα 480 W για 1 min χρόνο επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης). Διαφορετικά μεγάλα γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis για κάθε μεταβλητή.



Διάγραμμα 6.41: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με μικροκύματα 480 W για 0.5 min χρόνο επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης και συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από factorial ANOVA analysis για τις μεταβλητές χρόνος και συγκέντρωση αιθανόλης.

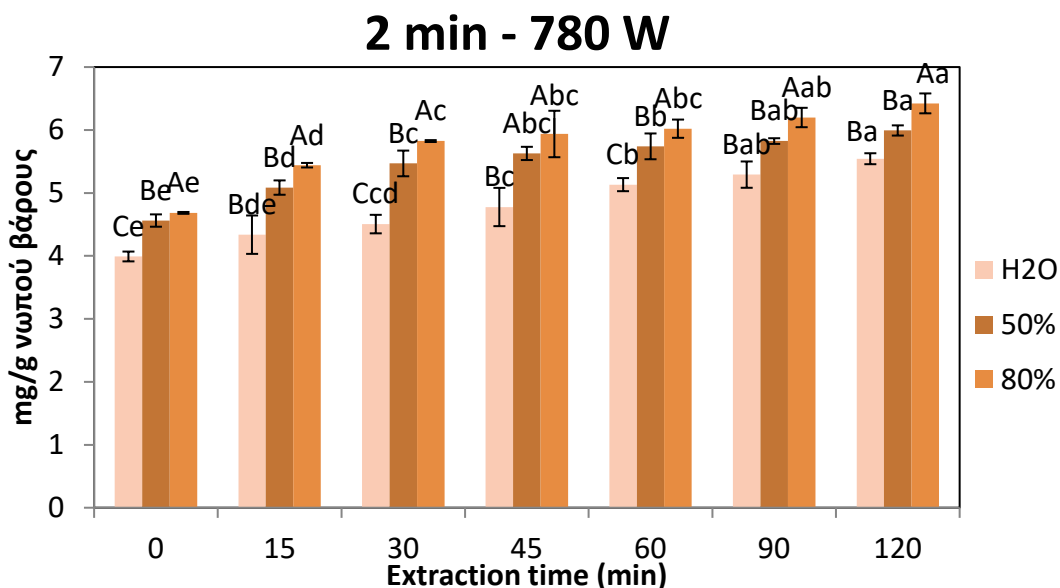
Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα που προέκυψαν από την εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα σε 3 διαφορετικούς χρόνους για ισχύ μικροκυμάτων 480 W, προκύπτει ότι για χρόνους επεξεργασίας με μικροκύματα πάνω από 1 min, η συγκέντρωση αιθανόλης 50 και 80% αιθανόλη δεν εμφάνισαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ τους στις συγκεντρώσεις εκχυλιζόμενων φαινολικών για όλα τους μελετώμενους χρόνους εκχύλισης. Στα 480 W για 0.5 min χρόνο επεξεργασίας παρατηρήθηκε πως για χρόνους εκχύλισης έως 60 λεπτά και 80% συγκέντρωση αιθανόλης επιτεύχθηκε η μέγιστη απόδοση (4.92 mg/g νωπού βάρους). Η ίδια απόδοση φαινολικών επιτεύχθηκε και με 50% συγκέντρωση αιθανόλης ύστερα από 120 λεπτά χρόνο εκχύλισης. Σε μεγαλύτερους χρόνους εκχύλισης δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω αύξηση στην απόδοση των φαινολικών συστατικών. Για μεγαλύτερους χρόνους επεξεργασίας μικροκυμάτων (1 και 2 min) για να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση (5.5 mg/g νωπού βάρους) της εκχύλισης των φαινολικών ενώσεων χρειάστηκαν 60 λεπτά χρόνος εκχύλισης. Σε αντίθεση με τα 204 W, στα 480 W ισχύ μικροκυμάτων ο χρόνος επεξεργασίας είχε σημαντική επίδραση στην απόδοση της εκχύλισης. Όσο ο χρόνος της προεπεξεργασίας με τα μικροκύματα αυξανόταν τόσο η

απόδοση σε φαινολικά συστατικά αυξανόταν. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από την μελέτη των Zhao, Cai-Ning, et al. (2018) σε όλες τις μελετώμενες συγκεντρώσεις αιθανόλης.

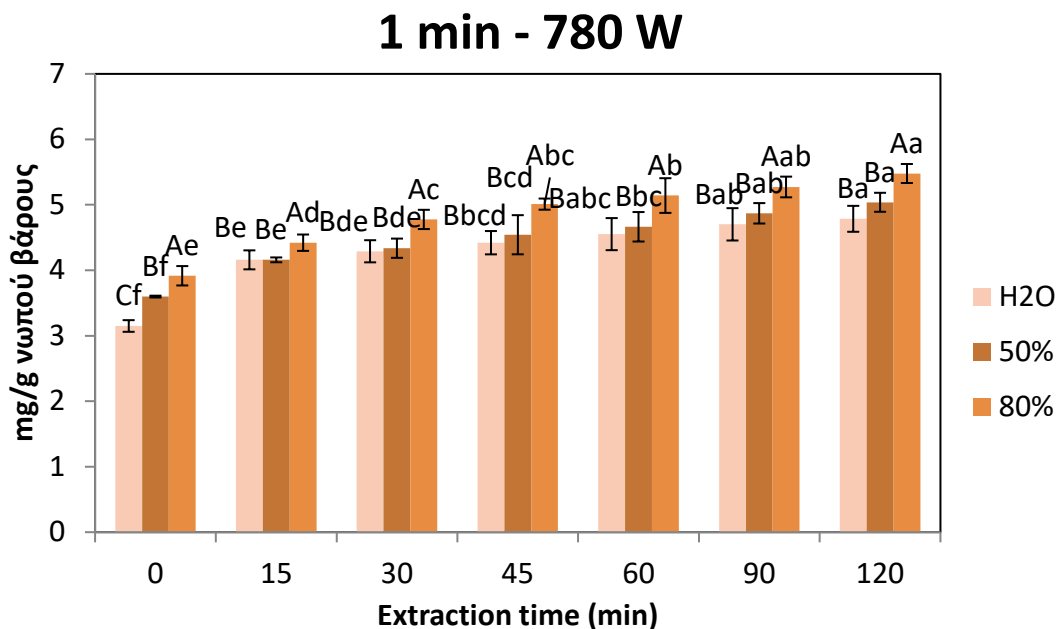


Διάγραμμα 6.42: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80% αιθανόλη υποβοηθούμενης με μικροκύματα 480 W για 0.5, 1 και 2 min χρόνο επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης) και τα μεγάλα γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος επεξεργασίας με μικροκύματα) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis για τις μεταβλητές χρόνος και συγκέντρωση αιθανόλης.

Στην συνέχεια, δοκιμάστηκε η προεπεξεργασία με μικροκύματα σε μεγαλύτερη ισχύ ίση με 780 W για 0.5, 1.0 και 2.0 min και στην συνέχεια ακολούθησε συμβατική εκχύλιση με 0, 50 και 80% αιθανόλη. Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται οι συγκεντρώσεις των εκχυλιζόμενων φαινολικών συστατικών σε όλες τις περιπτώσεις.

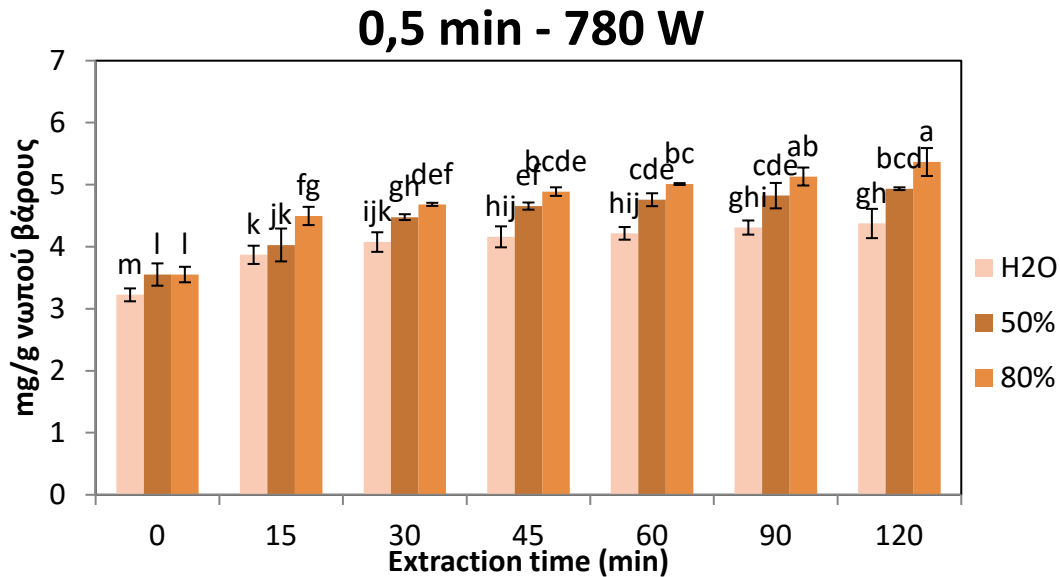


Διάγραμμα 6.43: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με μικροκύματα 780 W για 2 min χρόνο επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης). Διαφορετικά μεγάλα γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis για κάθε μεταβλητή..



Διάγραμμα 6.44: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με μικροκύματα 780 W για 1 min χρόνο

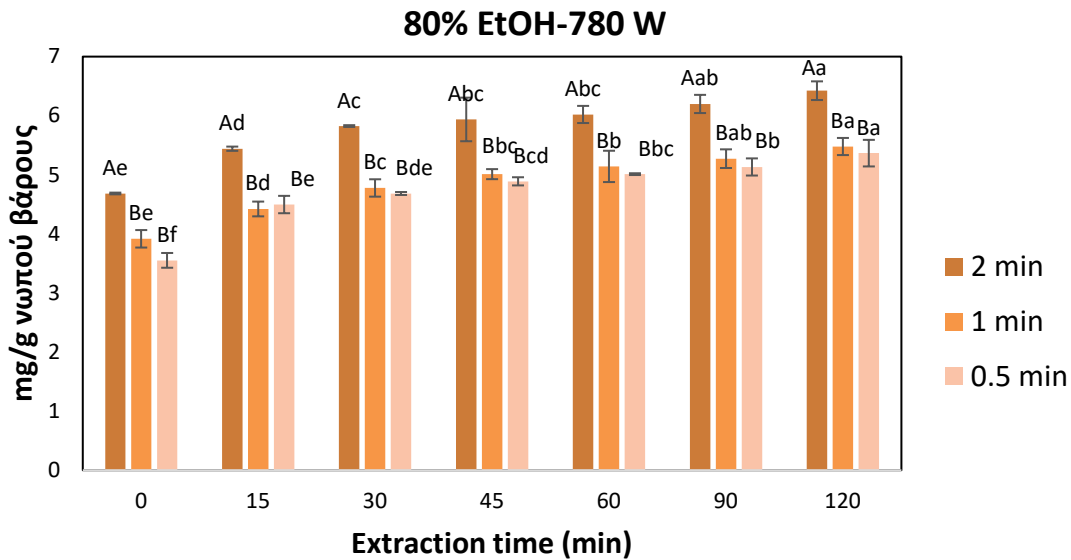
επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης). Διαφορετικά μεγάλα γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis για κάθε μεταβλητή..



Διάγραμμα 6.45: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με μικροκύματα 780 W για 0.5 min χρόνο επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης και συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από factorial ANOVA analysis για τις μεταβλητές χρόνος και συγκέντρωση αιθανόλης.

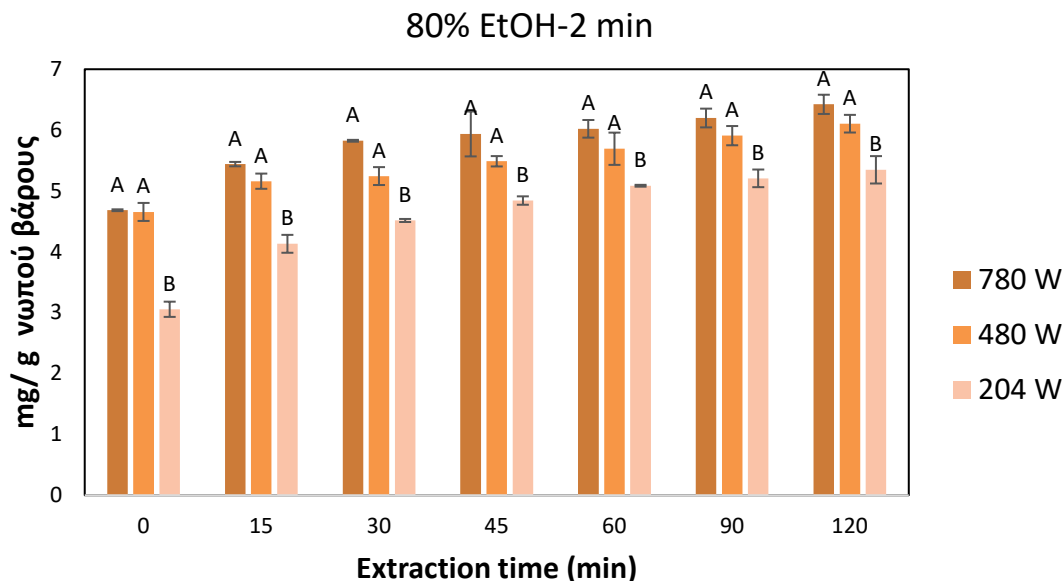
Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα που προέκυψαν από την εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα σε 3 διαφορετικούς χρόνους για ισχύ μικροκυμάτων 780 W, προκύπτει ότι για χρόνους εκχύλισης έως 90 λεπτά η απόδοση της εκχύλισης σε φαινολικά συστατικά αυξανόταν συνεχώς για όλες τις συγκεντρώσεις αιθανόλης και για όλους τους χρόνους επεξεργασίας με μικροκύματα. Επιπλέον, ο όγκος του διαλύτη που χρησιμοποιείται επηρεάζει την απόδοση της εκχύλισης. Συγκεκριμένα, η χρήση αιθανόλης οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης συγκριτικά με διαλύτη νερό, όπως αναφέρεται χαρακτηριστικά και από τους Rafiee, Z., et al. (2011). Ωστόσο, όπως προκύπτει από την ανάλυση διακύμανσης (ANOVA), δεν υπάρχει σημαντική διαφορά ανάμεσα στους διαλύτες 80% και 50%EtOH, για χρόνους επεξεργασίας με μικροκύματα >1min.

Ακόμη, ο χρόνος της προεπεξεργασίας με τα μικροκύματα, είναι ακόμα ένας παράγοντας ο οποίος επηρεάζει την απόδοση της εκχύλισης. Συγκεκριμένα, η απόδοση αυξάνεται, όσο αυξάνεται και ο χρόνος της προεπεξεργασίας. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από την μελέτη των Zhao, Cai-Ning, et al. (2018). Πιο συγκεκριμένα, για χρόνο επεξεργασίας ίσο με 2 min μικροκύματα έδωσε τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα εκχυλιζόμενα φαινολικά συστατικά με σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) από τους υπόλοιπους χρόνους επεξεργασίας μικροκυμάτων σε όλες τις συγκεντρώσεις αιθανόλης.



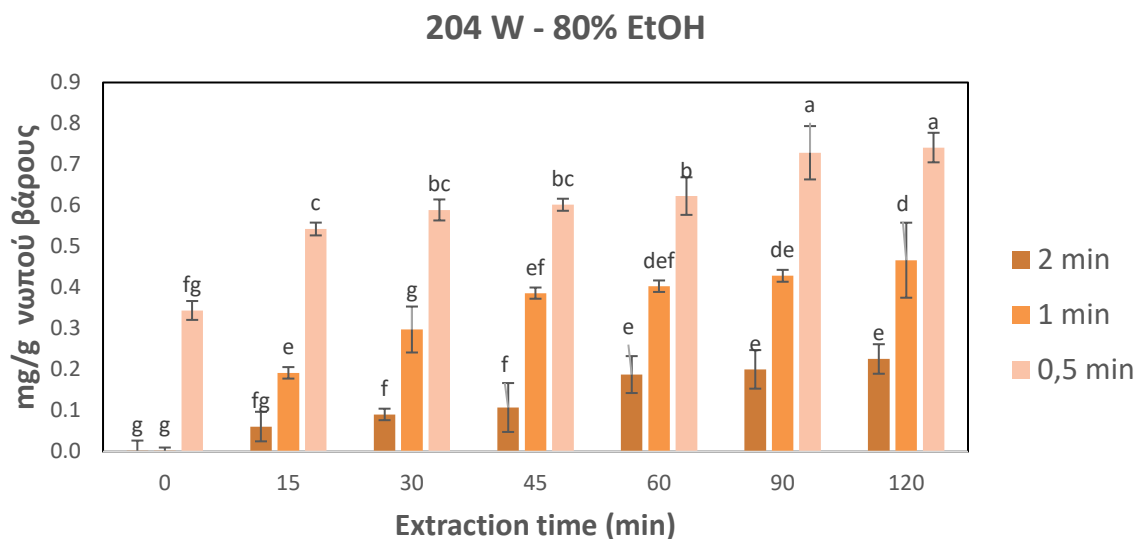
Διάγραμμα 6.46: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80% αιθανόλη υποβοηθούμενης με μικροκύματα 780 W για 0.5, 1 και 2 min χρόνο επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης) και τα μεγάλα γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος επεξεργασίας με μικροκύματα) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis για τις μεταβλητές χρόνος και συγκέντρωση αιθανόλης.

Τέλος παρατηρώντας όλα τα παραπάνω διαγράμματα της εκχύλισης ολικών φαινολικών ενώσεων, υποβοηθούμενης με μικροκύματα, προκύπτει το συμπέρασμα, πως η απόδοση εκχύλισης ολικών φαινολικών ενώσεων, επηρεάζεται και από την ισχύ των μικροκυμάτων κατά την προεπεξεργασία. Συγκεκριμένα, μεγαλύτερη ισχύς μικροκυμάτων οδηγεί σε μεγαλύτερη απόδοση εκχύλισης, κάτι που έχει αναφερθεί και από τους Karabegonić, et al. (2013) και Simić, et al. (2016). Πιο αναλυτικά, για ισχύ επεξεργασίας > 480 W, οι συγκεντρώσεις των εκχυλιζόμενων φαινολικών δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους για όλες τις μελετώμενες συνθήκες.

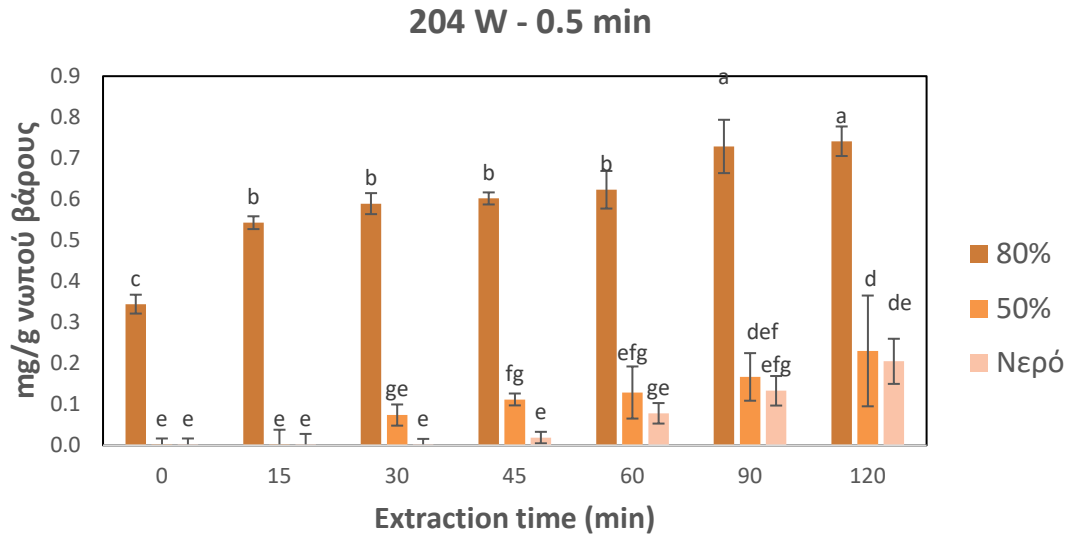


Διάγραμμα 6.47: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80% αιθανόλη υποβοηθούμενης με μικροκύματα 780, 480 και 204 W για 2 min χρόνο επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης) και τα μεγάλα γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος επεξεργασίας με μικροκύματα) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis για τις μεταβλητές χρόνος και συγκέντρωση αιθανόλης.

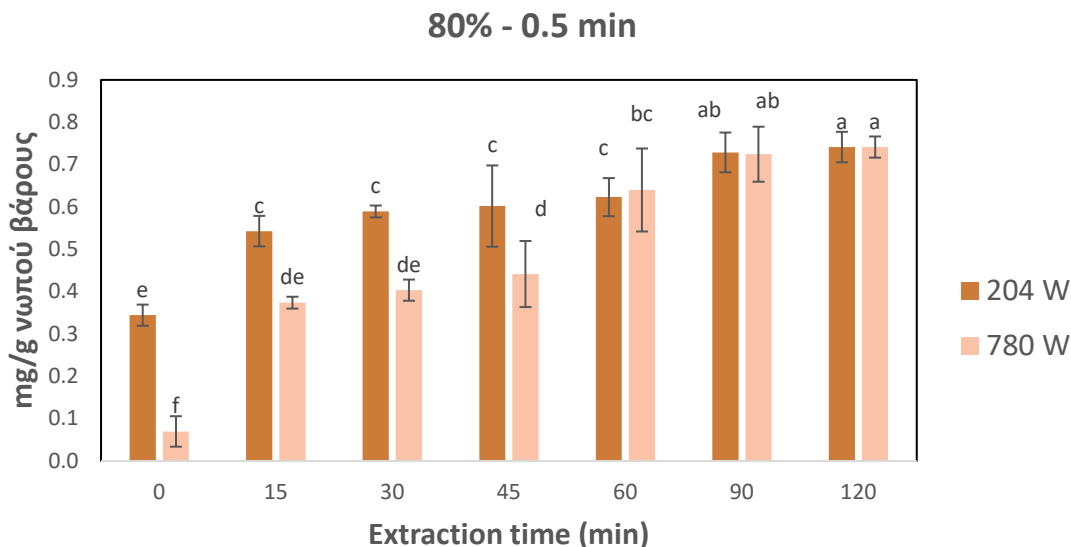
6.3.3.2. Εκχύλιση ολικών φλαβονοειδών υποβοηθούμενη από μικροκύματα



Διάγραμμα 6.48: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φλαβονοειδών συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80% αιθανόλη υποβοηθούμενης με μικροκύματα 204 W για 2, 1 και 0.5 min χρόνο επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης και χρόνος επεξεργασίας μικροκυμάτων) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από factorial ANOVA analysis.



Διάγραμμα 6.49: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φλαβονοειδών συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με μικροκύματα 204 W για 0.5 min χρόνο επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης και χρόνος επεξεργασίας μικροκυμάτων) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από factorial ANOVA analysis



Διάγραμμα 6.50: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φλαβονοειδών συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80% αιθανόλη υποβοηθούμενης με μικροκύματα για 204 και 780 W για 0.5 min χρόνο επεξεργασίας έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης και χρόνος επεξεργασίας μικροκυμάτων) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από factorial ANOVA analysis.

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα που προέκυψαν από την εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα παρατηρήθηκε πως ο μικρότερος χρόνος επεξεργασίας με μικροκύματα έδωσε την μέγιστη απόδοση σε ολικά φλαβονοειδή με στατιστικά σημαντικές διαφορές από τις υπόλοιπους χρόνους για όλες τις συγκεντρώσεις αιθανόλης και για όλες τις ισχύς μικροκυμάτων. Αυτό πιθανώς οφείλεται γιατί κατά την επεξεργασία με μικροκύματα υπάρχει σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας η οποία όπως έχει ήδη προαναφερθεί οδηγεί στην αποικοδόμηση των φλαβονοειδών και συνεπώς οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης τους. Σε αντίθεση με την εκχύλιση των φαινολικών συστατικών που παρατηρήθηκε πως σε μεγάλους χρόνους επεξεργασίας επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερη εκχύλιση φαινολικών. Για όλες τις συνθήκες εκχύλισης, η αύξηση του χρόνου εκχύλισης οδήγησε σε αύξηση της συγκέντρωσης των φλαβονοειδών έως και τα 90 λεπτά. Η συγκέντρωση αιθανόλης είχε σημαντική επίδραση στην εκχύλιση των φλαβονοειδών, καθώς η συγκέντρωση του 80% είχε σημαντικά καλύτερα αποτελέσματα στην συγκέντρωση των εκχυλιζόμενων φλαβονοειδών, έως και τριπλάσια συγκέντρωση φλαβονοειδών στο τέλος των 120 λεπτών εκχύλισης σε σχέση με το 50% αιθανόλη και νερό. Η ισχύς των μικροκυμάτων δεν είχε σημαντική επίδραση στην εκχύλιση των φλαβονοειδών, παρά μόνο σε χρόνους

<60 min, ενώ για χρόνους >90 min, η συγκέντρωση των ολικών φλαβονοειδών γινόταν ίδια για όλες τις εφαρμοζόμενες ισχύς μικροκυμάτων.

6.3.3.3. Εύρεση βέλτιστης συνθήκης εκχύλισης φαινολικών ενώσεων υποβοηθούμενη με μικροκύματα από φλοιούς πορτοκαλιών

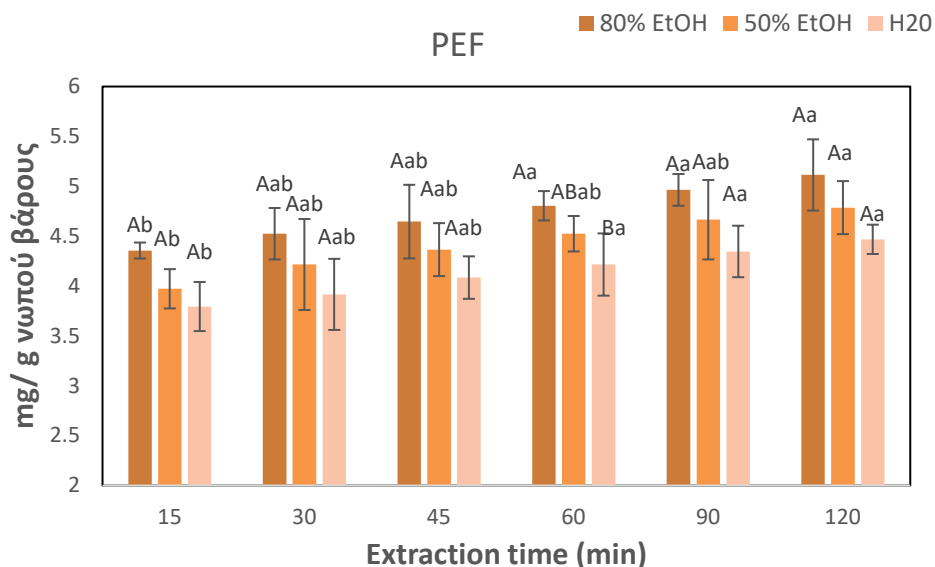
Με βάσει τα αποτελέσματα που προέκυψαν, η εύρεση της βέλτιστης συνθήκης εκχύλισης φαινολικών ενώσεων υποβοηθούμενη με μικροκύματα από φλοιούς πορτοκαλιών θα γίνει με βάσει την μέγιστη απόδοση φαινολικών ενώσεων που επιτεύχθηκε στις διάφορες συνθήκες εκχύλισης (ισχύς και χρόνος επεξεργασίας με μικροκύματα, χρόνου εκχύλισης και συγκέντρωση αιθανόλης), όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Οι βέλτιστες συνθήκες επιλέχθηκαν, λαμβάνοντας υπόψη το να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση εκχύλισης και ταυτόχρονα στην πιο ήπια συνθήκη ενεργειακά (μικρότερος χρόνος επεξεργασίας και εκχύλισης, μικρότερη ισχύς μικροκυμάτων και συγκέντρωση αιθανόλης).

Με βάσει την στατιστική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε και με τις 4 παραμέτρους εκχύλισης (χρόνος επεξεργασίας $-t_m$, ισχύς επεξεργασίας W , χρόνος εκχύλισης $-t$ και συγκέντρωση αιθανόλης-% EtOH) στην συγκέντρωση ολικών φαινολικών ενώσεων προέκυψε πως και οι τέσσερις παράμετροι έχουν σημαντική επίδραση στην ανάκτηση φαινολικών ενώσεων. Επομένως, η βέλτιστη συνθήκη που προέκυψε πειραματικά (με την μέγιστη απόδοση και ταυτόχρονα η πιο ενεργειακά ήπια) ήταν 480W και 2 min χρόνος επεξεργασίας με 80% συγκέντρωση αιθανόλης για 90 λεπτά. Σε αυτήν τις συνθήκες, η συγκέντρωση των φλαβονοειδών που ανακτήθηκαν ήταν ίση με 0.391 mg/g νωπού βάρους. Η αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων σε αυτή τη συνθήκη ήταν ίση με 1.65 mg/g νωπού βάρους, αντίστοιχα.

6.3.4 Αποτελέσματα παραλαβής εκχυλισμάτων με εκχύλιση υποβοηθούμενη με παλμικά ηλεκτρικά πεδία

Στην ενότητα αυτή μελετήθηκε η επίδραση της αναλογίας του διαλύτη σε αιθανόλη και του χρόνου εκχύλισης, κατά την εκχύλιση του φλοιού πορτοκαλιού, υποβοηθούμενη με παλμικά ηλεκτρικά πεδία και τα αποτελέσματα προέκυψαν με βάση την συγκέντρωση των ολικών φαινολικών ενώσεων, των φλαβονοειδών και της αντιοξειδωτικής ικανότητας στα εκχυλίσματα.

6.3.4.1. Εκχύλιση ολικών φαινολικών ενώσεων υποβοηθούμενη από παλμικά ηλεκτρικά πεδία

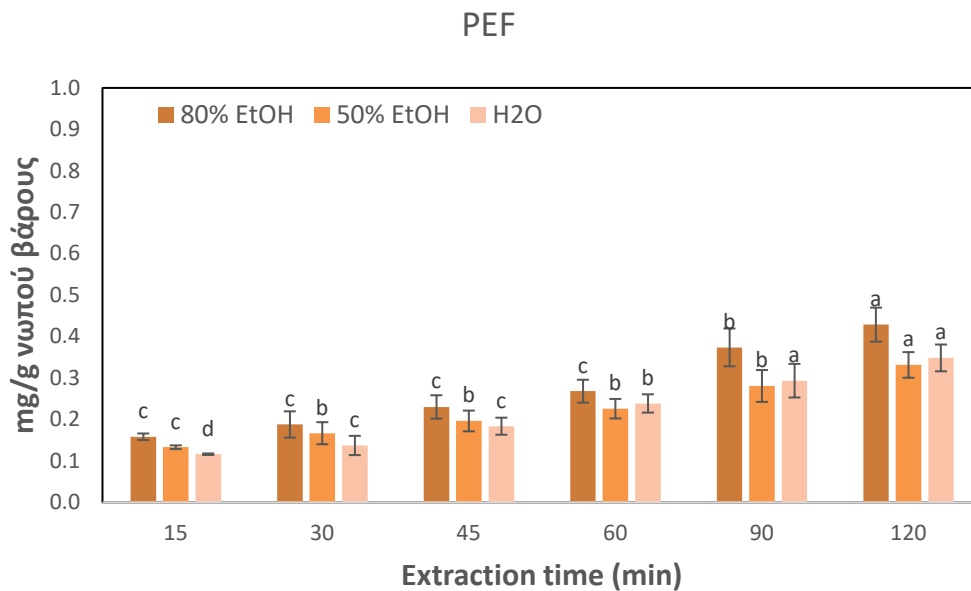


Διάγραμμα 6.51: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φαινολικών ενώσεων συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με παλμικά ηλεκτρικά πεδία (4.5kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 1000 παλμοί) έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης). Διαφορετικά μεγάλα γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis για κάθε μεταβλητή.

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα που προέκυψε από την εκχύλιση υποβοηθούμενη με παλμικά ηλεκτρικά πεδία, προκύπτει ότι ο χρόνος εκχύλισης επηρεάζει την απόδοση της εκχύλισης των ολικών φαινολικών ενώσεων (Frontuto, et al. 2019). Όσο ο χρόνος εκχύλισης αυξάνεται (έως και τα πρώτα 30 λεπτά της εκχύλισης), τόσο αυξάνεται και η απόδοση της εκχύλισης, αποκτώντας μία σταθερή τιμή – πλατό για τον υπόλοιπο χρόνο εκχύλισης έως τα 120 λεπτά για όλες τις συγκεντρώσεις αιθανόλης. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση της εκχύλισης φαινολικών ενώσεων υποβοηθούμενης με παλμικά ηλεκτρικά πεδία, η συγκέντρωση

αιθανόλης στον διαλύτη εκχύλισης δεν έπαιξε σημαντικό ρόλο, καθώς οι αποδόσεις που προέκυψαν από τις εκχυλίσεις δεν εμφάνισαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές ($p > 0.05$) μεταξύ τους. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η απόδοση της εκχύλισης υποβοηθούμενης με παλμικά ηλεκτρικά πεδία είναι ίδια (4.5-5.2 mg/g νωπού βάρους) στην περίπτωση που χρησιμοποιείται είτε 80% αιθανόλη είτε 50% αιθανόλη είτε σέκοτο νερό. Επιπλέον, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι στην περίπτωση της εκχύλισης υποβοηθούμενης με παλμικά ηλεκτρικά πεδία η θερμοκρασία εκχύλισης δεν αποτέλεσε παράμετρο, καθώς η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

6.3.4.2. Εκχύλιση ολικών φλαβονοειδών υποβοηθούμενη από παλμικά ηλεκτρικά πεδία



Διάγραμμα 6.52: Μεταβολή της συγκέντρωσης των ολικών φλαβονοειδών συναρτήσει του χρόνου εκχύλισης για 80, 50 και 0% αιθανόλη υποβοηθούμενης με παλμικά ηλεκτρικά πεδία (4.5kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 1000 παλμοί) έως 120 min. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (χρόνος εκχύλισης). Διαφορετικά μεγάλα γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$) μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης (συγκέντρωση αιθανόλης) από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis για κάθε μεταβλητή.

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα που προέκυψε από την εκχύλιση υποβοηθούμενη με παλμικά ηλεκτρικά πεδία, προκύπτει ότι ο χρόνος εκχύλισης επηρεάζει την απόδοση της εκχύλισης των φλαβονοειδών. Όσο ο χρόνος αυξάνεται, τόσο αυξάνεται και η απόδοση της εκχύλισης φτάνοντας μια μέγιστη τιμή ίση με 0.43 mg/g νωπού βάρους μετά 120 λεπτά εκχύλισης σε 80% αιθανόλη. Παρόλα αυτά, από την στατιστική επεξεργασία προέκυψε πως για χρόνους εκχύλισης πάνω από 90 λεπτά

η απόδοση της εκχύλισης σε φαινολικά δεν αυξήθηκε περαιτέρω όταν χρησιμοποιούνταν 50% συγκέντρωση αιθανόλης ή σκέτο νερό.

Επιπλέον, ο όγκος του διαλύτη που χρησιμοποιείται, φαίνεται να επηρεάζει την απόδοση της εκχύλισης. Συγκεκριμένα, ο διαλύτης 80% EtOH παρουσιάζει την μεγαλύτερη απόδοση εκχύλισης για όλους τους χρόνους εκχύλισης. Ωστόσο ανάμεσα στον διαλύτη 50%EtOH και στο νερό, όπως προκύπτει και από την ανάλυση διακύμανσης (ANOVA), δεν εμφανίζονται σημαντικές διαφορές.

6.3.4.3. Εύρεση βέλτιστης συνθήκης εκχύλισης φαινολικών ενώσεων υποβοηθούμενη με παλμικά ηλεκτρικά πεδία από φλοιούς πορτοκαλιών

Με βάσει τα αποτελέσματα που προέκυψαν, η εύρεση της βέλτιστης συνθήκης εκχύλισης φαινολικών ενώσεων υποβοηθούμενη με παλμικά ηλεκτρικά πεδία από φλοιούς πορτοκαλιών θα γίνει με βάσει την μέγιστη απόδοση φαινολικών ενώσεων που επιτεύχθηκε στις διάφορες συνθήκες εκχύλισης (χρόνου και συγκέντρωση αιθανόλης), όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Οι βέλτιστες συνθήκες επιλέχθηκαν, λαμβάνοντας υπόψη στο να επιτευχθεί η μέγιστη απόδοση εκχύλισης και ταυτόχρονα στην πιο ήπια συνθήκη ενεργειακά (μικρότερος χρόνος και συγκέντρωση αιθανόλης).

Με βάσει την στατιστική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε (Παράρτημα Ι) και με τις 2 παραμέτρους εκχύλισης (χρόνος $-t$ και συγκέντρωση αιθανόλης-% EtOH) στην συγκέντρωση ολικών φαινολικών ενώσεων προέκυψε πως και οι δυο παράμετροι έχουν σημαντική επίδραση στην ανάκτηση φαινολικών ενώσεων. Φάνηκε πως για χρόνους μεγαλύτερους από:

- (a) 15 λεπτά η συγκέντρωση των ανακτημένων φαινολικών ενώσεων παρέμενε πρακτικά σταθερή για συγκέντρωση αιθανόλης 80%,
- (b) 45 λεπτά η συγκέντρωση των ανακτημένων φαινολικών ενώσεων παρέμενε πρακτικά σταθερή για συγκέντρωση αιθανόλης 50%,
- (c) 90 λεπτά η συγκέντρωση των ανακτημένων φαινολικών ενώσεων παρέμενε πρακτικά σταθερή για νερό.

Επομένως, η βέλτιστη συνθήκη που προέκυψε πειραματικά (με την μέγιστη απόδοση και ταυτόχρονα η πιο ενεργειακά ήπια) ήταν 50% συγκέντρωση αιθανόλης για 45 λεπτά, ή 80% συγκέντρωση αιθανόλης για 15 λεπτά ή νερό για 90 λεπτά. Σε αυτήν τις συνθήκες, η συγκέντρωση των φλαβονοειδών που ανακτήθηκαν ήταν ίση με 0.158, 0.197 και 0.294 mg/g νωπού βάρους, για τις τρεις προαναφερθείσες συνθήκες, αντίστοιχα. Η αντιοξειδωτική ικανότητα των εκχυλισμάτων σε αυτές τις 3 συνθήκες ήταν ίσες με 0.97, 1.04 και 0.95 mg/g νωπού βάρους, αντίστοιχα.

6.4 Σύγκριση μεθόδων εκχύλισης βιοδραστικών συστατικών από φλοιό πορτοκαλιού

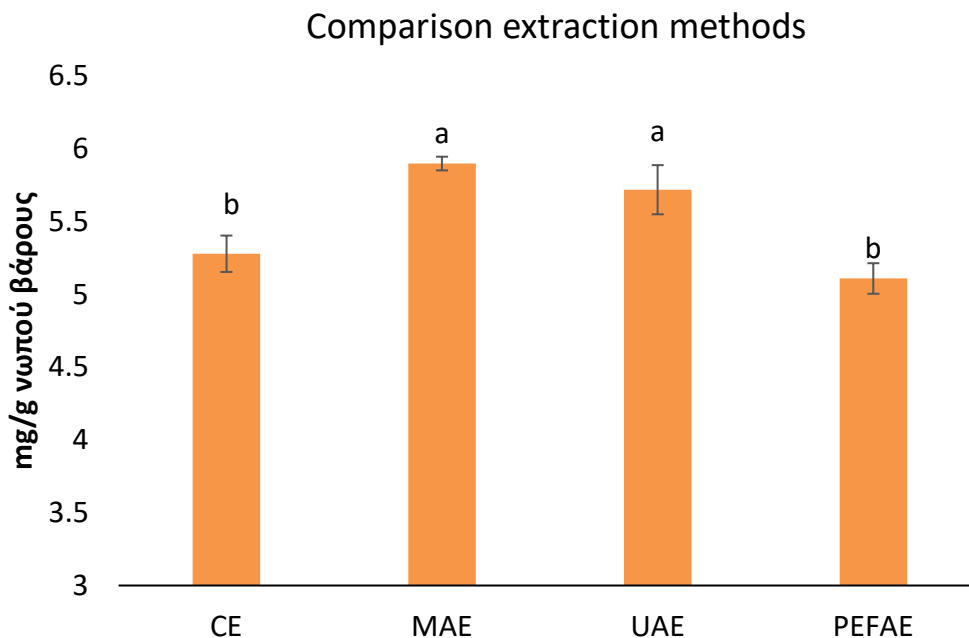
Παρακάτω, γίνεται σύγκριση της απόδοσης της συμβατικής εκχύλισης στις βέλτιστες συνθήκες των βιοδραστικών συστατικών από φλοιούς πορτοκαλιών με τις νέες μεθόδους εκχύλισης στις βέλτιστες συνθήκες που προέκυψαν για την κάθε μία. Συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι βέλτιστες συνθήκες για την κάθε μέθοδο εκχύλισης (συμβατική εκχύλιση, εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους, εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα και εκχύλιση υποβοηθούμενη με παλμικά ηλεκτρικά πεδία).

Πίνακας 6.3: Βέλτιστες συνθήκες και αποδόσεις εκχύλισης ολικών φαινολικών ενώσεων, ολικών φλαβονοειδών και αντιοξειδωτική ικανότητα στις βέλτιστες συνθήκες κάθε τεχνολογίας (συμβατική εκχύλιση, εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους, εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα και εκχύλιση υποβοηθούμενη με παλμικά ηλεκτρικά πεδία) κατά φθίνουσα σειρά. Οι αποδόσεις μετρούνται σε mg/g νωπού βάρους.

	Συνθήκες προεπεξεργασίας	Βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης	Ολικές φαινολικές ενώσεις	Ολικά φλαβονοειδή	Αντιοξειδωτική ικανότητα
Εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα	480 W και 2 min χρόνος επεξεργασίας	80%EtOH 90 min 25° C	5.90	0.391	1.65
Εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους	90% ισχύος υπερήχων	50%EtOH, 90 min 50° C	5.72	0.38	1.05
Συμβατική εκχύλιση	-	60%EtOH 90 min 60° C	5.28	0.55	0.98
Εκχύλιση υποβοηθούμενη με ΠΗΠ	4,5kV/cm, 20Hz, 15μs πλάτος παλμού, 1000 παλμοί	0%EtOH 90 min 25° C	5.22	0.294	0.95

Παρατηρούμε πως η πιο αποτελεσματική μέθοδος εκχύλισης αποδείχθηκε η εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα καθώς έδωσε την μέγιστη απόδοση σε φαινολικά συστατικά ίση με 5.90 mg/g νωπού βάρους με διαλύτη 80% συγκέντρωση αιθανόλης για χρόνο εκχύλισης 90 min στους 25 °C. Αυτή η τιμή της συγκέντρωσης των φαινολικών είναι περίπου 12% υψηλότερη σε σχέση με την συμβατική μέθοδο. Αξίζει να σημειωθεί πως η εκχύλιση υποβοηθούμενης από μικροκύματα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος συγκριτικά με την συμβατική εκχύλιση η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 60 °C. Η εκχύλιση υποβοηθούμενη από υπερήχους στις βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης έδωσε απόδοση σε φαινολικά συστατικά ίση με

5.72 mg/g νωπού βάρους με διαλύτη 50% συγκέντρωση αιθανόλης για χρόνο εκχύλισης 90 min στους 50 °C. Αξίζει να σημειωθεί ότι και σε αυτή την περίπτωση υπάρχει μια αύξηση της απόδοσης περίπου 10% σε σύγκριση με την συμβατική εκχύλιση, χρησιμοποιώντας όμως μικρότερο όγκο διαλύτη αιθανόλης (50% αντί 60% w/w EtOH) και σε μικρότερη θερμοκρασία εκχύλισης (από 60 σε 50 °C). Τέλος, στην περίπτωση της εκχύλισης υποβοηθούμενη από παλμικά ηλεκτρικά πεδία η απόδοση σε φαινολικά συστατικά ήταν περίπου ίση με την συμβατική εκχύλιση, χωρίς στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p>0.05$) (5.2 mg/g νωπού βάρους). Παρόλο που δεν υπήρξε σημαντική αύξηση στην απόδοση της εκχύλισης με παλμικά ηλεκτρικά πεδία, είναι σημαντικό να τονιστεί ότι επιτεύχθηκε ίση απόδοση με την συμβατική εκχύλιση χρησιμοποιώντας σκέτο νερό ως μέσο εκχύλισης (χωρίς χρήση αιθανόλης) και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η εξοικονόμηση ενέργειας και κόστους που μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση των εναλλακτικών τεχνικών εκχύλισης είναι σημαντική και αρκετά ελπιδοφόρα, καθώς θα μπορούσε πλέον να αποτελεί μια συμφέρουσα επιλογή για την σχετική βιομηχανία.



Διάγραμμα 6.53: Σύγκριση των τελικών συγκεντρώσεων ολικών φαινολικών ενώσεων της συμβατικής εκχύλισης (CE), της εκχύλισης υποβοηθούμενης με υπερήχους (UAE), της εκχύλισης υποβοηθούμενης με μικροκύματα (MAE) και της εκχύλισης υποβοηθούμενης με παλμικά ηλεκτρικά πεδία (PEFAE) στις βέλτιστες συνθήκες. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν την τυπική απόκλιση τριών μετρήσεων. Διαφορετικά μικρά γράμματα υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p<0.05$) μεταξύ των διαφορετικών μεθόδων εκχύλισης από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από one-way ANOVA analysis.

Τελικά, τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από την εύρεση και τη σύγκριση των βέλτιστων συνθηκών εκχύλισης βιοδραστικών συστατικών από φλοιούς πορτοκαλιών έρχονται σε πλήρη συμφωνία με τη βιβλιογραφία.

Αναλυτικότερα, την υπεροχή της εκχύλισης υποβοηθούμενης με μικροκύματα, έναντι της συμβατικής μεθόδου έχουν σχολιάσει οι Pan, X., Niu, G., & Liu, H. (2002). Συγκεκριμένα στη μελέτη τους αναφέρουν πως λόγω της σημαντικής εξοικονόμησης χρόνου και της υψηλής απόδοσης εκχύλισης, η εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα ήταν πιο αποτελεσματική από τις συμβατικές μεθόδους.

Επίσης ο Tiwari, B. K. (2015) σε μελέτη του σχετικά με την εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους αναφέρει πως πρόκειται για μια αποτελεσματική τεχνική εκχύλισης βιοδραστικών ενώσεων από φυτικές μήτρες όταν χρησιμοποιείται παρουσία καθαρών, πράσινων διαλυτών. Οι Gonzalez-Centeno et al. 2015 αναφέρουν πως η εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους υπερέχει έναντι της συμβατικής μεθόδου, αφού παρατήρησαν αύξηση στην απόδοση εκχύλισης φαινολικών ενώσεων από πυρήνα σταφυλιού.

Σχετικά με την εκχύλιση υποβοηθούμενη από παλμικά ηλεκτρικά πεδία, οι Liu, Z. W., Zeng, X. A., & Ngadi, M. (2018) οι οποίοι μελέτησαν την εκχύλιση φαινολικών ενώσεων από κρεμμύδι, αναφέρουν πως η υδατική εκχύλιση με ΠΗΠ δεν ξεπερνά τη συμβατική μέθοδο, ωστόσο επιτυγχάνει παρόμοια απόδοση χωρίς τη χρήση τοξικών διαλυτών και με θερμοκρασίες περιβάλλοντος, καθιστώντας την μια επιλεκτική και φιλική προς το περιβάλλον διεργασία. Επιπλέον οι Frontuto, D., et al. 2019, οι οποίοι μελέτησαν την εξαγωγή φαινολικών ενώσεων από φλούδες πατάτας με τη βοήθεια παλμικών ηλεκτρικών πεδίων, συμπέραναν πως είναι μια μέθοδος που συμφέρει περισσότερο από την συμβατική εκχύλιση, διότι επιτρέπει την εκχύλιση ενώσεων υψηλής προστιθέμενης αξίας με ταυτόχρονη μείωση στην κατανάλωση ενέργειας, την ποσότητα του διαλύτη και στο χρόνο επεξεργασίας.

Τέλος οι Ngamkhae, N. et. al., (2022) πραγματοποίησαν σύγκριση ανάμεσα στις εκχυλίσσεις υποβοηθούμενες με μικροκύματα και με υπερήχους, σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε κολοκύθα και κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η τεχνολογία των μικροκυμάτων εμφανίζει υψηλότερη απόδοση στην εκχύλιση ολικών φαινολικών ενώσεων σε σχέση με την τεχνολογία των υπερήχων.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της πρώτης ενότητας ήταν η μελέτη της επίδρασης της επεξεργασίας με τη μέθοδο των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων στην ξήρανση με αέρα του φλοιού πορτοκαλιού και η μαθηματική επεξεργασία αυτής, για την εξοικονόμηση χρόνου και ενέργειας.

Η ένταξη των Παλμικών Ηλεκτρικών Πεδίων στη γραμμή παραγωγής ζωοτροφής από φλοιούς πορτοκαλιών, επιτρέπει την παράκαμψη δύο σημαντικών σταδίων, του λουτρού με τον ασβέστη και της πρέσας, μειώνοντας έτσι άμεσα το συνολικό χρόνο και το κόστος της παραγωγής. Η προεπεξεργασία με ΠΗΠ αποδείχθηκε αποτελεσματική, καθώς ο ρυθμός ξήρανσης των επεξεργασμένων με ΠΗΠ δειγμάτων, είναι ταχύτερος από εκείνον των ανεπεξέργαστων, ενώ όσο πιο ήπια είναι η θερμοκρασία της ξήρανσης, τόσο πιο έντονες είναι οι διαφορές ανάμεσα στις καμπύλες. Τα επεξεργασμένα δείγματα εμφανίζουν αυξημένους συντελεστές διάχυσης, έως και 48% και μικρότερες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης. Ακόμη, ο χρόνος ξήρανσης μειώνεται έως και 29.8% ενώ η υπάρχει και εξοικονόμηση ενέργειας η οποία μπορεί να φτάσει και 41MJ/kg.

Συμπεραίνεται πως η τα παλμικά ηλεκτρικά πεδία, μπορούν να αποτελέσουν μία σημαντική επεξεργασία πριν από την ξήρανση των προϊόντων, καθώς είναι μια οικολογική μέθοδος και ταυτόχρονα κερδοφόρα, αφού μειώνει τις απαιτήσεις σε χρόνο και ενέργεια μιας δαπανηρής επεξεργασίας όπως η ξήρανση. Έτσι θα μπορούσε να σταθεί επάξια στη γραμμή παραγωγής μιας βιομηχανίας, ενώ θα ήταν χρήσιμο να διεξαχθούν έρευνες για την περεταίρω χρήση τους ως προεπεξεργασία άλλων βιομηχανικών διεργασιών. Η κλιμάκωση της παραπάνω διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα είναι πρακτικά υποσχόμενη καθώς ο εξοπλισμός παλμικών ηλεκτρικών πεδίων είναι διαθέσιμος και εφαρμόζεται σε τέτοια κλίμακα. Σε μια τέτοια κλιμάκωση η η εξοικονόμηση ενέργειας και χρόνου και η φιλικότητα προς το περιβάλλον θα πρέπει να επιβεβαιωθούν ποσοτικά με τεχνοοικονομική ανάλυση και ανάλυση κύκλου ζωής και αναμένονται σημαντικά.

Στόχος της δεύτερης ενότητας ήταν η μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων και διαφορετικών τεχνολογιών στην απόδοση της εκχύλισης βιοδραστικών ενώσεων από το φλοιό του πορτοκαλιού.

Όλες οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν, φάνηκαν να επηρεάζονται από το χρόνο εκχύλισης και από την αναλογία αιθανόλης στο διαλύτη. Συγκρίνοντας τις βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης που βρέθηκαν, φαίνεται πως και οι τρεις τεχνολογίες που

δοκιμάστηκαν, ενίσχυσαν τη διαδικασία ανάκτησης βιοδραστικών συστατικών, καθώς εμφάνισαν μεγαλύτερες αποδόσεις και μικρότερες ενεργειακές απαιτήσεις από τη συμβατική μέθοδο. Η εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα παρουσίασε την υψηλότερη απόδοση, ίση με 5.90 mg ολικών φαινολικών ενώσεων/g νωπού βάρους ενώ η εκχύλιση υποβοηθούμενη με υπερήχους, τη δεύτερη μεγαλύτερη, ίση με 5.72 mg ολικών φαινολικών ενώσεων/g νωπού βάρους. Η εκχύλιση υποβοηθούμενη με παλμικά ηλεκτρικά πεδία, παρουσίασε απόδοση ίση με 5.20 mg ολικών φαινολικών ενώσεων/g νωπού βάρους, παρόμοια με τη συμβατική μέθοδο, με τη διαφορά όμως πως ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν καθαρό νερό και η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Από όλα τα παραπάνω, συμπεραίνεται πως αυτές οι νέες τεχνικές προσφέρουν τεράστιες δυνατότητες μείωσης ή εξάλειψης της χρήσης τοξικών χημικών διαλυτών, βελτιώνοντας παράλληλα την αποτελεσματικότητα της διαδικασίας, ενισχύοντας τις αποδόσεις εκχύλισης και την ποιότητα του εκχυλίσματος και μειώνοντας τις απαιτήσεις χρόνου και ενέργειας. Συνεπώς, έχουν τη δυνατότητα να ωφελήσουν πολλαπλώς τη βιομηχανία.

Τα ΠΗΠ προτιμώνται ήδη, καθώς απαιτούν πολύ χαμηλότερη παροχή ενέργειας, μικρότερους χρόνους εκχύλισης και χαμηλότερες ποσότητες διαλύτη από τις κλασικές συμβατικές μεθόδους. Ως φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος επεκτείνεται συνεχώς και είναι αποδεκτή και σε βιομηχανική κλίμακα, καθώς είναι σχετικά μικρή η ποσότητα των διαλυτών που χρησιμοποιούνται, ενώ σε συνεχή λειτουργία μπορεί να επιτύχει σημαντικά αυξημένες αποδόσεις εκχύλισης βιοδραστικών συστατικών σε σχέση με την κλασική εκχύλιση. Συνεπώς, μια τεχνοοικονομική ανάλυση και ανάλυση κύκλου ζωής θα ήταν χρήσιμη για την επιβεβαίωση όλων των παραπάνω.

Η ενέργεια των υπερήχων έχει πρωταγωνιστικό ρόλο στην έρευνα και στην ανάπτυξη διαφόρων βιομηχανικών διαδικασιών. Γενικά, η εκχύλιση με υπερήχους είναι μια αποτελεσματική τεχνική για παραλαβή βιοδραστικών συστατικών από φυτικές πρώτες ύλες, με ή χωρίς την παρουσία πράσινων διαλυτών και ο εξοπλισμός των υπερήχων έχει αναπτυχθεί για βιομηχανική κλίμακα. Παρόλα αυτά, για να είναι σε θέση να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανική κλίμακα η εκχύλιση με υπερήχους, απαιτείται προσεκτική μελέτη ως προς την απόδοση της διεργασίας και ως προς το λειτουργικό κόστος.

Ταυτόχρονα, διεξάγονται ήδη κάποιες μελέτες σχετικά με το κατά πόσο είναι εφικτό να χρησιμοποιηθεί η εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα σε βιομηχανική κλίμακα, ως μία πράσινη μέθοδος εκχύλισης προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας από φυτικές μήτρες και βιομηχανικά παραπροϊόντα. Το σημαντικότερο εμπόδιο, προς το

παρόν, είναι το υψηλό κόστος του εξοπλισμού για παραγωγή μικροκυμάτων σε βιομηχανική κλίμακα, ωστόσο είναι σκόπιμο να πραγματοποιηθούν περισσότερες μελέτες σχετικά με τη δυνατότητα εκβιομηχάνισης της διεργασίας.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Achanta, S., & Okos, M. R. (1996). Predicting the quality of dehydrated foods and biopolymers - research needs and opportunities. *Drying Technology*, 14(6), 1329–1368.
- [2] Adedeji, A. A., Gachovska, T. K., Ngadi, M. O., & Raghavan, G. S. V. (2008). Effect of pretreatments on drying characteristics of okra. *Drying Technology*, 26(10), 1251–1256.
- [3] Ade-Omowaye, B. I. O., Angersbach, A., Taiwo, K. A., & Knorr, D. (n.d.). *Use of pulsed electric field pre-treatment to improve dehydration characteristics of plant based foods*.
- [4] Ade-Omowaye, B. I. O., Rastogi, N. K., Angersbach, A., & Knorr, D. (2003). Combined effects of pulsed electric field pre-treatment and partial osmotic dehydration on air drying behaviour of red bell pepper. *Journal of Food Engineering*, 60(1), 89–98.
- [5] Agcam, E., Akyildiz, A., & Evrendilek, G. A. (2014). Comparison of phenolic compounds of orange juice processed by pulsed electric fields (PEF) and conventional thermal pasteurisation. *Food Chemistry*, 143, 354–361.
- [6] Ait M'barek, L., Mouse, H. A., Jaâfari, A., Aboufatima, R., Benharref, A., Kamal, M., Bénard, J., Abbadi, N. El, Bensalah, M., Gamouh, A., Chait, A., Dalal, A., & Zyad, A. (2007). Cytotoxic effect of essential oil of thyme (*Thymus broussonettii*) on the IGR-OV1 tumor cells resistant to chemotherapy. In *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*
- [7] Ali, M. C., Chen, J., Zhang, H., Li, Z., Zhao, L., & Qiu, H. (2019). Effective extraction of flavonoids from *Lycium barbarum* L. fruits by deep eutectic solvents-based ultrasound-assisted extraction. *Talanta*, 203, 16–22.
- [8] Altemimi, A., Watson, D. G., Choudhary, R., Dasari, M. R., & Lightfoot, D. A. (2016). Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from peaches and pumpkins. *PLoS ONE*, 11(2).
- [9] Álvarez, I., Pagán, R., Condón, S., & Raso, J. (2003). The influence of process parameters for the inactivation of *Listeria monocytogenes* by pulsed electric fields. *International Journal of Food Microbiology*, 87(1–2), 87–95
- [10] Amami, E., Khezami, L., Vorobiev, E., & Kechaou, N. (2008). Effect of pulsed electric field and osmotic dehydration pretreatment on the convective drying of carrot tissue. *Drying Technology*, 26(2), 231–238.

- [11] Amiali, M., Ngadi, M. O., Smith, J. P., & Raghavan, G. S. V. (2007). Synergistic effect of temperature and pulsed electric field on inactivation of *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella enteritidis* in liquid egg yolk. *Journal of Food Engineering*, 79(2), 689–694.
- [12] Andreou, V., Dimopoulos, G., Tsonas, T., Katsimichas, A., Limnaios, A., Katsaros, G., & Taoukis, P. (2021). Pulsed Electric Fields-Assisted Drying and Frying of Fresh Zucchini. *Food and Bioprocess Technology*, 14(11), 2091–2106.
- [13] Angersbach, A., Heinz, V., & Knorr, D. (2000). Effects of pulsed electric fields on cell membranes in real food systems. In *Innovative Food Science & Emerging Technologies* (Vol. 1).
- [14] Arevalo, P., Ngadi, M. O., Bazhal, M. I., & Raghavan, G. S. V. (2004). Impact of pulsed electric fields on the dehydration and physical properties of apple and potato slices. *Drying Technology*, 22(5), 1233–1246.
- [15] Article, R., Wissam, Z., Ghada, B., Wassim, A., & Warid, K. (n.d.). *EFFECTIVE EXTRACTION OF POLYPHENOLS AND PROANTHOCYANIDINS FROM POMEGRANATE'S PEEL*.
- [16] Ballard, T. S., Mallikarjunan, P., Zhou, K., & O'Keefe, S. (2010). Microwave-assisted extraction of phenolic antioxidant compounds from peanut skins. *Food Chemistry*, 120(4), 1185–1192.
- [17] Barba, F. J., Parniakov, O., Pereira, S. A., Wiktor, A., Grimi, N., Boussetta, N., Saraiva, J. A., Raso, J., Martin-Belloso, O., Witrowa-Rajchert, D., Lebovka, N., & Vorobiev, E. (2015). Current applications and new opportunities for the use of pulsed electric fields in food science and industry. *Food Research International*, 77, 773–798.
- [18] Beebe, S. J., Blackmore, P. F., White, J., Joshi, R. P., & Schoenbach, K. H. (2004). *Nanosecond pulsed electric fields modulate cell function through intracellular signal transduction mechanisms*.
- [19] Bonilla, F., Mayen, M., Merida, J., & Medina, M. (n.d.). *Extraction of phenolic compounds from red grape marc for use as food lipid antioxidants*.
- [20] Boukroufa, M., Boutekdjiret, C., Petigny, L., Rakotomanomana, N., & Chemat, F. (2015). Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave

techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin. *Ultrasonics Sonochemistry*, 24, 72–79.

- [21] Bucić-Kojić, A., Planinić, M., Tomas, S., Jakobek, L., & Šeruga, M. (2009). Influence of solvent and temperature on extraction of phenolic compounds from grape seed, antioxidant activity and colour of extract. *International Journal of Food Science and Technology*, 44(12), 2394–2401.
- [22] Carrera, C., Ruiz-Rodríguez, A., Palma, M., & Barroso, C. G. (2012). Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from grapes. *Analytica Chimica Acta*, 732, 100–104.
- [23] Cecilia, "", Eskilsson, S., & Bjorklund, E. (2000). Analytical-scale microwave-assisted extraction. In *Journal of Chromatography A* (Vol. 902).
- [24] Chemat, S., Lagha, A., AitAmar, H., Bartels, P. V., & Chemat, F. (2004). Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of carvone and limonene from caraway seeds. *Flavour and Fragrance Journal*, 19(3), 188–195.
- [25] Chen, Y., Xie, M. Y., & Gong, X. F. (2007). Microwave-assisted extraction used for the isolation of total triterpenoid saponins from *Ganoderma atrum*. *Journal of Food Engineering*, 81(1), 162–170.
- [26] Dahmoune, F., Nayak, B., Moussi, K., Remini, H., & Madani, K. (2015). Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from *Myrtus communis* L. leaves. *Food Chemistry*, 166, 585–595.
- [27] Darvishzadeh, P., & Orsat, V. (2022). Microwave-assisted extraction of antioxidant compounds from Russian olive leaves and flowers: Optimization, HPLC characterization and comparison with other methods. *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, 27.
- [28] de Moraes Crizel, T., Jablonski, A., de Oliveira Rios, A., Rech, R., & Flôres, S. H. (2013). Dietary fiber from orange byproducts as a potential fat replacer. *LWT*, 53(1), 9–14.
- [29] Esser, A. T., Smith, K. C., Gowrishankar, T. R., Vasilkoskl, Z., & Weaver, J. C. (2010). Mechanisms for the intracellular manipulation of organelles by conventional electroporation. *Biophysical Journal*, 98(11), 2506–2514.
- [30] Ferraz, R. P. C., Bomfim, D. S., Carvalho, N. C., Soares, M. B. P., Da Silva, T. B., Machado, W. J., Prata, A. P. N., Costa, E. V., Moraes, V. R. S., Nogueira, P. C. L., &

Bezerra, D. P. (2013). Cytotoxic effect of leaf essential oil of *Lippia gracilis* Schauer (Verbenaceae). *Phytomedicine*, 20(7), 615–621.

- [31] Frontuto, D., Carullo, D., Harrison, S. M., Brunton, N. P., Ferrari, G., Lyng, J. G., & Pataro, G. (2019). Optimization of Pulsed Electric Fields-Assisted Extraction of Polyphenols from Potato Peels Using Response Surface Methodology. *Food and Bioprocess Technology*, 12(10), 1708–1720.
- [32] Gachovska, T. K., Adedeji, A. A., Ngadi, M., & Raghavan, G. V. S. (2008). Drying characteristics of pulsed electric field-treated carrot. *Drying Technology*, 26(10), 1244–1250.
- [33] Gajic, I. M. S., Savic, I. M., Gajic, D. G., & Dosic, A. (2021). Ultrasound-assisted extraction of carotenoids from orange peel using olive oil and its encapsulation in ca-alginate beads. *Biomolecules*, 11(2), 1–14.
- [34] Garcia-Castello, E. M., Rodriguez-Lopez, A. D., Mayor, L., Ballesteros, R., Conidi, C., & Cassano, A. (2015). Optimization of conventional and ultrasound assisted extraction of flavonoids from grapefruit (*Citrus paradisi* L.) solid wastes. *LWT*, 64(2), 1114–1122.
- [35] Grimi, N., Praporscic, I., Lebovka, N., & Vorobiev, E. (2007). Selective extraction from carrot slices by pressing and washing enhanced by pulsed electric fields. *Separation and Purification Technology*, 58(2), 267–273.
- [36] Guderjan, M., Töpfl, S., Angersbach, A., & Knorr, D. (2005). Impact of pulsed electric field treatment on the recovery and quality of plant oils. *Journal of Food Engineering*, 67(3), 281–287.
- [37] Guo, Z., Jin, Q., Fan, G., Duan, Y., Qin, C., & Wen, M. (2001). Microwave-assisted extraction of effective constituents from a Chinese herbal medicine *Radix puerariae*. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 436).
- [38] Gurtler, J. B., Bailey, R. B., Geveke, D. J., & Zhang, H. Q. (2011). Pulsed electric field inactivation of *E. coli* O157:H7 and non-pathogenic surrogate *E. coli* in strawberry juice as influenced by sodium benzoate, potassium sorbate, and citric acid. *Food Control*, 22(10), 1689–1694.
- [39] Hassan, M. H., & Kalam, M. A. (2013). An overview of biofuel as a renewable energy source: Development and challenges. *Procedia Engineering*, 56, 39–53.
- [40] Hu, A. jun, Zhao, S., Liang, H., Qiu, T. qiu, & Chen, G. (2007). Ultrasound assisted supercritical fluid extraction of oil and coixenolide from adlay seed. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(2), 219–224.

- [41] Ince, A. E., Şahin, S., & Şümnü, S. G. (2013). Extraction of phenolic compounds from melissa using microwave and ultrasound. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 37(1), 69–75.
- [42] ISLAM, M. N., & FLINK, J. M. (1982a). Dehydration of potato: I. Air and solar drying at low air velocities. *International Journal of Food Science & Technology*, 17(3), 373–385.
- [43] ISLAM, M. N., & FLINK, J. N. (1982b). Dehydration of potato: II. Osmotic concentration and its effect on air drying behaviour. *International Journal of Food Science & Technology*, 17(3), 387–403.
- [44] Japón-Luján, R., Luque-Rodríguez, J. M., & Luque De Castro, M. D. (2006). Dynamic ultrasound-assisted extraction of oleuropein and related biophenols from olive leaves. *Journal of Chromatography A*, 1108(1), 76–82.
- [45] José, J. E., Ferraz, R. P. C., Britto, A. C. S., Carvalho, A. A., Moraes, M. O., Pessoa, C., Costa, E. V., & Bezerra, D. P. (2013). Antitumor effect of the essential oil from leaves of guatteria pogonopus (Annonaceae). *Chemistry and Biodiversity*, 10(4), 722–729.
- [46] Kamrul Haque, M., & Roos, Y. H. (2004). Water Plasticization and Crystallization of Lactose in Spray-dried Lactose/Protein Mixtures. *Journal of Food Science*, 69(1).
- [47] Karabegović, I. T., Stojičević, S. S., Veličković, D. T., Nikolić, N. Č., & Lazić, M. L. (2013). Optimization of microwave-assisted extraction and characterization of phenolic compounds in cherry laurel (*Prunus laurocerasus*) leaves. *Separation and Purification Technology*, 120, 429–436.
- [48] Khan, M. A. H., Bonifacio, S., Clowes, J., Foulds, A., Holland, R., Matthews, J. C., Percival, C. J., & Shallcross, D. E. (2021). Investigation of biofuel as a potential renewable energy source. In *Atmosphere* (Vol. 12, Issue 10). MDPI.
- [49] Khuwijtjaru, P., Somkane, S., Nakagawa, K., & Mahayothee, B. (2022). Osmotic Dehydration, Drying Kinetics, and Quality Attributes of Osmotic Hot Air-Dried Mango as Affected by Initial Frozen Storage. *Foods*, 11(3).
- [50] Kratchanova, M., Pavlova, E., & Panchev, I. (2004). The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin. *Carbohydrate Polymers*, 56(2), 181–185.
- [51] La Nasa, J., Biale, G., Mattonai, M., & Modugno, F. (2021). Microwave-assisted solvent extraction and double-shot analytical pyrolysis for the quali-quantitation of

plasticizers and microplastics in beach sand samples. *Journal of Hazardous Materials*, 401.

- [52] Lafka, T. I., Lazou, A. E., Sinanoglou, V. J., & Lazos, E. S. (2013). Phenolic extracts from wild olive leaves and their potential as edible oils antioxidants. *Foods*, 2(1), 18–31.
- [53] Lapuerta, M., Hernández, J. J., Pazo, A., & López, J. (2008). Gasification and co-gasification of biomass wastes: Effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions. *Fuel Processing Technology*, 89(9), 828–837.
- [54] Lebovka, N. I., Shynkaryk, N. V., & Vorobiev, E. (2007). Pulsed electric field enhanced drying of potato tissue. *Journal of Food Engineering*, 78(2), 606–613.
- [55] LERICI, C. R., PIVA, M., & ROSA, M. D. (1983). Water Activity and Freezing Point Depression of Aqueous Solutions and Liquid Foods. *Journal of Food Science*, 48(6), 1667–1669.
- [56] Liao, J., Guo, Z., & Yu, G. (2021). Process intensification and kinetic studies of ultrasound-assisted extraction of flavonoids from peanut shells. *Ultrasonics Sonochemistry*, 76.
- [57] Liu, Y., Shi, J., & Langrish, T. A. G. (2006). Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels. *Chemical Engineering Journal*, 120(3), 203–209.
- [58] Liu, Z. W., Zeng, X. A., & Ngadi, M. (2018). Enhanced extraction of phenolic compounds from onion by pulsed electric field (PEF). *Journal of Food Processing and Preservation*, 42(9), e13755.
- [59] Londoño-Londoño, J., Lima, V. R. de, Lara, O., Gil, A., Pasa, T. B. C., Arango, G. J., & Pineda, J. R. R. (2010). Clean recovery of antioxidant flavonoids from citrus peel: Optimizing an aqueous ultrasound-assisted extraction method. *Food Chemistry*, 119(1), 81–87.
- [60] Lovrić, V., Putnik, P., Bursać Kovačević, D., Jukić, M., & Dragović-Uzelac, V. (2017). The Effect of Microwave-Assisted Extraction on the Phenolic Compounds and Antioxidant Capacity of Blackthorn Flowers. *Food Technology and Biotechnology*, 55(2).
- [61] Mahato, N., Sharma, K., Sinha, M., & Cho, M. H. (2018). Citrus waste derived nutraceuticals for health benefits: Current trends and future perspectives. In *Journal of Functional Foods* (Vol. 40, pp. 307–316). Elsevier Ltd.

- [62] Mahmood, A. U., Greenman, J., & Scragg, A. H. (n.d.). *Orange and potato peel extracts: Analysis and use as Bacillus substrates for the production of extracellular enzymes in continuous culture*.
- [63] Mandal, V., Mohan, Y., & Hemalatha, S. (n.d.). Microwave Assisted Extraction-An Innovative and Promising Extraction Tool for Medicinal Plant Research. In *Pharmacognosy Reviews* (Vol. 1).
- [64] Mantzouridou, F. T., Paraskevopoulou, A., & Lalou, S. (2015). Yeast flavour production by solid state fermentation of orange peel waste. *Biochemical Engineering Journal*, *101*, 1–8.
- [65] Marín, F. R., Soler-Rivas, C., Benavente-García, O., Castillo, J., & Pérez-Alvarez, J. A. (2007). By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. *Food Chemistry*, *100*(2), 736–741.
- [66] Martín, M. A., Siles, J. A., Chica, A. F., & Martín, A. (2010). Biomethanization of orange peel waste. *Bioresource Technology*, *101*(23), 8993–8999.
- [67] Martínez, J. M., Delso, C., Maza, M. A., Álvarez, I., & Raso, J. (2019). Pulsed electric fields accelerate release of mannoproteins from *Saccharomyces cerevisiae* during aging on the lees of Chardonnay wine. *Food Research International*, *116*, 795–801.
- [68] Medina-Meza, I. G., & Barbosa-Cánovas, G. V. (2015). Assisted extraction of bioactive compounds from plum and grape peels by ultrasonics and pulsed electric fields. *Journal of Food Engineering*, *166*, 268–275.
- [69] Mylonaki, S., Kiassos, E., Makris, D. P., & Kefalas, P. (2008). Optimisation of the extraction of olive (*Olea europaea*) leaf phenolics using water/ethanol-based solvent systems and response surface methodology. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *392*(5), 977–985.
- [70] Nieto, A., Castro, M. A., & Alzamora, S. M. (n.d.). *Kinetics of moisture transfer during air drying of blanched and/or osmotically dehydrated mango*.
- [71] Nowosad, K., Sujka, M., Pankiewicz, U., & Kowalski, R. (2021). The application of PEF technology in food processing and human nutrition. In *Journal of Food Science and Technology* (Vol. 58, Issue 2, pp. 397–411).
- [72] Penteado, F., Monti, B., Sancineto, L., Perin, G., Jacob, R. G., Santi, C., & Lenardão, E. J. (2018). Ultrasound-Assisted Multicomponent Reactions, Organometallic and Organochalcogen Chemistry. In *Asian Journal of Organic Chemistry* (Vol. 7, Issue 12, pp. 2368–2385).

- [73] Prakash Maran, J., Sivakumar, V., Thirugnanasambandham, K., & Sridhar, R. (2013). Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel. *Carbohydrate Polymers*, 97(2), 703–709.
- [74] Rafiee, Z., Jafari, S. M., Alami, M., & Khomeiri, M. (2011). MICROWAVE-ASSISTED EXTRACTION OF PHENOLIC COMPOUNDS FROM OLIVE LEAVES; A COMPARISON WITH MACERATION. In *J. Anim. Plant Sci* (Vol. 21, Issue 4).
- [75] Redondo, D., Venturini, M. E., Luengo, E., Raso, J., & Arias, E. (2018). Pulsed electric fields as a green technology for the extraction of bioactive compounds from thinned peach by-products. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 45, 335–343.
- [76] Rezaie, M., Farhoosh, R., Iranshahi, M., Sharif, A., & Golmohamadzadeh, S. (2015). Ultrasonic-assisted extraction of antioxidative compounds from Bene (*Pistacia atlantica* subsp. *mutica*) hull using various solvents of different physicochemical properties. *Food Chemistry*, 173, 577–583.
- [77] Rezzadori, K., Benedetti, S., & Amante, E. R. (2012). Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. In *Food and Bioproducts Processing* (Vol. 90, Issue 4, pp. 606–614).
- [78] Rosenthal, A., Pyle, D. L., & Niranjana, K. (n.d.). *Aqueous and enzymatic processes edible oil extraction for*.
- [79] Rostagno, M. A., Palma, M., & Barroso, C. G. (2003). Ultrasound-assisted extraction of soy isoflavones. *Journal of Chromatography A*, 1012(2), 119–128.
- [80] Routray, W., & Orsat, V. (2012). Microwave-Assisted Extraction of Flavonoids: A Review. In *Food and Bioprocess Technology* (Vol. 5, Issue 2, pp. 409–424).
- [81] Russo, M., Bonaccorsi, I., Inferrera, V., Dugo, P., & Mondello, L. (2015). Underestimated sources of flavonoids, limonoids and dietary fiber: Availability in orange's by-products. *Journal of Functional Foods*, 12, 150–157.
- [82] Santos, P. H. S., & Silva, M. A. (2008). *Retention of vitamin C in drying processes of fruits and vegetables—A review*. 1421–1437.
- [83] Sebdani, M. M., & Abbasi, H. (2023). Green extraction of carotenoids from pumpkin with ultrasound-assisted method; optimization using response surface methodology. *Microchemical Journal*, 193.

- [84] Setyaningsih, W., Saputro, I. E., Palma, M., & Barroso, C. G. (2015). Optimisation and validation of the microwave-assisted extraction of phenolic compounds from rice grains. *Food Chemistry*, *169*, 141–149.
- [85] Shi, Y. S., Zhang, Y., Li, H. T., Wu, C. H., El-Seedi, H. R., Ye, W. K., Wang, Z. W., Li, C. Bin, Zhang, X. F., & Kai, G. Y. (2020). Limonoids from Citrus: Chemistry, anti-tumor potential, and other bioactivities. In *Journal of Functional Foods* (Vol. 75). Elsevier Ltd.
- [86] Shofinita, D., Feng, S., & Langrish, T. A. G. (2015). Comparing yields from the extraction of different citrus peels and spray drying of the extracts. *Advanced Powder Technology*, *26*(6), 1633–1638.
- [87] Simić, V. M., Rajković, K. M., Stojičević, S. S., Veličković, D. T., Nikolić, N., Lazić, M. L., & Karabegović, I. T. (2016). Optimization of microwave-assisted extraction of total polyphenolic compounds from chokeberries by response surface methodology and artificial neural network. *Separation and Purification Technology*, *160*, 89–97.
- [88] Sivakumar, R., Elayaperumal, A., & Saravanan, R. (2016). Studies on combined cooling and drying of agro products using air cooled internal heat recovered vapour absorption system. *Applied Thermal Engineering*, *97*, 100–108.
- [89] Soliva-Fortuny, R., Balasa, A., Knorr, D., & Martín-Belloso, O. (2009). Effects of pulsed electric fields on bioactive compounds in foods: a review. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 20, Issues 11–12, pp. 544–556).
- [90] Syamaladevi, R. M., Sablani, S. S., Tang, J., Powers, J., & Swanson, B. G. (2009). State diagram and water adsorption isotherm of raspberry (*Rubus idaeus*). *Journal of Food Engineering*, *91*(3), 460–467.
- [91] Tang, J., & Chow Ting Chan, T. V. (2007). Microwave and radio frequency in sterilization and pasteurization applications. In *Heat Transfer in Food Processing* (pp. 101–157). WIT Press.
- [92] Tang, J., Mikhaylenko, G., & Simunovic, J. (n.d.). *Extension Fact Sheet Microwave Sterilization Technology*
- [93] Tao, L., Wang, Z. T., Zhu, E. Y., Lu, Y. H., & Wei, D. Z. (2006). HPLC analysis of bioactive flavonoids from the rhizome of *Alpinia officinarum*. *South African Journal of Botany*, *72*(1), 163–166.
- [94] Teissie, J., Golzio, M., & Rols, M. P. (2005). Mechanisms of cell membrane electropermeabilization: A minireview of our present (lack of ?) knowledge. In

Biochimica et Biophysica Acta - General Subjects (Vol. 1724, Issue 3, pp. 270–280). Elsevier.

- [95] Tiwari, B. K. (2015). Ultrasound: A clean, green extraction technology. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 71, 100-109.
- [96] Toepfl, S., Heinz, V., & Knorr, D. (2006). *Pulsed Electric Fields (PEF) Processing of Meat*.
- [97] Toma, M., Vinatoru, M., Paniwnyk, L., & Mason, T. J. (n.d.). *Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction*.
- [98] Tsiaka, T., Lantzouraki, D. Z., Polychronaki, G., Sotiroudis, G., Kritsi, E., Sinanoglou, V. J., Kalogianni, D. P., & Zoumpoulakis, P. (2023). Optimization of Ultrasound- and Microwave-Assisted Extraction for the Determination of Phenolic Compounds in Peach Byproducts Using Experimental Design and Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *Molecules*, 28(2).
- [99] Venir, E., Munari, M., Tonizzo, A., & Maltini, E. (2007). Structure related changes during moistening of freeze dried apple tissue. *Journal of Food Engineering*, 81(1), 27–32.
- [100] Ververis, C., Georghiou, K., Danielidis, D., Hatzinikolaou, D. G., Santas, P., Santas, R., & Corleti, V. (2007). Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplements. *Bioresource Technology*, 98(2), 296–301.
- [101] Vilkh, K., Mawson, R., Simons, L., & Bates, D. (2008). Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry - A review. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9(2), 161–169.
- [102] Wang, J., Sun, B., Cao, Y., Tian, Y., & Li, X. (2008). Optimisation of ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from wheat bran. *Food Chemistry*, 106(2), 804–810.
- [103] Wen, L., Zhang, Z., Rai, D., Sun, D. W., & Tiwari, B. K. (2019). Ultrasound-assisted extraction (UAE) of bioactive compounds from coffee silverskin: Impact on phenolic content, antioxidant activity, and morphological characteristics. *Journal of Food Process Engineering*, 42(6).
- [104] Xiu, S., & Shahbazi, A. (2012). Bio-oil production and upgrading research: A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 16, Issue 7, pp. 4406–4414).

- [105] Yim, H. S., Chye, F. Y., Rao, V., Low, J. Y., Matanjun, P., How, S. E., & Ho, C. W. (2013). Optimization of extraction time and temperature on antioxidant activity of *Schizophyllum commune* aqueous extract using response surface methodology. *Journal of Food Science and Technology*, 50(2), 275–283.
- [106] You, J.-Y., Zhang, H.-R., Lan, D., Ting-Ting, X., Zhang, H.-Q., & Da-Qian, S. (n.d.). *Dynamic Microwave-assisted Extraction of Flavonoids from Radix Scutellariae**.
- [107] Zhao, C. N., Zhang, J. J., Li, Y., Meng, X., & Li, H. Bin. (2018). Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from *Melastoma sanguineum* fruit: Optimization and identification. *Molecules*, 23(10).