



ΔΙΕΘΝΕΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΚΑΡΑΚΩΣΤΑΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟ ΣΠΕΡΜΑΤΑ ΡΟΔΑΚΙΝΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΣΑΜΑΡΑΣ ΠΕΤΡΟΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, 2022

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Βιομηχανικό Εργαστήριο Μηχανικής και Επεξεργασίας Τροφίμων, της Σχολής Γεωτεχνικών επιστημών, του Διεθνούς Πανεπιστημίου της Ελλάδος.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον καθηγητή της Σχολής Γεωτεχνικών Επιστημών του ΔΙ.ΠΑ.Ε. κ. Πέτρο Σαμαρά, για την καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές του κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Επίσης, επιθυμώ να ευχαριστήσω όλους τους συναδέλφους του Βιομηχανικού Εργαστηρίου Μηχανικής και Επεξεργασίας Τροφίμων, προπτυχιακούς, μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς για τη συνεργασία και το φιλικό κλίμα που δημιουργήθηκε κατά την περίοδο εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Θεσσαλονίκη, Ιούλιος, 2022

Εκχύλιση φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου

Καρακώστας Γεώργιος

Διεθνές Πανεπιστήμιο της Ελλάδας, Σχολή Γεωτεχνικών Επιστημών, Τμήμα
Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ροδακινιά (*Prunus persica*) αποτελεί το τρίτο σε παραγωγή εύκρατο οπωροφόρο δέντρο μετά τη μηλιά και την αχλαδιά, κατάγεται από την Κίνα και καταναλώνεται ευρέως ως νωπό φρούτο, χυμός όσο και ως κομπόστα. Όλα τα τμήματα του ροδάκινου περιέχουν υψηλά επίπεδα φυτοχημικών με βιολογικές δραστηριότητες που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες εφαρμογές σε τρόφιμα, φαρμακευτικά προϊόντα και καλλυντικά. Επομένως, η αξιοποίηση των παραπροϊόντων, φλοιοί και πυρήνες, της βιομηχανίας μεταποίησης ροδάκινου παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Οι πυρήνες του ροδάκινου αντιπροσωπεύουν το 6-7% του συνολικού βάρους του καρπού και αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος (70-80%) των στερεών αποβλήτων κονσερβοποιιών και βιομηχανιών παραγωγής χυμού ροδάκινου.

Στην παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία μελετήθηκε το φαινολικό περιεχόμενο σπερμάτων ροδάκινου χρησιμοποιώντας δυο μεθόδους εκχύλισης, την εκχύλιση με την χρήση υπερήχων και την απλή εκχύλιση με ανάδευση. Εξετάστηκε η επίδραση διάφορων παραμέτρων της εκχύλισης στα ολικά φαινολικά που παραλαμβάνονταν στο εκχύλισμα και συγκρίθηκαν μεταξύ τους οι δύο μέθοδοι εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκαν ως προς την απόδοση και τις τιμές των παραμέτρων τους. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν στην μέθοδο εκχύλισης με την χρήση υπερήχων ήταν η θερμοκρασία, ο χρόνος εκχύλισης, η ένταση των παλμών και ο λόγος διάρκειας παλμών/μεσοδιάστημα μεταξύ των παλμών. Στην περίπτωση της συμβατικής εκχύλισης οι παράγοντες που διερευνήθηκαν ήταν η θερμοκρασία και η διάρκεια της εκχύλισης.

Αρχικά, επιλέχθηκε ως εκχυλιστικό μέσο το νερό, η επιλογή του οποίου βασίστηκε σε βιβλιογραφικά δεδομένα, καθώς σε πολλές έρευνες παρουσιάζεται ως ιδιαίτερα αποτελεσματικός διαλύτης φαινολικών συστατικών αλλά και γιατί στόχος της εργασίας είναι η αξιολόγηση μιας οικονομικής, εύκολης στη εφαρμογή και φιλικής προς το περιβάλλον διαδικασίας εκχύλισης. Για τους ίδιους λόγους χρησιμοποιήθηκε και η αναλογία διαλύτη:σπερμάτων 20:1 ml/g. Οι θερμοκρασίες που πραγματοποιήθηκαν οι εκχυλίσεις και με τις δύο μεθόδους ήταν 20, 30 και 40 °C ενώ οι χρόνοι εκχύλισης ήταν 2,5 και 10 min για την μέθοδο των υπερήχων και 30, 60 και 120 min για την εκχύλιση με ανάδευση. Στην περίπτωση της εκχύλισης με την χρήση υπερήχων οι τιμές της έντασης των παλμών που

χρησιμοποιήθηκαν ήταν 40 και 80% και ο λόγος διάρκεια παλμών/μεσοδιάστημα μεταξύ παλμών ρυθμίστηκε σε 3 επίπεδα 1/1, 2/1 και 3/1.

Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης βρέθηκε να είναι 16.86 mg GAE/g ξηρών σπερμάτων ροδάκινου, και καταγράφηκε όταν εφαρμόστηκε η μέθοδος εκχύλισης με την χρήση υπερήχων με συνθήκες κατεργασίας: Θερμοκρασία 30 °C, διάρκεια εκχύλισης 10 min, διάρκεια παλμού/μεσοδιάστημα μεταξύ των παλμών 2/1 και ένταση παλμών 40%. Σημαντικά χαμηλότερη βρέθηκε να είναι η βέλτιστη απόδοση της απλής εκχύλισης με ανάδευση, 6.77 mg GAE/g ξηρών σπερμάτων ροδάκινου, η οποία καταγράφηκε με συνθήκες εκχύλισης : Θερμοκρασία 30 °C και χρόνο κατεργασίας 60 min.

Extraction of phenolic compounds from peach seeds

Karakostas Georgios

International Hellenic University, School of Geotechnical Sciences, Department
of Food Science and Technology

ABSTRACT

Peach (*Prunus persica*) is the third most produced temperate fruit tree after apple and pear, it originates from China and is widely consumed as fresh fruit, juice and as compote. All parts of the peach contain high levels of phytochemicals with biological activities that could be used in various applications in food, pharmaceuticals and cosmetics. Therefore, the utilization of the by-products, peels and pits, of the peach processing industry is of particular interest. Peach pits account for 6-7% of the total weight of the fruit and constitute the majority (70-80%) of solid waste from canneries and peach juice industries.

In this Master Thesis, the phenolic content of peach seeds was studied using two extraction methods, the ultrasound assisted extraction and the conventional extraction with stirring. Furthermore, the effect of various extraction parameters on the total phenolics obtained in the extract was examined and the two extraction methods used were compared in terms of their performance and parameter values. The parameters examined for the ultrasonic assisted extraction were temperature, extraction time, pulse intensity and pulse duration/pulse interval ratio. In the case of the conventional extraction method the factors investigated were temperature and the duration of the extraction.

Initially, water was chosen as the extraction medium, the choice of which was based on literature data, as in many studies it is presented as a particularly effective solvent for phenolic components, but also because the aim of this essay is to evaluate an economic, easy and environmentally friendly extraction process. For the same reasons, a solvent:seed ratio of 20:1 ml/g was used. The temperatures at which the extractions were carried out for both methods were 20, 30 and 40 °C while the extraction times were 2.5 and 10 min for the U.A.E and 30, 60 and 120 min for the conventional extraction. In the case of U.A.E, pulse intensity was applied at two levels of 40 and 80% and the pulse duration/pulse interval ratio was set at 3 levels 1/1, 2/1 and 3/1.

The maximum extraction yield was found to be 16.86 mg GAE/g of dry peach seeds and was recorded when the extraction method that was applied, was ultrasound assisted extraction, with treatment conditions: temperature 30 °C, treatment time 10 min, pulse duration/pulse interval 2 /1 and pulse intensity 40%. Significantly lower was found to be the optimum yield

of the conventional extraction with stirring, 6.77 mg GAE/g of dry peach seeds, which was recorded with extraction conditions: temperature 30 °C, treatment time 60 min.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
ABSTRACT	v
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	x
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Εισαγωγή.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Ροδάκινο	3
2.1 Γενικά για το ροδάκινο.....	3
2.2 Ιστορικά στοιχεία	3
2.3 Βοτανική ταξινόμηση	4
2.3.1 Ποικιλίες	5
2.4 Παραγωγή και προϊόντα ροδάκινου	7
2.4.1 Παραπροϊόντα της παραγωγής ροδάκινου	8
2.5 Χημική σύσταση	9
2.6 Λειτουργικές ιδιότητες.....	10
2.7 Φαινολικά συστατικά ροδάκινου	11
2.7.1 Αντιοξειδωτική δράση φαινολικών συστατικών	13
2.8 Τα σπέρματα του ροδάκινου	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Εκχύλιση.....	17
3.1 Γενικά για την εκχύλιση	17
3.2 Μέθοδοι εκχύλισης.....	18
3.2.1 Εκχύλιση υγρό-υγρό	18
3.2.2 Εκχύλιση Soxhlet	19
3.2.3 Εκχύλιση στερεό-υγρό.....	20
3.2.4 Εκχύλιση με εξαναγκασμένη ροή.....	20
3.2.5 Εκχύλιση υπερκρίσιμου ρευστού.....	20
3.2.6 Εκχύλιση με εφαρμογή πίεσης.....	21
3.2.7 Εκχύλιση στερεής φάσης.....	22
3.2.8 Εκχύλιση με μικροκύματα	22
3.3 Εκχύλιση με υπέρηχους	23
3.3.1 Γενικά για τους υπέρηχους	23
3.3.2 Χρήση υπέρηχων στη βιομηχανία τροφίμων.....	25
3.3.3 Χρήση υπέρηχων για την εκχύλιση συστατικών από τρόφιμα.....	27

3.3.4 Παράμετροι που επηρεάζουν την εκχύλιση με υπέρηχους	29
3.4 Εκχύλιση φαινολικών συστατικών από τρόφιμα	32
3.5 Εκχύλιση συστατικών από ροδάκινο	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Υλικά και μέθοδοι	38
4.1 Πρώτη ύλη - Αντιδραστήρια	38
4.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός	38
4.3 Διαδικασία εκχύλισης	41
4.3.1 Διαδικασία εκχύλισης με την μέθοδο των υπερήχων	42
4.3.2 Διαδικασία εκχύλισης με ανάδευση	42
4.4 Μέτρηση ολικού φαινολικού περιεχομένου- μέθοδος Folin-Ciocalteu	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Αποτελέσματα και συζήτηση	45
5.1 Πρότυπη καμπύλη αναφοράς.....	45
5.2 Επίδραση των παραμέτρων στην απόδοση της εκχύλισης με την χρήση υπερήχων ...	45
5.2.1 Θερμοκρασία εκχύλισης	46
5.2.2 Χρόνος εκχύλισης	46
5.2.3 Ένταση παλμών	47
5.2.4 Διάρκεια παλμών/ μεσοδιάστημα μεταξύ παλμών.....	49
5.3 Επίδραση των παραμέτρων στην απόδοση της εκχύλισης με ανάδευση	49
5.3.1 Θερμοκρασίας εκχύλισης.....	50
5.3.2 Χρόνος εκχύλισης	51
5.4 Μέγιστη απόδοση εκχύλισης φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου	52
5.5 Σύγκριση των μεθόδων εκχύλισης.....	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Συμπεράσματα	55
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	56

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Σχήμα 1 Πίνακας που παρουσιάζει την κλοπή του φρούτου της μακροζωίας	3
Σχήμα 2 Δέντρο ροδακινιάς.....	4
Σχήμα 3 Ο καρπός του ροδάκινου και τα μέρη του	5
Σχήμα 4 Εξέλιξη συνολικής παραγωγής ροδάκινου από το 2011 έως το 2021 στην Ε.Ε. σε 1000 τόνους	8
Σχήμα 5 Φαινολικές ενώσεις, οι σκελετοί αυτών και η δομή τους	12
Σχήμα 6 Χημική δομή χλωρογενικού οξέος και πολυμερούς προκυανιδίνης με C4 > C8 δεσμούς	13
Σχήμα 7 Διαχωριστικό χωνί	18
Σχήμα 8 Συσκευή εκχύλισης Soxhlet	19
Σχήμα 9 Διάταξη εκχύλισης με υπερκρίσιμο CO ₂	21
Σχήμα 10 Διάταξη εκχύλισης με εφαρμογή πίεσης	22
Σχήμα 11 Διάταξη εκχύλισης με μικροκύματα	23
Σχήμα 12 Κατάρρευση φυσαλίδας σπηλαίωσης και απελευθέρωση συστατικών του φυτικού ιστού	25
Σχήμα 13 Διάταξη εκχύλισης με την χρήση υπερήχων	31
Σχήμα 14 Κλίβανος Ξήρανσης Memmert u10	38
Σχήμα 15 Εργαστηριακός εκχυλιστήρας άμεσων υπερήχων Bandelin sonopuls HD-3400 ...	39
Σχήμα 16 Μαγνητικός αναδευτήρας με αυτόματη ρύθμιση θερμοκρασίας Nahita-Blue 692/1	40
Σχήμα 17 Φασματοφωτόμετρο Hach Lange DR-3900	40
Σχήμα 18 Πορεία πειραματικής διαδικασίας εκχύλισης φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου	41
Σχήμα 19 Πρότυπη καμπύλη αναφοράς Γαλλικού Οξέος	45
Σχήμα 20 Συγκέντρωση των ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα και η ποσοστιαία μεταβολή της με την εφαρμογή έντασης παλμών των υπερήχων 40% και 80%	48
Σχήμα 21 Η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα σε συνάρτηση με τις παραμέτρους της εκχύλισης.....	51
Σχήμα 22 Οι μέσοι όροι των μετρήσεων και η ποσοστιαία μεταβολή της απόδοσης, για τις δύο μεθόδους εκχύλισης	54

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Επιτραπέζιες ποικιλίες ροδάκινων	6
Πίνακας 2 Επιτραπέζιες ποικιλίες νεκταρινιών	6
Πίνακας 3 Επιτραπέζιες πλατύκαρπες ποικιλίες ροδάκινων και νεκταρινιών	7
Πίνακας 4 Βιομηχανικές (συμπύρηνες) ποικιλίες ροδάκινων	7
Πίνακας 5 Χημική σύσταση καρπού ροδάκινου	9
Πίνακας 6 Σύσταση των σπερμάτων του ροδάκινου	15
Πίνακας 7 Εφαρμογές υπερήχων στην εκχύλιση τροφίμων	28
Πίνακας 8 Κατάλογος μελετών εκχύλισης με την χρήση υπερήχων για διάφορα συστατικά τροφίμων και οι αποδόσεις τους	29
Πίνακας 9 Πειράματα εκχύλισης φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου με την μέθοδο των υπερήχων	42
Πίνακας 10 Πειράματα εκχύλισης φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου με ανάδευση	43
Πίνακας 11 Συγκέντρωση ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα υπό διαφορετικές θερμοκρασίες εκχύλισης με την χρήση υπερήχων	46
Πίνακας 12 Συγκέντρωση ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα σε διαφορετικούς χρόνους εκχύλισης με την χρήση υπερήχων	47
Πίνακας 13 Συγκέντρωση ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα με διαφορετική ένταση παλμών υπερήχων	48
Πίνακας 14 Συγκέντρωση ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα με διαφορετικό λόγο διάρκειας παλμών/ μεσοδιάστημα μεταξύ παλμών	49
Πίνακας 15 Συγκέντρωση ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα με την εφαρμογή συμβατικής εκχύλισης με ανάδευση	50
Πίνακας 16 Σύγκριση της μέγιστης απόδοσης εκχύλισης με την χρήση υπερήχων με την απόδοση υπό διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης	52
Πίνακας 17 Σύγκριση της μέγιστης απόδοσης εκχύλισης με ανάδευση με την απόδοση υπό διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης	53

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή

Η παραγωγή του ροδάκινου ξεπερνά τους 21 εκ. τόνους ετησίως και ένα μεγάλο τμήμα της χρησιμοποιείται για την παραγωγή διάφορων προϊόντων με βάση το ροδάκινο όπως χυμοί και κομπόστες. Η παραγωγή αυτών των προϊόντων δεν αξιοποιεί τους φλοιούς και τους πυρήνες και κατά συνέπεια δημιουργούνται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων, με τους πυρήνες να αποτελούν το 70% με 80% του συνολικού όγκου των στερέων αποβλήτων κονσερβοποιιών και βιομηχανιών παραγωγής χυμού ροδάκινου (Ordoudi et al., 2018). Επομένως, η αξιοποίηση των πυρήνων αλλά και γενικά των παραπροϊόντων της βιομηχανίας μεταποίησης ροδάκινου, με τρόπους φιλικούς προς το περιβάλλον αλλά και προσοδοφόρους για την βιομηχανία, είναι ιδιαίτερα σημαντική.

Μεγάλος αριθμός ερευνών έχει πραγματοποιηθεί για την αξιοποίηση των παραπροϊόντων της βιομηχανίας φρούτων και χυμών, με επίκεντρο την περιεκτικότητα τους σε δευτερογενείς μεταβολίτες, για τους οποίους μελέτες έχουν δείξει ότι ασκούν ευεργετική επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό, προστατεύοντας από ασθένειες και διάφορες βλάβες. Όμως, η έρευνα για την αξιοποίηση των σπερμάτων του ροδάκινου είναι ιδιαίτερα περιορισμένη και για αυτό τον λόγο αποτέλεσαν την πρώτη ύλη της παρούσας μελέτης.

Έτσι, αντικείμενο της παρούσας μελέτης ήταν η εξέταση και η σύγκριση της απόδοσης της εκχύλισης φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου με δύο μεθόδους, την εκχύλιση με την χρήση υπερήχων και την εκχύλιση με ανάδευση, όπως και την εξέταση της επίδρασης που παρουσιάζουν διάφοροι παράμετροι σε αυτές.

Στο 2^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται διάφορα δεδομένα και γενικές πληροφορίες για το ροδάκινο, όπως ιστορικά στοιχεία, η βοτανική του ταξινόμηση και τα χαρακτηριστικά του δέντρου και του καρπού, στοιχεία για την καλλιέργεια και την παραγωγή του ροδάκινου, η χημική σύσταση του καρπού όπως και η σύσταση του σε φαινολικές ενώσεις.

Στο 3^ο κεφάλαιο αρχικά, παρουσιάζονται συνοπτικά στοιχεία για την εκχύλιση και για διάφορες μεθόδους και τεχνικές εκχύλισης και αναλύεται πιο διεξοδικά η μέθοδος εκχύλισης με την εφαρμογή υπερήχων. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται αναφορά στον τρόπο δράσης των υπερήχων, στις εφαρμογές που βρίσκουν στην βιομηχανία τροφίμων αλλά και στην χρήση τους για την εκχύλιση συστατικών από τρόφιμα. Ακόμα, παρουσιάζονται μελέτες για την εκχύλιση φαινολικών συστατικών από διάφορες φυτικές πρώτες ύλες όπως και για την εκχύλιση συστατικών από ροδάκινο.

Τα υλικά, τα αντιδραστήρια και ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη παρουσιάζονται στο 4^ο κεφάλαιο. Ακόμα, παρουσιάζεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για την εκχύλιση και την μέτρηση των φαινολικών συστατικών των σπερμάτων ροδάκινου και για τις δύο μεθόδους εκχύλισης που εφαρμόστηκαν.

Στο 5^ο κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων, αξιολογείται η επίδραση των παραμέτρων που εφαρμόστηκαν κατά τις εκχύλισεις και συγκρίνονται οι αποδόσεις των δύο μεθόδων εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο 6^ο κεφάλαιο καταγράφονται τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τα πειραματικά δεδομένα καθώς και τις προτάσεις για την περαιτέρω έρευνα της μεθόδου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ροδάκινο

2.1 Γενικά για το ροδάκινο

Η ροδακινιά αποτελεί το τρίτο σε παραγωγή εύκρατο οπωροφόρο δέντρο μετά τη μηλιά και την αχλαδιά. Κατάγεται από την Κίνα, όπου απαντάται αυτοφυής και από εκεί διαδόθηκε στην Περσία, τις Μεσογειακές περιοχές και στην υπόλοιπη Ευρώπη. Η βοτανική ονομασία είναι *Prunus persica* και καλλιεργείται σε όλες τις θερμότερες εύκρατες περιοχές του βόρειου και του νότιου ημισφαιρίου. Για να ευδοκιμήσει η ροδακινιά χρειάζεται υψηλές θερμοκρασίες το καλοκαίρι με έντονη ηλιοφάνεια και οι περισσότερες ποικιλίες απαιτούν σχετικά ήπιο παγετό το χειμώνα. Παρόλα αυτά υπάρχουν ποικιλίες που μπορούν να ευδοκιμήσουν ακόμα και σε τροπικό κλίμα. Η ροδακινιά μπορεί να αναπτυχθεί σε διάφορες εδαφολογικές συνθήκες αλλά αναπτύσσεται καλύτερα σε έδαφος ζεστό, όχι πολύ βαρύ, αεριζόμενο, καλά στραγγιζόμενο με pH 6–7,5 και CaCO₃ 3–5% (Blattný, 2003; Britannica, 2020).

2.2 Ιστορικά στοιχεία

Όπως αναφέρθηκε, η καταγωγή του ροδάκινου τοποθετείται στην Κίνα, όμως υπάρχει διαμάχη για την εξελικτική ιστορία του καθώς ο πρόγονος του ροδάκινου παραμένει άγνωστος. Έχει προταθεί ότι το ροδάκινο εξημερώθηκε και καλλιεργήθηκε για πρώτη φορά στην βορειοδυτική Κίνα το 2000 – 3000 π.Χ. ενώ άλλα στοιχεία δείχνουν ότι η εξημέρωση του χρονολογείται τουλάχιστον 7500 χρόνια πριν στην νότια Κίνα (Zheng et al., 2014; Faust & Timon, 1995). Το πώς έφτασε το ροδάκινο στην Ευρώπη δεν είναι σαφές, το πιθανότερο σενάριο είναι ότι έφτασε στην Περσία (σημερινό Ιράν) μέσω του “δρόμου του μεταξιού” και από εκεί στην Ελλάδα και τα παράλια της Μεσόγειου και στην συνέχεια στην υπόλοιπη Ευρώπη (Byrne et al., 2012). Οι Ισπανοί εξερευνητές πήγαν το ροδάκινο στην Αμερική και ήδη από το 1600 ο καρπός βρέθηκε στο Μεξικό. Για αιώνες, η καλλιέργεια και η επιλογή νέων ποικιλιών ροδάκινων περιοριζόταν σε μεγάλο βαθμό στους κήπους των ευγενών και η μεγάλης κλίμακας εμπορική καλλιέργεια ροδάκινων ξεκίνησε μόλις τον 19ο αιώνα στις Ηνωμένες Πολιτείες.

Το ροδάκινο αναφέρεται εκτενώς στην Κινέζικη μυθολογία και λαογραφία, παρουσιάζεται ως το δέντρο της αθανασίας και το φρούτο της μακροζωίας σε διάφορα κείμενα, τραγούδια και πίνακες. Ακόμα, αναφέρεται ως Περσικό μήλο σε αρκετά αρχαία



Σχήμα 1 Πίνακας που παρουσιάζει την κλοπή του φρούτου της μακροζωίας.

Ελληνικά και Ρωμαϊκά κείμενα. Για το ροδάκινο και τις ιατροφαρμακευτικές του ιδιότητες αναφέρθηκε και ο Διοσκουρίδης ο Πεδιανός (10-90 μ.Χ.) ίσως ο σημαντικότερος φαρμακολόγος της αρχαιότητας . Ακόμα αναφέρεται ότι οι Αιγύπτιοι προσέφεραν ροδάκινα στον Θεό της γαλήνης. Ο Γερμανός φιλόσοφος, επιστήμονας, αλχημιστής και μοναχός Albertus Magnus, πίστευε ότι τα ροδάκινα ήταν αφροδισιακά με μαγικές ιδιότητες (Faust & Timon, 1995). Οι γιατροί τον μεσαίωνα δεν είχαν θετική άποψη για τα ροδάκινα καθώς πίστευαν ότι όταν καταναλώνονταν στην αρχή του γεύματος διεγείραν την όρεξη αλλά όταν καταναλώνονταν μετά το γεύμα κατέστρεφαν τις θρεπτικές επιδράσεις των υπόλοιπων τροφών (Adamson, 2004).

2.3 Βοτανική ταξινόμηση

Η ροδακινιά (*Prunus Persica L.*) εντάσσεται στην οικογένεια των *Rosaceae* και στο γένος *Prunus*.

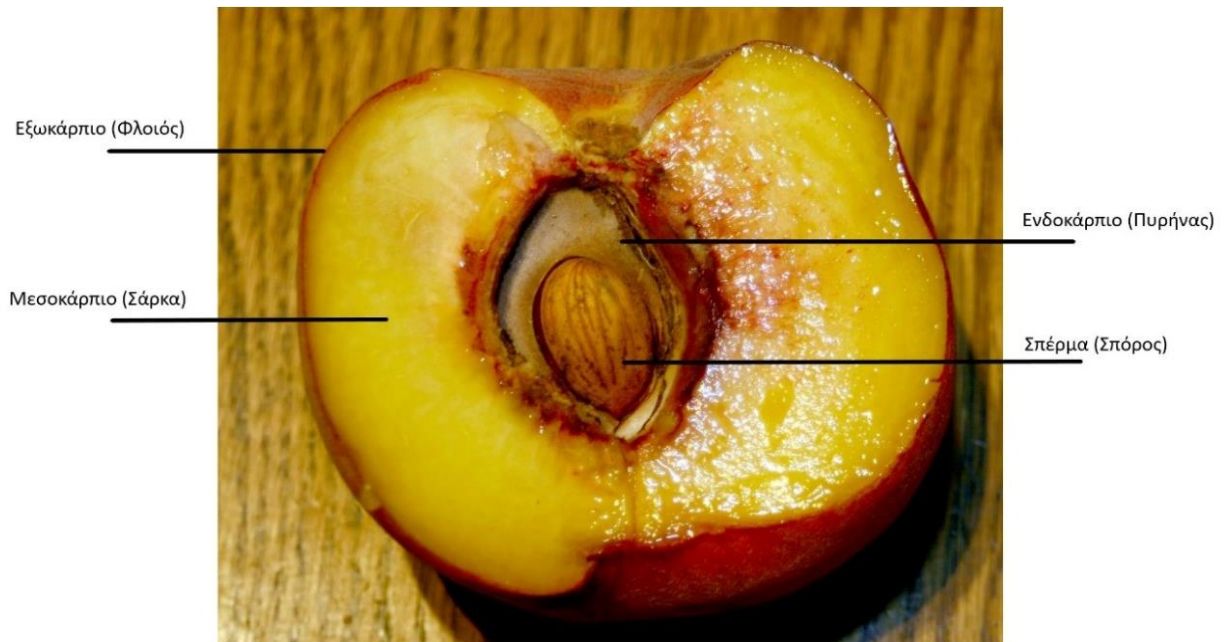


Σχήμα 2 Δέντρο ροδακινιάς.

Η ροδακινιά αναπτύσσεται σε μετρίου μεγέθους (ύψος 4-6 μέτρα), βραχύβιο, φυλλοβόλο δέντρο. Τα δέντρα, τα οποία είναι ταχείας ανάπτυξης, διατηρούνται συνήθως 12-15 χρόνια αν και μπορούν να επιβιώσουν μέχρι και 20 με 30 χρόνια. Τα φύλλα είναι απλά, κατ'εναλλαγή, επιμήκη, λογχοειδή και έχουν στην βάση τους αδένες. Οι οφθαλμοί είναι απλοί ανθοφόροι και ξυλοφόροι. Οι ανθοφόροι εκπτύσσονται πριν από τους ξυλοφόρους και δίνουν άνθος λευκού η ρόδινου χρώματος που αποτελείται συνήθως από πέντε σέπαλα, πέντε πέταλα, έναν ύπερο και 14 έως 30 στήμονες (Layne & Bassi, 2008).

Ο καρπός της ροδακινιάς είναι δρύπη (πυρηνόκαρπα), σχήματος σφαιρικού έως πλακέ και φέρει χαρακτηριστική κοιλιακοί ραφή. Αποτελείται από λεπτό φλοιό (εξωκάρπιο) σε ρόδινες αποχρώσεις με χνούδι ή χωρίς χνούδι (νεκταρίνια), λευκή ή κίτρινη σάρκα (μεσοκάρπιο) που μπορεί να είναι προσκολλημένη στον πυρήνα (συμπύρηνη) ή όχι (εκπύρηνη) και τον πυρήνα (ενδοκάρπιο) που είναι το σκληρό αυλακωτό περίβλημα που περικλείει το σπέρμα (σπόρο).

Το σπέρμα είναι χρώματος καφέ-κόκκινο, ωοειδής, μήκους 1-2cm (Layne & Bassi, 2008; Blattný, 2003).



Σχήμα 3 Ο καρπός του ροδάκινου και τα μέρη του

2.3.1 Ποικιλίες

Κάθε έτος εμφανίζονται εκατοντάδες νέες ποικιλίες ροδάκινου. Ως ποικιλία (κλώνος), αναφέρεται μια ομάδα φυτών τα οποία έχουν την ίδια γενετική σύσταση και τα οποία προέκυψαν από ένα αρχικό μητρικό δένδρο με αγενή πολλαπλασιασμό. Έτσι, ποικιλία ονομάζεται το σύνολο των δέντρων, γενετικά πανομοιότυπων τόσο μεταξύ τους όσο και με το μητρικό δέντρο, τα οποία δεχόμενα τις ίδιες καλλιεργητικές φροντίδες, παράγουν την ίδια ακριβώς εποχή, σε κάθε τόπο πανομοιότυπους καρπούς (Τζηκαλιός, 2005). Οι ποικιλίες του ροδάκινου διαχωρίζονται συνήθως με βάση τις παρακάτω παραμέτρους (Das et. al., 2011):

- Το χρώμα της σάρκας (κίτρινο - λευκό)
- Χρόνος ωρίμανσης (πρώιμες - όψιμες)
- Την συνεκτικότητα της σάρκας (συνεκτική - μαλακή)
- Τις απαιτήσεις σε ψύξη
- Την προσκόλληση της σάρκας στον πυρήνα (συμπύρηνα - μερικά συμπύρηνα-εκπύρηνα)
- Το σχήμα
- Την παρουσία χνουδιού στον φλοιό(ροδάκινο - νεκταρίνι)
- Βιομηχανικά-επιτραπέζια

Τα λευκόσαρκα ροδάκινα είναι συνήθως πιο εύγευστα και αρωματικά από τα κίτρινόσαρκα, ενώ οι κίτρινόσαρκες ποικιλίες είναι συνήθως πιο παραγωγικές, οι καρποί τους διαθέτουν πιο συμπαγή σάρκα και είναι ανθεκτικότερα κατά την μεταφορά και συντήρηση. Οι πρώιμες ποικιλίες ωριμάζουν στο δεύτερο δεκαπενθήμερο του Μαΐου και οι

όψιμες στο πρώτο δεκαπενθήμερο του Σεπτεμβρίου, ενώ κάποιες ποικιλίες απαιτούν μικρότερης διάρκειας ή και πιο ήπιους παγετούς τον χειμώνα. Ο χρόνος ωρίμανσης επηρεάζει το μέγεθος των καρπών και κατά συνέπεια την απόδοση της παραγωγής, με τις όψιμες ποικιλίες να παρουσιάζουν ως επί το πλείστον μεγαλύτερους καρπούς και υψηλότερες αποδόσεις. Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους διαχωρισμού είναι η προσκόλληση της σάρκας στον πυρήνα, στις συμπύρηνες ποικιλίες περιλαμβάνονται ποικιλίες κατάλληλες για βιομηχανική παραγωγή και οι καρποί τους διαθέτουν συνήθως συνεκτική σάρκα και μικρό πυρήνα που δεν αποκολλάται εύκολα. Τα εκπύρηνα ροδάκινα, των οποίων ο πυρήνας διαχωρίζεται εύκολα από την σάρκα, σπανίως προορίζονται για βιομηχανική χρήση και προτιμώνται για να καταναλώνονται φρέσκα. Τα ροδάκινα με τα νεκταρινία διαχωρίζονται από την παρουσία χνουδιού η όχι στον εξωτερικό φλοιό του καρπού, ενώ υπάρχουν ποικιλίες με καρπούς που εμφανίζουν χαρακτηριστικά ενδιάμεσα των δύο κατηγοριών, που προκύπτουν από την μείξη ροδάκινων και νεκταρινιών. Τέλος, υπάρχουν πλατύκαρπες ποικιλίες ροδάκινου που παράγουν καρπούς πλακέ σχήματος.

Παρακάτω παρουσιάζονται μερικές βασικές ποικιλίες με κριτήρια διαχωρισμού το χρώμα της σάρκας, την παρουσία χνουδιού στον φλοιό, το σχήμα και την εμπορική τους χρήση, δηλαδή επιτραπέζια η βιομηχανικά(συμπύρηνα) (ΕΛΓΟ, 2014).

Πίνακας 1 Επιτραπέζιες ποικιλίες ροδάκινων

Κιτρινόσαρκες	Λευκόσαρκες
May Crest	Amanda
Spring Belle	Maura
June Gold	Patty
Royal Lee	Octavia
Royal Summer	Maria Bianca

Πίνακας 2 Επιτραπέζιες ποικιλίες νεκταρινιών

Κιτρινόσαρκες	Λευκόσαρκες
Big Bang	Royal Queen
Early Top	Queen Globe
Earli Bomba	Ruby Bell
Big Haven	Magigue
Kay Sweet	Caldesi 2010

Πίνακας 3 Επιτραπέζιες πλατύκαρπες ποικιλίες ροδάκινων και νεκταρινιών

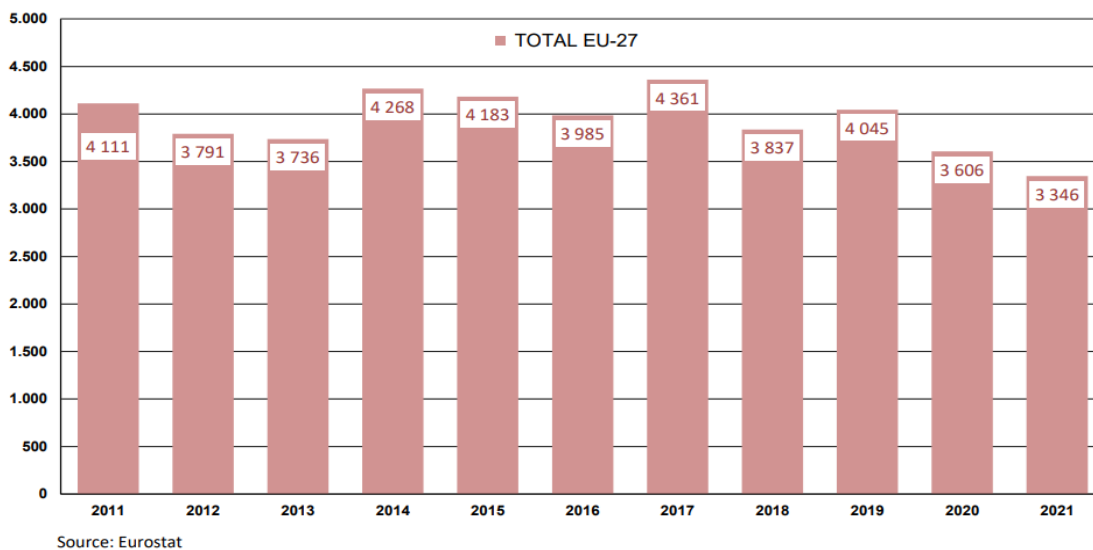
Ροδάκινα	Νεκταρίνια
UFO 4	PlatiNet
UFO 3	Platerina
PlatiBelle	
PlatiFirst	
Sweet cap	

Πίνακας 4 Βιομηχανικές (συμπύρηνες) ποικιλίες ροδάκινων

Ροδάκινα
Μιρέλ
Κατερίνα
Fergold
Fercluse
Ferlate
Romea
Everts

2.4 Παραγωγή και προϊόντα ροδάκινου

Σύμφωνα με τον USDA (United States Department of Agriculture, 2021) η συνολική παραγωγή ροδάκινου στον πλανήτη το 2021 έφτασε τους 21.8 εκ. τόνους παρουσιάζοντας σημαντική πτώση από το 2020 (24.57 εκ. τόνους), γεγονός που οφείλεται στις καιρικές συνθήκες που επικράτησαν μέσα στο έτος στην Κίνα. Η Κίνα αποτελεί με διαφορά την χώρα με την μεγαλύτερη παραγωγή ροδάκινου, συμβάλλοντας περίπου το 65% της παγκόσμιας παραγωγής. Τα στατιστικά στοιχεία της Ε.Ε. για το 2021 δείχνουν ότι η παραγωγή ροδάκινων και νεκταρινιών στην Ευρώπη ήταν περίπου 3.35 εκ. τόνοι, με την Ελλάδα να βρίσκεται στην τρίτη θέση της σχετικής κατάταξης, πίσω από την Ισπανία και την Ιταλία, με παραγωγή 889 χιλ. τόνους. Ιδιαίτερα υψηλή είναι και η θέση που καταλαμβάνει η Ελλάδα στην παγκόσμια κατάταξη, καθώς αποτελεί την 5^η κατά σειρά χώρα σε παραγωγή ροδάκινου.



Σχήμα 4 Εξέλιξη συνολικής παραγωγής ροδάκινου από το 2011 έως το 2021 στην Ε.Ε. σε 1000 τόνους

Το ροδάκινο στην Ελλάδα καλλιεργείται κυρίως στην Β. Ελλάδα και ιδιαίτερα στους νομούς Πέλλας και Ημαθίας, όπου οι εδαφολογικές και κλιματικές συνθήκες ευνοούν την παραγωγή και την ανάπτυξη της ροδακινιάς, ενώ στην ευρύτερη περιοχή έχουν εγκατασταθεί αρκετές μονάδες κονσερβοποιίας. Η ετήσια παραγωγή ροδάκινου στην χώρα αποτελείται περίπου από 60% βιομηχανικά ροδάκινα και το υπόλοιπο περίπου 40% από επιτραπέζια ροδάκινα (ΕΛΣΤΑΤ, 2018).

Το ροδάκινο εκτός από την πώληση και την κατανάλωση του ως νωπό προϊόν, χρησιμοποιείται και για την παραγωγή χυμών και συμπυκνωμένων χυμών, μαρμελάδων, πουρέ, κομπόστας και ζελέ. Ακόμα χρησιμοποιείται ως συστατικό σε σαλάτες, γιαούρτια, παγωτά, ακόμα και σε φαρμακευτικά και καλλυντικά προϊόντα (Siddiq et al., 2012, Górnaś & Rudzińska, 2016).

2.4.1 Παραπροϊόντα της παραγωγής ροδάκινου

Για την παραγωγή προϊόντων ροδάκινου χρησιμοποιείται, ως επί το πλείστον, μόνο η σάρκα του φρούτου. Ο φλοιός, ο πυρήνας και τμήματα της σάρκας ή ολόκληρα φρούτα που θεωρούνται ακατάλληλα αφαιρούνται και απορρίπτονται. Οι πυρήνες του ροδάκινου αντιπροσωπεύουν το 6-7% του συνολικού βάρους του καρπού και αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος (70-80%) των στερεών αποβλήτων κονσερβοποιιών και βιομηχανιών παραγωγής χυμού ροδάκινου (Ordoudi et al., 2018). Πιο συγκεκριμένα, η βιομηχανία χυμού και άλλων προϊόντων ροδάκινου μεταποιεί περισσότερους από 15 εκατομμύρια μετρικούς τόνους παγκοσμίως κάθε έτος και παράγει τεράστιες ποσότητες αποβλήτων, υπολογίζεται ότι ανάλογα την ωριμότητα των ροδάκινων, περίπου το 10% απορρίπτεται κατά την παραγωγή (FAOSTAT, 2010 ; Plazzotta et al., 2020).

2.5 Χημική σύσταση

Η χημική σύσταση του καρπού διαφέρει και εξαρτάται από την ποικιλία, την περιοχή καλλιέργειας, το μικρόκλιμα, την ωριμότητα και τις συνθήκες παραγωγής και αποθήκευσης (Fonti i Forcada et al., 2013 ; Orazem et al., 2011). Η γεύση των φρούτων καθορίζεται από το συνδυασμό της γλυκύτητας, της ξινής γεύσης και του αρώματος (Kader, 2008, Klee, 2010, Klee & Tieman, 2013) και αυτές οι ιδιότητες εξαρτώνται κυρίως από τα σάκχαρα, τα οργανικά οξέα και τις πτητικές αρωματικές ουσίες, αντίστοιχα (Xi et al., 2014). Η σύνθεση των ενώσεων που προσδίδουν γεύση στο ροδάκινο έχει μελετηθεί διεξοδικά και μελέτες έχουν διερευνήσει την επίδραση της λίπανσης του εδάφους (Álvarez-Fernández et al., 2003), της έλλειψης σιδήρου (Fe) (Álvarez-Fernández et al., 2003), του κλαδέματος (Kumar et al., 2010) και της συσκευασίας των φρούτων (Wang et al., 2010) στην γεύση των ροδάκινων. Η σύνθεση και η περιεκτικότητα σε σάκχαρα, οργανικά οξέα και αρώματα ρυθμίζονται επίσης σημαντικά από την ανάπτυξη και την ωρίμανση των καρπών, τις συνθήκες αποθήκευσης και την επεξεργασία μετά τη συγκομιδή. Αν και, όπως αναφέρθηκε, είναι αρκετοί παράγοντες που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών στα ροδάκινα, η χημική τους σύνθεση εξαρτάται κυρίως από το γενετικό υπόβαθρο των ποικιλιών (Xi et. al, 2017).

Πίνακας 5 Χημική σύσταση καρπού ροδάκινου (USDA, 2019)

Νερό	88.3 g	Ασβέστιο (Ca)	4 mg
Ενέργεια	42 kcal	Μαγνήσιο (Mg)	8 mg
Άζωτο	0.15 g	Φώσφορος (P)	22 mg
Πρωτεΐνες	0.91 g	Κάλιο (K)	122 mg
Λίπος	0.27 g	Νάτριο (Na)	13 mg
Τέφρα	0.43 g	Βιταμίνη C	4.1 mg
Υδατάνθρακες	9.9 g	Νιασίνη	0.8 mg
Φυτικές ίνες	1.5 g	β - καροτένιο	224 μg
Σάκχαρα	8.4 g	β – κρυπτοξανθίνη	117 μg

Το ροδάκινο σε 100g αποδίδει 42 kcal και αποτελείται από περίπου 88.3 g νερό, 9.9 g υδατάνθρακες εκ των οποίων 8.4 g είναι σάκχαρα (σακχαρόζη, φρουκτόζη, γλυκόζη, μαλτόζη, γαλακτόζη) και 1.5 g φυτικές ίνες, 0.9 g πρωτεΐνες και 0.27 g λίπος. Ακόμα περιέχει ανόργανα συστατικά όπως P, Ca, K, Na και Mg αλλά και σε μικρότερες ποσότητες Fe, Cu, Mn, Se, Zn. Επιπλέον το ροδάκινο είναι γνωστό για την υψηλή περιεκτικότητά του σε βιταμίνη C περίπου 4.1 mg, ενώ άλλες βιταμίνες βρίσκονται σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Το β-καροτένιο και η β-κρυπτοξανθίνη αποτελούν τα καροτενοειδή με την μεγαλύτερη

συγκέντρωση στον καρπό του ροδάκινου, περίπου 224 µg και 117 µg αντίστοιχα. Τέλος, η παρουσία φαινολικών συστατικών στο ροδάκινο συμβάλει σημαντικά στην αντιοξειδωτική του ικανότητα (USDA, 2019 ; Gil et al., 2002).

2.6 Λειτουργικές ιδιότητες

Δεν υπάρχει ένας και μοναδικός ορισμός της έννοιας του λειτουργικού τροφίμου (Palou et al. 2003). Παρότι ο όρος «λειτουργικό τρόφιμο» έχει καθοριστεί αρκετές φορές (Roberfroid, 2002), δεν υπάρχει ακόμα ένας ενιαία αποδεκτός ορισμός για την ομάδα αυτή των τροφίμων (Alzamora et al., 2005). Σε γενικές γραμμές όμως, λειτουργικά τρόφιμα θεωρούνται εκείνα που περιλαμβάνουν οποιοδήποτε τρόφιμο ή συστατικό τροφίμων που μπορεί να έχει οφέλη για την υγεία πέρα από τη βασική διατροφή. Η Συντονισμένη Δράση της ΕΕ για την επιστήμη των λειτουργικών τροφίμων (FUFOSE, 1999) χαρακτηρίζει ένα τρόφιμο ως λειτουργικό όταν αποδεικνύεται σε ικανοποιητικό βαθμό ότι μπορεί να επηρεάσει ευεργετικά μία ή περισσότερες λειτουργίες-στόχους στο σώμα (πέρα από την επαρκή θρέψη), με έναν τρόπο που σχετίζεται είτε με βελτιωμένη κατάσταση της υγείας και ευεξίας ή/και τη μείωση του κινδύνου εμφάνισης μίας νόσου. Στο πλαίσιο αυτό, τα λειτουργικά τρόφιμα δεν κυκλοφορούν σε χάπια ή κάψουλες, αλλά θα πρέπει να παραμένουν τρόφιμα και η αποτελεσματικότητά τους να αποδεικνύεται σε ποσότητες που καταναλώνονται στη διατροφή. Επιπλέον, με τον Κανονισμό 1924/2006 που αφορά τους ισχυρισμούς διατροφής και υγείας των τροφίμων, η Ε.Ε θέτει συγκεκριμένα κριτήρια για το πως και υπό ποιες προϋποθέσεις μπορούν να αναφέρονται αυτοί οι ισχυρισμοί. Ακόμα, ο Perez- Alvarez (2008), αναφέρει ότι κάθε λειτουργικό τρόφιμο πρέπει να είναι ασφαλές, υγιεινό και νόστιμο. Σύμφωνα με τα παραπάνω, το ροδάκινο θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως λειτουργικό τρόφιμο.

Τα οφέλη του ροδάκινου στην υγεία του ανθρώπου έχουν αποδοθεί στη μεγάλη ποικιλία των φυτοχημικών συστατικών του, όπως οι πολυφαινόλες. Η κατανάλωση του ροδάκινου μπορεί να μειώσει τη δημιουργία δραστικών ριζών οξυγόνου και να προσφέρει προστασία από διάφορες χρόνιες ασθένειες, ενώ έχει καθαρτικές ιδιότητες και είναι κατάλληλο για την πρόληψη της δυσκοιλιότητας (Dabbou et al., 2017). Ακόμα, αναφέρεται στην λαϊκή ιατρική της Κίνας ότι οι σπόροι του ροδάκινου παρουσιάζουν αντιμυκητιακές και βακτηριοκτόνες ιδιότητες και η φυτική κόμμι που παράγει το δέντρο χρησιμοποιούταν για την αντιμετώπιση της δυσεντερίας, του διαβήτη και της γονόρροιας (Zeng et al., 2022 ; Nowicka & Wojdyło, 2018). Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί για την ανάλυση των ευεργετικών δραστηριοτήτων του ροδάκινου στην ανθρώπινη υγεία, κάποιες από αυτές αναφέρονται επιγραμματικά παρακάτω:

- Αντιδιαβητική δράση (Hephzibah & Gopalakrisnan. 2013; Usharani et al., 2014)
- Αντιοξειδωτική δράση (Belhadj et al., 2016 ; Carbonaro et al., 2002 ; Rosato et al., 2009)
- Αντιμικροβιακή δράση (Belhadj et al., 2016)



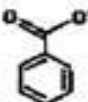
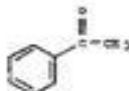

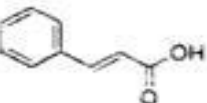
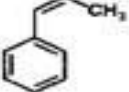
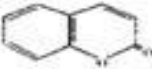
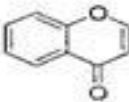
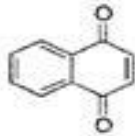
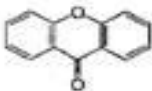
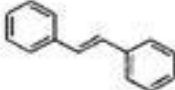
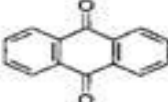
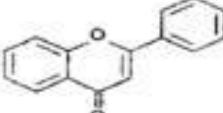
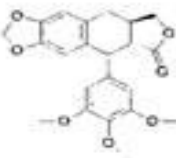

- Αντιβακτηριδιακή δράση (Raturi et al., 2011)
- Αντικαρκινική δράση (Noratto et al., 2014 ; Lee et al., 2008)
- Αντιαλλεργική, αντιφλεγμονώδη δράση (Shin et al., 2010)
- Δράση ενάντια στην δημιουργία ελεύθερων ριζών (Lokesh et al., 2010)
- Αναστολέας χολινεστεράσης (Seok-Jong et al., 2006)

2.7 Φαινολικά συστατικά ροδάκινου

Οι φαινόλες αποτελούν δευτερογενείς μεταβολίτες των φυτών και συμμετέχουν στην άμυνα έναντι της υπερϊώδους ακτινοβολίας και παθογόνων μικροοργανισμών (Manach et al., 2004). Οι φυσικές πολυφαινόλες περιλαμβάνουν είτε απλά μόρια (φαινολικά οξέα, φαιτυλοπροπανοειδή, флаβονοειδή, στυλβένια) ή/και τα πολυμερή τους (λιγνάνες, μελανίνες, τανίνες), με πλέον διαδομένα τα флаβονοειδή (Soobrattee et al., 2005).

Από χημικής άποψης, ως φαινολικά οξέα ορίζονται τα μόρια που διαθέτουν έναν αρωματικό δακτύλιο δεσμευμένο σε έναν ή περισσότερους από τους υδρογονωμένους υποκατάστατες, συμπεριλαμβανομένων των λειτουργικών τους παραγώγων (Marín et al., 2001). Οι τανίνες είναι ενώσεις μεσαίου έως υψηλού μοριακού βάρους. Είναι υδροξυλιωμένα μόρια, ικανά να σχηματίζουν σύμπλοκα με υδατάνθρακες και πρωτεΐνες και σε αυτές οφείλεται η στυφή γεύση των τροφίμων. Διαίρονται σε δύο διακριτές ομάδες: τις συμπυκνωμένες τανίνες, οι οποίες είναι πολυμερή των флаβονοειδών και τις υδρολυόμενες, οι οποίες περιέχουν συνήθως γαλλικό οξύ εστεροποιημένο με υδατάνθρακα (Παπαγεωργίου, 2005).

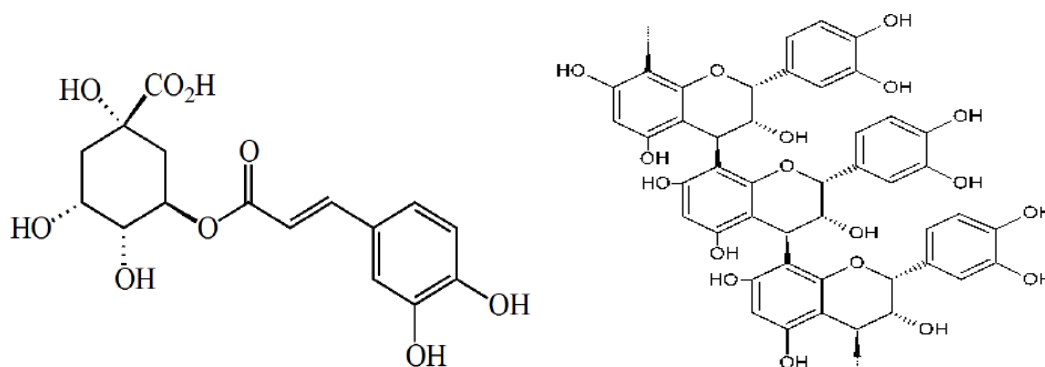
Τα ροδάκινα περιέχουν ανθοκυανίνες, флаβαν-3-όλες (κατεχίνη, επικατεχίνη και προκυανιδίνες), флаβονόλες (3-Ο-ρουτινοσίδη της κερκετίνης) και υδροξυκιναμωμικά οξέα (χλωρογενικό οξύ και νεοχλωρογενικό οξύ) και οι συγκεντρώσεις τους ποικίλλουν μεταξύ των ποικιλιών. Κατά γενικό κανόνα, στον φλοιό περιέχονται υψηλότερες ποσότητες φαινολικών, ενώ ανθοκυανίνες και флаβονόλες βρίσκονται σχεδόν αποκλειστικά σε αυτόν τον ιστό (Tomas-Barberan et al., 2001).

Class	Basic skeleton	Basic structure
Simple phenols	C ₆	
Benzoquinones	C ₆	
Phenolic acids	C ₆ -C ₁	
Acetophenones	C ₆ -C ₂	
Phenylacetic acids	C ₆ -C ₂	
Hydroxycinnamic acids	C ₆ -C ₃	
Phenylpropenes	C ₆ -C ₃	
Coumarins, isocoumarins	C ₆ -C ₃	
Chromones	C ₆ -C ₃	
Naphthoquinones	C ₆ -C ₄	
Xanthenes	C ₆ -C ₁ -C ₆	
Stilbenes	C ₆ -C ₂ -C ₆	
Anthraquinones	C ₆ -C ₂ -C ₆	
Flavonoids	C ₆ -C ₃ -C ₆	
Lignans and neolignans	(C ₆ -C ₃) ₂	
Lignins	(C ₆ -C ₃) _n	

Σχήμα 5 Φαινολικές ενώσεις, οι σκελετοί αυτών και η δομή τους.

Στα σπέρματα ροδάκινων βρέθηκε ότι οι κυρίαρχες ενώσεις των πολυφαινολών είναι οι πολυμερείς προκυανιδίνες (ομάδα φλαβαν-3-ολών). Εκτός από τις πολυμερείς προκυανιδίνες, στα σπέρματα εντοπίζονται επίσης μονομερή και διμερή φλαβαν-3-ολών,

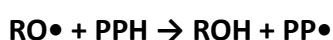
όπως κατεχίνη, γαλλική επικατεχίνη ενώ σε κάποιες ποικιλίες βρίσκονται και προκυανιδίνη B1, προκυανιδίνη B2 και προκυανιδίνη A2. Επίσης φαινολικά οξέα έχουν ανιχνευθεί στα σπέρματα ροδάκινου, με κύρια ένωση μεταξύ των υδροξυκιναμωμικών οξέων το χλωρογενικό οξύ, ενώ εντοπίστηκε και νεοχλωρογενικό οξύ σε αρκετά υψηλή περιεκτικότητα όπως και άλλα φαινολικά οξέα σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Η ομάδα των υδροξυκιναμωμικών οξέων αποτελούν το δεύτερο κύριο κλάσμα πολυφαινολών στα σπέρματα ροδάκινου, μετά τις φλαβαν-3-όλες. Η υψηλή περιεκτικότητα σε υδροξυκιναμωμικά οξέα στα σπέρματα του ροδάκινου είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς αποτελούν την κύρια ομάδα φαινολικών ενώσεων που είναι υπεύθυνες για τις αντικαρκινικές, αντιοξειδωτικές και αντιγηραντικές δράσεις (Li et al., 2013). Η τελευταία ομάδα πολυφαινολών που εντοπίζονται, σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, στα σπέρματα είναι οι φλαβονόλες και οι φλαβόνες (Nowicka & Wojdyło, 2018).



Σχήμα 6 Χημική δομή χλωρογενικού οξέος και πολυμερούς προκυανιδίνης με C4 > C8 δεσμούς

2.7.1 Αντιοξειδωτική δράση φαινολικών συστατικών

Τα φαινολικά οξέα τερματίζουν τις αντιδράσεις των ελεύθερων ριζών και, λόγω της ιδιότητας τους να λειτουργούν ως χηλικτοποιητές μεταλλικών ιόντων, καταλύουν την υπεροξειδάση των λιπιδίων. Τα φαινολικά αντιοξειδωτικά (PPH) εμπλέκονται στην οξείδωση των λιπιδίων και άλλων μορίων, αποδίδοντας ταχύτατα ένα άτομο υδρογόνου σε ελεύθερες ρίζες (ROO•, RO•):



Επίσης, η φαινοξυ-ρίζα είναι ένα σχετικά σταθερό ενδιάμεσο, παγιδεύει την ελεύθερη ρίζα και την αποσβένει. Η φαινοξυ-ρίζα σταθεροποιείται με διασπορά των ασύζευκτων ηλεκτρονίων μέσω συντονισμού (Shahidi & Wanasundara, 1992). Τα ενδιάμεσα της φαινοξυ-ρίζας δρουν ακόμη ως ουσίες που τερματίζουν τον πολλαπλασιασμό των ριζών αντιδρώντας με άλλες ελεύθερες ρίζες (Bravo et al., 2009):

ROO• + PP• → ROOPP

RO• + PP• → ROPP

Η αντιοξειδωτική δράση των πολυφαινολών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική τους δομή. Πιο συγκεκριμένα, τα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν την ικανότητα των πολυφαινολών ως αντιοξειδωτικές ενώσεις είναι τα παρακάτω:

- Η όρθο-υποκατάσταση του δακτυλίου B των φλαβονοειδών από υδροξυλομάδες, ιδιαίτερα στις θέσεις 3 και 5, καθώς και στις θέσεις 5 και 7 του δακτυλίου, συνεισφέρει στη μετατόπιση του ηλεκτρονίου κατά τη δέσμευση με ρίζες (Cook & Samman, 1996; Burda & Oleszek, 2001; Rice-Evans, 2001; Sroka & Cisowski, 2003). Η αντικατάσταση μιας υδροξυλομάδας από μια μεθυλομάδα μειώνει την αντιοξειδωτική ικανότητα (Cao et al., 1997; Cook & Samman, 1996)
- Ο 2,3 διπλός δεσμός σε συνδυασμό με έναν καρβονυλικό δεσμό στη θέση 4 είναι υπεύθυνος για τη μετατόπιση του ηλεκτρονίου από το δακτύλιο B, ενώ η υδρογόνωση του δεσμού αυτού μειώνει την αντιοξειδωτική ικανότητα (Burda & Oleszek, 2001; Rice-Evans, 2001; Cook & Samman, 1996).
- Οι 3- και 5-υδροξυλικές ομάδες απαιτούνται για την αντιοξειδωτική δράση (Burda & Oleszek, 2001; Rice-Evans, 2001). Τα φλαβονοειδή που έχουν 3 και 5 υδροξυλικές ομάδες και καρβονυλική ομάδα στη θέση 4, όπως η ρουτίνη και η κερκετίνη, μπορούν να δημιουργήσουν σύμπλοκα με ιόντα σιδήρου (Cook & Samman, 1996).
- Η γλυκοζυλίωση των φλαβονοειδών μειώνει την αντιοξειδωτική τους δράση (Rice-Evans, 2001).
- Η καρβονυλική ομάδα στη θέση 4 του δακτυλίου C αυξάνει την αντιοξειδωτική ικανότητα (Cook & Samman, 1996).
- Ο βαθμός της υδροξυλίωσης είναι ανάλογος με την αντιοξειδωτική ικανότητα (Burda & Oleszek, 2001; Rice-Evans, 2001; Cook & Samman, 1996).
- Ο πολυμερισμός των φλαβονοειδών αυξάνει την αντιοξειδωτική τους ικανότητα (Heim et al., 2002).
- Η εισαγωγή σε θέση όρθο- ή πάρα- μιας υδροξυλικής ομάδας σε ένα μονοφαινολικό οξύ αυξάνει την αντιοξειδωτική δράση (Rice-Evans, 2001).
- Η αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολικών οξέων και των εστέρων τους εξαρτάται από τον αριθμό των υδροξυλομάδων που εστεροποιούνται (Rice-Evans, 2001) και απαιτούνται τουλάχιστον δυο υδροξυλομάδες για την εμφάνιση αντιοξειδωτικής δράσης στα φαινολικά οξέα (Fukumoto & Mazza, 2000).
- Οι μεθοξυλικές ομάδες μειώνουν την αντιοξειδωτική ικανότητα των φαινολικών οξέων (Fukumoto & Mazza, 2000).

Παράλληλα με την αντιοξειδωτική δραστηριότητα που παρουσιάζουν και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, όπως είναι η υψηλή συγκέντρωση φαινολικών αντιοξειδωτικών, το υψηλό pH και η παρουσία σιδήρου, οι φαινολικές ουσίες μπορούν να συμπεριφερθούν και ως προοξειδωτικά. Μικρά φαινολικά μόρια, τα οποία οξειδώνονται εύκολα, όπως η

κερσετίνη και το γαλλικό οξύ, έχουν προοξειδωτική δράση, ενώ φαινολικά υψηλού μοριακού βάρους, όπως οι συμπυκνωμένες και υδρολυόμενες τανίνες, έχουν μικρή ή καθόλου προοξειδωτική δράση (Dai & Mumper, 2010). Η προοξειδωτική τους δραστηριότητα είναι πιθανόν να συνεισφέρει σε ορισμένες θεραπευτικές ιδιότητες που αποδίδονται σε αυτές και να συσχετίζεται με την αντικαρκινική τους δράση (Azam et al., 2003).

2.8 Τα σπέρματα του ροδάκινου

Οι πυρήνες του ροδάκινου αποτελούν περίπου το 5-10% του συνολικού βάρους του καρπού και τα σπέρματα αντιπροσωπεύουν περίπου το 7-12% των πυρήνων, ανάλογα την ποικιλία, τις κλιματικές συνθήκες, τις συνθήκες καλλιέργειας και την ωριμότητα του καρπού (Rahma & El-Aal, 1988 ; Nowicka & Wojdyło, 2018). Η χημική σύσταση των σπερμάτων σύμφωνα με τους Rahma & El-Aal (1988) παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6 Σύσταση των σπερμάτων του ροδάκινου (Rahma & El-Aal, 1988)

Συστατικά	Ποσοστό %
Πρωτεΐνες	27.5
Λίπη	54.5
Ολικά διαλυτά σάκχαρα(ως γλυκόζη)	4.79
Τέφρα	3.35
Ακατέργαστη Κυτταρίνη	2.97
Ολικοί υδατάνθρακες (εξαιρουμένης της γλυκόζης)	6.74
Υδροκυανικό οξύ	0.19

Η αξιοποίηση των πυρήνων και των σπερμάτων του ροδάκινου είναι αρκετά περιορισμένης έκτασης. Επί του παρόντος, οι πυρήνες των πυρηνόκαρπων φρούτων χρησιμοποιούνται περιστασιακά ως οικολογικό βιοκαύσιμο, η καύση του οποίου εκπέμπει 30% λιγότερο CO₂ στην ατμόσφαιρα και από 6 έως 15 φορές λιγότερα οξείδια του θείου από την καύση άνθρακα. Ωστόσο, λόγω της περιορισμένης διαθεσιμότητας της πρώτης ύλης και της ανάγκης εισαγωγής δομικών αλλαγών για την προσαρμογή των καυστήρων, αυτή η λύση εξακολουθεί να μην χρησιμοποιείται ευρέως (Kaynak et al., 2005). Άλλοι τρόποι διαχείρισης των πυρήνων ροδάκινου είναι η χρήση τους ως πρώτη ύλη λιγνίνης-κυτταρίνης για την παραγωγή ενεργού άνθρακα, στην παραγωγή χαρτοπολτού και χαρτιού και για την αύξηση της πεπτικότητας των κτηνοτροφικών καλλιεργειών (Dardick et al., 2010).

Ο ενεργός άνθρακας, που λαμβάνεται από πυρήνες πυρηνόκαρπων φρούτων, χαρακτηρίζεται από ιδιότητες που επιτρέπουν τη χρήση του στη βιομηχανία τροφίμων για την απομάκρυνση της ωχρατοξίνης Α στην παραγωγή κόκκινου κρασιού, διατηρώντας παράλληλα τις πολυφαινολικές ενώσεις στο προϊόν. Οι πυρήνες φρούτων, όπως βύσσινα,

κεράσια, βερίκοκα, χρησιμοποιούνται επίσης στη βιομηχανία καλλυντικών καθώς αφού θρυμματιστούν προστίθενται σε καλλυντικά λόγω των καλών ιδιοτήτων τριβής (Kowalczyk & Piwnicki, 2007). Ακόμα το λάδι που μπορεί να παραληφθεί από τους πυρήνες και είναι πλούσιο σε ακόρεστα λιπαρά οξέα και τοκοφερόλες, χρησιμοποιείται από την βιομηχανία καλλυντικών λόγω των αντιρυτιδικών ιδιοτήτων του και της προστασίας που προσφέρει στο δέρμα από την υπεριώδη ακτινοβολία (Nowicka & Wojdyło, 2018). Τέλος, τα σπέρματα από το ροδάκινο χρησιμοποιούνται ως συστατικό για την παραγωγή καρδιαγγειακού προστατευτικού μίγματος (CVPM), το οποίο χρησιμοποιείται για την θεραπεία καρδιαγγειακών παθήσεων στην Κίνα (Zhigang et al., 2003).

Το ενδιαφέρον για την αξιοποίηση των σπερμάτων του ροδάκινου και άλλων πυρηνόκαρπων φρούτων αυξάνεται τα τελευταία χρόνια, καθώς έχουν μελετηθεί οι ευεργετικές ιδιότητες που μπορεί να έχουν στην ανθρώπινη υγεία. Όμως ο διαχωρισμός των σπερμάτων από το σκληρό κέλυφος των πυρήνων παραμένει αρκετά δύσκολη διαδικασία, αν και πλέον έχουν ερευνηθεί μέθοδοι διαχωρισμού, όπως η χρήση συσκευών πυρόλυσης του κελύφους για την παραλαβή των σπερμάτων (Zhu et al., 2011 ; Xu et al., 2013).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Εκχύλιση

3.1 Γενικά για την εκχύλιση

Η εκχύλιση είναι μια από τις παλαιότερες "χημικές" δραστηριότητες του ανθρώπου και χρησιμοποιείται για την παρασκευή αφεψημάτων όπως καφέ, τσάι, κ.α, αλλά και σε άλλες ανάλογες διαδικασίες, όπως η παραλαβή αρωμάτων, χρωστικών ή δραστικών φαρμακευτικών ουσιών από φυτικές πρώτες ύλες (Lee & Widmer, 1996).

Ως εκχύλιση ορίζεται η παραλαβή μιας ουσίας A από ένα μίγμα ουσιών, από μια φάση στην οποία βρίσκεται με τη μορφή διαλύματος ή αιωρήματος, σε μια άλλη υγρή φάση με τη χρήση ενός διαλύτη. Κυρίως χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες. Η μεταφορά αυτή είναι δυνατή επειδή η ουσία κατανέμεται στις δύο φάσεις με ορισμένη αναλογία. Η εκχύλιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό μίγματος υγρών ή στερεών ουσιών και ανάλογα με την κάθε περίπτωση, εφαρμόζεται και διαφορετική τεχνική (Lee & Widmer, 1996).

Ο διαχωρισμός των συστατικών ενός υγρού μίγματος όταν επεξεργάζεται με ένα διαλύτη, στον οποίο το ένα (ή περισσότερα) από τα επιθυμητά συστατικά είναι εκλεκτικά διαλυτά, είναι γνωστός ως υγρή-υγρή εκχύλιση. Στην περίπτωση της εκχύλισης στερεών υλικών, το εκχυλιστικό είναι καλύτερος διαλύτης για τα συστατικά που θα παραληφθούν από ότι για τα υπόλοιπα συστατικά του υλικού. Αν η διαφορά διαλυτότητας και της ταχύτητας διαλύσεως είναι αρκετά μεγάλη, τότε μετά το τέλος της εκχύλισης, η υγρή φάση περιέχει πρακτικά όλα τα διαλυτά συστατικά και η στερεή φάση τα αδιάλυτα. Μια άλλη τεχνική είναι η εκχύλιση στερεής φάσης, όπου πραγματοποιείται ο διαχωρισμός ουσιών από υγρά δείγματα με διέλευση της υγρής φάσης μέσα από στερεό προσροφητικό υλικό, οπότε οι ουσίες που επιδιώκεται να διαχωριστούν προσροφώνται στη στερεή φάση (Wells, 2003).

Η γενική αρχή στην οποία στηρίζεται η εκχύλιση είναι ο νόμος κατανομής του Nernst, σύμφωνα με τον οποίο ο λόγος των συγκεντρώσεων μιας ουσίας διαλυμένης σε δύο μη αναμειγνυόμενες υγρές φάσεις A και B στην κατάσταση ισορροπίας είναι σταθερός για μια δεδομένη θερμοκρασία. Η εκχύλιση στερεών υλικών διέπεται από τις ίδιες αρχές (Wells, 2003).

$C_A / C_B = K$ όπου K είναι ο συντελεστής κατανομής.

Όμως, καθοριστικός παράγοντας για την πληρότητα και την εκλεκτικότητα της εκχύλισης είναι η επιλογή του κατάλληλου εκχυλιστικού μέσου. Ο συντελεστής κατανομής της προς εκχύλιση ουσίας στο διαλύτη θα πρέπει να είναι μεγάλος, ενώ για τις υπόλοιπες ουσίες ο συντελεστής κατανομής να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Ακόμα, το εκχυλιστικό μέσο θα πρέπει να πληροί όσο το δυνατόν περισσότερες από τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Το εκχυλιστικό μέσο δεν πρέπει να αντιδρά με την εκχυλιζόμενη ουσία.

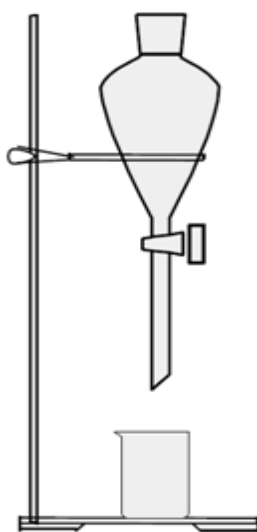
- Η πυκνότητα του διαλύτη πρέπει να είναι σημαντικά μεγαλύτερη ή σημαντικά μικρότερη από την πυκνότητα του ύδατος.
- Η ουσία που εκχυλίζεται πρέπει να ανακτάται εύκολα από το εκχυλιστικό μέσο.
- Η αμοιβαία διαλυτότητα των δύο υγρών πρέπει να είναι αμελητέα.
- Οι δύο φάσεις πρέπει να μην εμφανίζουν τάση σχηματισμού γαλακτωμάτων.
- Ο διαλύτης δεν πρέπει να είναι τοξικός, ούτε και εύφλεκτος.
- Ο διαλύτης πρέπει να είναι οπτικά διαφανής, ώστε να είναι δυνατές φασματοφωτομετρικές μετρήσεις.

Η ευρεία χρήση της εκχύλισης οφείλεται στην ταχύτητα εκτέλεσης, στην απλότητα και το χαμηλό κόστος καθώς και στη δυνατότητα εφαρμογής της στην μικρο- και στην μακρο-ανάλυση ουσιών.

3.2 Μέθοδοι εκχύλισης

3.2.1 Εκχύλιση υγρό-υγρό

Για την απλή εκχύλιση υγρό-υγρό (liquid-liquid extraction, LLE) το εργαστηριακό σκεύος που χρησιμοποιείται είναι το διαχωριστικό χωνί, το οποίο στερεώνεται σε κατακόρυφη θέση. Πρώτα μεταφέρεται η ψυχρή υδατική στοιβάδα στο διαχωριστικό χωνί και στη συνέχεια προστίθεται και το εκχυλιστικό μέσο. Για να είναι αποτελεσματική η εκχύλιση, θα πρέπει οι δύο φάσεις να έλθουν σε στενή επαφή. Το χωνί αναταράσσεται ισχυρά για να αναμιχθούν όσο γίνεται καλύτερα οι δύο καταστάσεις και ανοίγεται η στρόφιγγα για εξαερισμό και εξισορρόπηση της πίεσης στο εσωτερικό του χωνιού. Αφού τα προαναφερθέντα επαναληφθούν αρκετές φορές και η διαδικασία της εκχύλισης ολοκληρωθεί, μεταφέρεται στο δοχείο συλλογής (ποτήρι ζέσεως ή κωνική φιάλη) με ομαλή ροή η κάτω στοιβάδα. Για τους ειδικά βαρύτερους διαλύτες, η στοιβάδα αυτή αποτελεί το επιθυμητό εκχύλισμα, ενώ για τους ειδικά ελαφρότερους, το εκχύλισμα βρίσκεται στο διαχωριστικό χωνί.

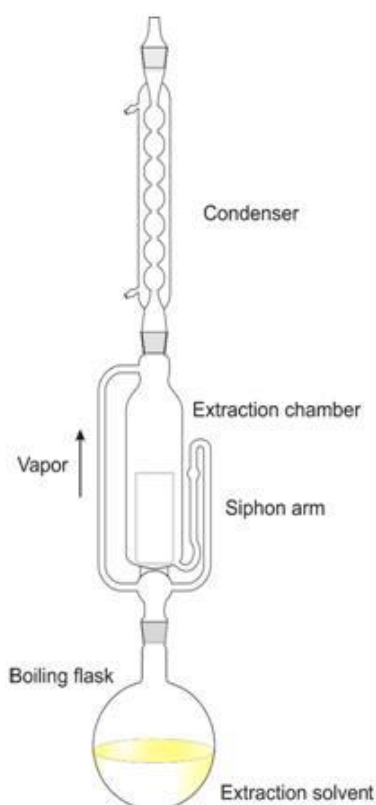


Σχήμα 7 Διαχωριστικό χωνί.

3.2.2 Εκχύλιση Soxhlet

Ο εκχυλιστήρας Soxhlet χρησιμοποιείται για την εκχύλιση στερεών υλικών. Η εκχύλιση των στερεών απαιτεί περισσότερο χρόνο εξαιτίας της δυσκολίας που παρουσιάζει η επαφή του εκχυλιστικού μέσου με το σύνολο των διαλυτών συστατικών. Για αυτό το λόγο, είναι απαραίτητη η κατάτμηση του υλικού και σε περιπτώσεις που το ποσοστό υγρασίας είναι υψηλό απαιτείται προηγούμενη ξήρασή του. Η συσκευή Soxhlet αποτελείται από τη σφαιρική φιάλη, τον εκχυλιστήρα και τον ψυκτήρα. Η κατασκευή της επιτρέπει επανειλημμένες κατεργασίες του στερεού με περιορισμένη ποσότητα διαλύτη.

Η διαδικασία εκχύλισης έχει ως εξής: αρχικά το δείγμα εισάγεται στον εκχυλιστήρα και ο διαλύτης τοποθετείται στη φιάλη και θερμαίνεται. Οι ατμοί που δημιουργούνται οδηγούνται στον ψυκτήρα, εκεί υγροποιούνται και πέφτουν στον εκχυλιστήρα, όπου το δείγμα διαβρέχεται και εκχυλίζονται τα επιθυμητά συστατικά. Η στάθμη του εκχυλιστικού μέσου ανεβαίνει έως την κορυφή του λεπτού πλευρικού σωλήνα και πραγματοποιείται ο σιφωνισμός. Ο εκχυλιστήρας αδειάζει και ο διαλύτης με τις ουσίες που έχουν εκχυλιστεί οδηγείται στη φιάλη. Η θέρμανση συνεχίζεται και η διαδικασία επαναλαμβάνεται αρκετές φορές, μέχρι να θεωρηθεί ότι το σύνολο των ουσιών προς εκχύλιση έχει μεταφερθεί στη φιάλη (Benedikt et al., 2020).



Σχήμα 8 Συσκευή εκχύλισης Soxhlet.

3.2.3 Εκχύλιση στερεό-υγρό

Στην απλή εκχύλιση στερεό-υγρό, το δείγμα τοποθετείται σε περιέκτη και προστίθεται ο κατάλληλος διαλύτης. Ο περιέκτης μπορεί να είναι κλειστός ή ανοιχτός και η διαδικασία της εκχύλισης μπορεί να γίνει σε διάφορες θερμοκρασίες ή και στη θερμοκρασία βρασμού του εκχυλιστικού μέσου. Ακόμα, είναι δυνατή και η ανάδευση του δείγματος. Όταν ολοκληρωθεί η εκχύλιση, το διάλυμα διαχωρίζεται από το στερεό με διήθηση ή και με φυγοκέντριση (Aboul-Enein et al., 2003).

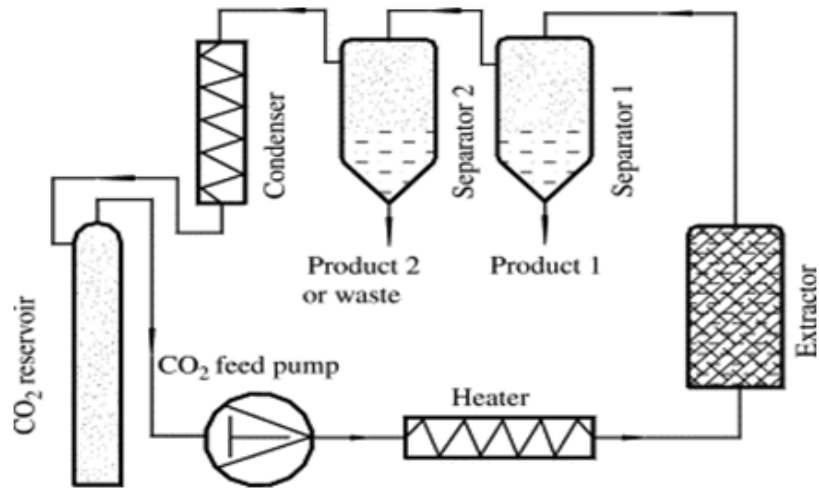
3.2.4 Εκχύλιση με εξαναγκασμένη ροή

Η εκχύλιση με εξαναγκασμένη ροή είναι και αυτή τεχνική για εκχύλιση στερεών υλικών. Στην τεχνική αυτή, το υλικό τοποθετείται σε κυψελίδα και ο διαλύτης, ο οποίος θερμαίνεται κοντά στο σημείο ζέσεως, τη διαρρέει συνεχώς. Η εκχύλιση με εξαναγκασμένη ροή έχει αντίστοιχα αποτελέσματα με την εκχύλιση Soxhlet, αλλά απαιτεί λιγότερο χρόνο για να ολοκληρωθεί η διαδικασία. Πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι ότι το υλικό διαβρέχεται συνεχώς από φρέσκο, θερμό διαλύτη και το εκχύλισμα συλλέγεται εύκολα (Aboul-Enein et al., 2003).

3.2.5 Εκχύλιση υπερκρίσιμου ρευστού

Η εκχύλιση υπερκρίσιμου ρευστού (supercritical fluid extraction, SFE) είναι μια μέθοδος φιλικότερη προς το περιβάλλον, γιατί μπορούν να χρησιμοποιηθούν “πράσινοι” διαλύτες όπως το CO₂. Χρησιμοποιείται από την βιομηχανία για την παραγωγή καφέ χωρίς καφεΐνη, την ανάκτηση νικοτίνης από λυκίσκο και καπνό και για την παραλαβή αιθέριων ελαίων όπως και για την προετοιμασία πρωτεϊνικών συμπυκνωμάτων, αυγών και κρέατος με μειωμένη χοληστερίνη.

Ως υπερκρίσιμο ρευστό ορίζεται μια ουσία η οποία βρίσκεται πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση, που σημαίνει ότι δεν συμπυκνώνεται ούτε εξατμίζεται για να σχηματίσει υγρό ή αέριο, είναι ένα ρευστό με ενδιάμεσες ιδιότητες, οι οποίες αλλάζουν θυμίζοντας υγρό καθώς αυξάνεται η πίεση. Κατά την εκχύλιση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε στερεά είτε υγρά δείγματα, ανάλογα με τις ρυθμίσεις του συστήματος με τα στερεά δείγματα να χρησιμοποιούνται συχνότερα. Για την εκχύλιση στερεών υλικών, οι στήλες γεμίζονται με προκατεργασμένα (αποξηραμένα και αλεσμένα) δείγματα και οι υπερκρίσιμοι διαλύτες υπό πίεση ρέουν μέσω της στήλης και διαλύουν τις εκχυλίσιμες ενώσεις. Οι διαλυμένες ενώσεις μεταφέρονται με διάχυση στον διαχωριστή όπου τα μείγματα εκχυλίσματος και διαλύτη διαχωρίζονται μέσω μείωσης πίεσης, αύξησης θερμοκρασίας ή και των δύο (Sarkale et al., 2010).

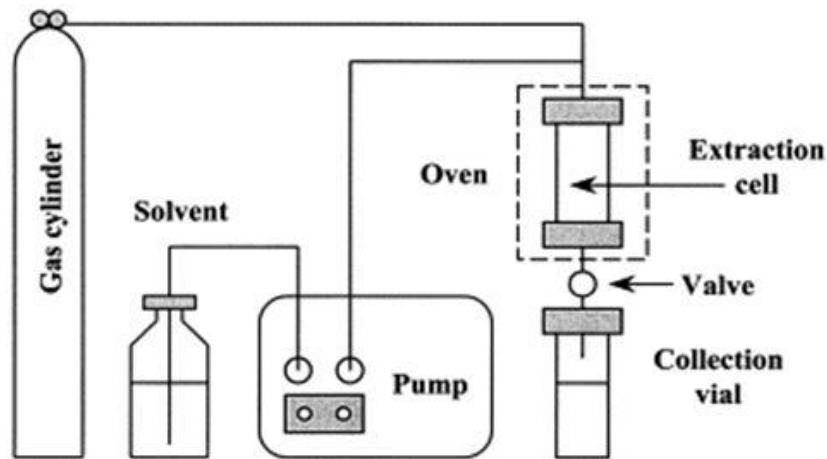


Σχήμα 9 Διάταξη εκχύλισης με υπερκρίσιμο CO₂

3.2.6 Εκχύλιση με εφαρμογή πίεσης

Στην εκχύλιση με εφαρμογή πίεσης χρησιμοποιούνται υγροί διαλύτες σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση, όχι όμως στο κρίσιμο σημείο. Η τεχνική αυτή συνήθως αναφέρεται ως pressurized liquid extraction (PLE), αλλά και ως pressurized solvent extraction, accelerated solvent extraction (ASE), pressurized fluid extraction (PFE), ενώ όταν χρησιμοποιείται νερό ως εκχυλιστικό μέσο αναφέρεται ως pressurized hot water extraction (PHWE), subcritical water extraction ή superheated water (Carabias-Martinez et al, 2005; Mustafa & Turner, 2011).

Η ανυψωμένη θερμοκρασία της μεθόδου οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού διάχυσης και του ρυθμού μεταφοράς μάζας, τη βελτίωση της ικανότητας του διαλύτη για διαλυτοποίηση των ουσιών και τη μείωση του ιξώδους και της επιφανειακής τάσης. Η υψηλή πίεση, εκτός από το να διατηρεί το διαλύτη σε υγρή φάση, βοηθάει και στην διείσδυσή του στους πόρους του υλικού. Αποτέλεσμα των προαναφερθέντων είναι η βελτίωση της επαφής των προς εκχύλιση ουσιών με το διαλύτη και της απόδοσης της εκχύλισης (Ramos et al., 2002). Η διαδικασία της εκχύλισης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε στατική ή δυναμική λειτουργία. Κατά τη στατική λειτουργία, το υλικό και ο διαλύτης τοποθετούνται στον περιέκτη και παραμένουν για συγκεκριμένο χρόνο στην επιλεγμένη θερμοκρασία και πίεση. Στη δυναμική λειτουργία, ο διαλύτης διαβρέχει με σταθερό ρυθμό το υλικό.



Σχήμα 10 Διάταξη εκχύλισης με εφαρμογή πίεσης

3.2.7 Εκχύλιση στερεής φάσης

Η εκχύλιση στερεής φάσης (solid phase extraction, SPE) αποτελεί μια ευρύτατα χρησιμοποιούμενη τεχνική προετοιμασίας του προς μέτρηση δείγματος. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στην κατανομή των οργανικών ενώσεων ενός δείγματος μεταξύ δυο φάσεων (υγρής- στερεής) εξαιτίας φαινομένων προσρόφησης, χημικής συγγένειας ή ιονανταλλαγής. Χρησιμοποιείται στερεό προσροφητικό υλικό, συνήθως διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2), που φέρει δραστικές ομάδες. Ανάλογα με τις δραστικές ομάδες που φέρει, μπορούν να πραγματοποιηθούν εκχυλίσεις μη πολικές, ομοιοπολικές, πολικές, κατιοανταλακτικές και ανιοανταλακτικές. Τα στάδια της μεθόδου που ακολουθούνται είναι (Simpson & Wells, 2000):

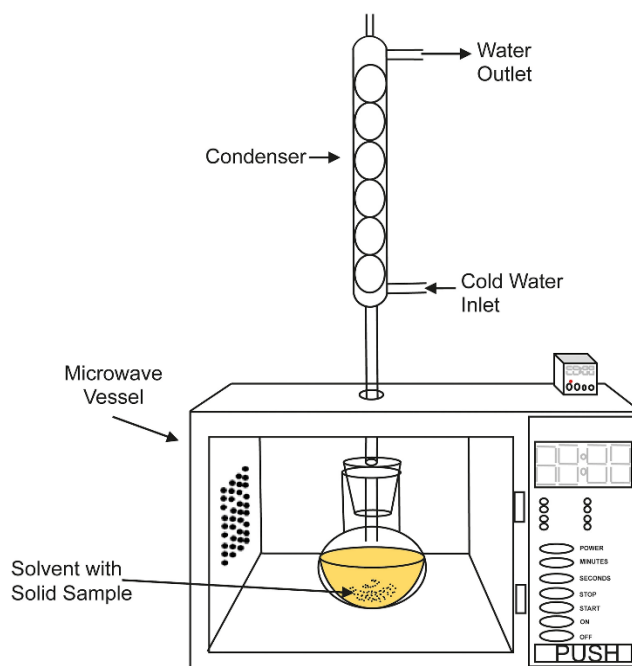
- Εξισορρόπηση της στερεής φάσης για την ενεργοποίηση των δραστικών ομάδων του προσροφητικού υλικού με τη διαβίβαση κατάλληλου διαλύτη.
- Διαβίβαση διαλύματος του δείγματος για την κατακράτηση των επιθυμητών ουσιών.
- Έκπλυση με διαλύτη για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ουσιών.
- Εκλεκτική έκλουση με κατάλληλο διαλύτη για την παραλαβή των επιθυμητών ουσιών και όχι των ανεπιθύμητων που ενδεχομένως να έχουν προσροφηθεί.

Η εκχύλιση στερεής φάσης αντικαθιστά αποτελεσματικά την εκχύλιση υγρό – υγρό, επιλύοντας αρκετά από τα προβλήματά της, όπως τον ατελή διαχωρισμό των φάσεων, την χρήση ακριβού και εύθραυστου εξοπλισμού και τη χρήση μεγάλων ποσοτήτων ακριβών και μη φιλικών προς το περιβάλλον οργανικών διαλυτών. Ακόμα, είναι ταχύτατη, εύκολη στην εφαρμογή της και υπάρχει η δυνατότητα αυτοματοποίησης.

3.2.8 Εκχύλιση με μικροκύματα

Η εκχύλιση με μικροκύματα (microwave assisted extraction, MAE) είναι μια μέθοδος που μελετάται ευρέως, με πολλές έρευνες και αρκετές πατέντες σχετικά με αυτήν την τεχνική (Angiolillo et al., 2015). Αρχή λειτουργίας της μεθόδου είναι η εφαρμογή ακτινοβολίας

μικροκυμάτων που προκαλεί κίνηση των πολικών μορίων και περιστροφή των δίπολων, με αποτέλεσμα τη θέρμανση του διαλύτη, την καταστροφή των κυτταρικών δομών του υλικού και τη μεταφορά των βιοενεργών ουσιών από τη μήτρα του προς εκχύλιση υλικού στο διαλύτη. Με τη χρήση των μικροκυμάτων, σε σχέση με τις κλασικές μεθόδους, επιτυγχάνεται σημαντική μείωση στο χρόνο εκχύλισης και στην ποσότητα του διαλύτη. Ακόμα, μπορούν να επιτευχθούν υψηλότερες αποδόσεις, βελτιωμένη ποιότητα των εκχυλισμάτων και, λόγω των ταχύτερων χρόνων εκκίνησης και τερματισμού, οι ενεργειακές ανάγκες μπορούν να μειωθούν (Wang & Weller, 2006). Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου εξαρτάται από τον χρόνο, τη θερμοκρασία εκχύλισης και την αναλογία στερεού-υγρού (Terigar et al., 2010).



Σχήμα 11 Διάταξη εκχύλισης με μικροκύματα

Οι συσκευές MAE αποτελούνται από μια γεννήτρια μικροκυμάτων, έναν κυματοδηγό για τη διάχυση των μικροκυμάτων, μια υποδοχή για το δείγμα και έναν κυκλοφορητή για μετακίνηση των μικροκυμάτων. Υπάρχουν δύο είδη συστημάτων μικροκυμάτων. Οι φούρνοι κλειστού συστήματος και οι ανοιχτού συστήματος (open vessel). Η εκχύλιση σε ένα κλειστό σύστημα πραγματοποιείται σε ελεγχόμενη πίεση και θερμοκρασία, ενώ στο ανοιχτό σύστημα, η εκχύλιση πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση, συνήθως με την εφαρμογή κάθετου ψυκτήρα και συνθήκες αντிரροής διαλύτη (Tsiaka et al., 2017).

3.3 Εκχύλιση με υπέρηχους

3.3.1 Γενικά για τους υπέρηχους

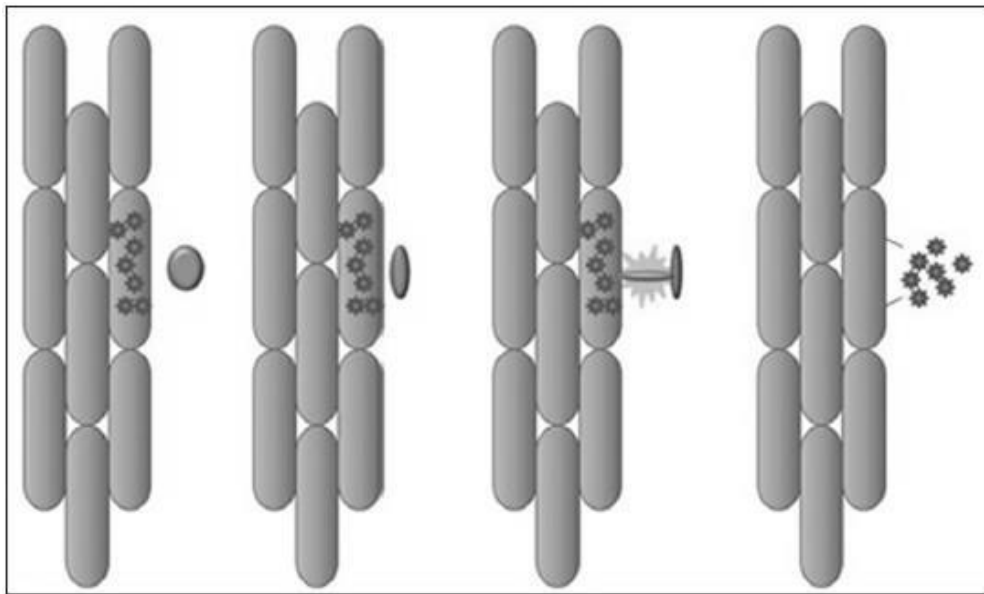
Οι υπέρηχοι είναι μηχανικά κύματα τα οποία απαιτούν ένα ελαστικό μέσο για να εξαπλωθούν. Διαδίδονται με συχνότητες μεταξύ 16 kHz και 100 MHz και δεν προκαλούν το αίσθημα ακοής στον άνθρωπο. Από αυτό το ευρύ φάσμα συχνοτήτων, τα κύματα υπέρηχων χαμηλής έντασης, μεταξύ 2 MHz και 10 MHz, χρησιμοποιούνται συνήθως για διαγνωστικούς

σκοπούς στην ιατρική, αλλά και για τον εντοπισμό ελαττωματικών δεσμών πλαστικών. Αντιθέτως, τα κύματα υπερήχων μεταξύ 20 KHz και 2MHz δημιουργούν φυσικές και χημικές μεταβολές στο υλικό. Η ένταση των υπερήχων εξαρτάται από την ισχύ, τη συχνότητα και το μήκος κύματος (Pingert et al., 2013).

Οι σημαντικές μεταβολές που εντοπίζονται σε υγρά υλικά λόγω της χρήσης υπερήχων αποδίδονται στο φαινόμενο της σπηλαιώσης, το οποίο προέρχεται από τις φυσαλίδες που δημιουργούνται και καταρρέουν, απελευθερώνοντας μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Τα μόρια του μέσου συγκρατούνται από ελκτικές δυνάμεις και, καθώς ένα κύμα υπερήχων περνά μέσα από ένα ελαστικό μέσο, επιφέρει μια διαμήκη μετατόπιση των μορίων, λειτουργώντας ως ένα έμβολο στην επιφάνεια του μέσου, με αποτέλεσμα την διαδοχή των φάσεων, συμπίεσης και αραιώσης, εντός του μέσου (McClements, 1995). Τα μόρια του μέσου αλλάζουν θέση και κατά τη διαδικασία της συμπίεσης μπορεί να συγκρουστούν με άλλα γειτονικά μόρια. Αν κατά τον κύκλο της αραιώσης ασκηθεί αρνητική πίεση ικανή να ξεπεράσει τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων, δημιουργούνται κενά τα οποία είναι οι φυσαλίδες σπηλαιώσης (Mason et al., 2005; Suslick, 1989).

Οι φυσαλίδες σπηλαιώσης μεγαλώνουν κατά τη φάση της αραιώσης προσλαμβάνοντας αέρια που δεν απομακρύνονται κατά τη φάση της συμπίεσης. Όταν το μέγεθος των φυσαλίδων φτάσει στο κρίσιμο σημείο, καταρρέουν κατά τη διάρκεια ενός κύκλου συμπίεσης, απελευθερώνοντας μεγάλες ποσότητες ενέργειας (Mason et al., 2005; Suslick et al., 1999; Flint & Suslick, 1991). Σε λουτρό υπερήχων, σε θερμοκρασία δωματίου, η θερμοκρασία τη στιγμή της κατάρρευσης φθάνει μέχρι και τα 5000 K, ενώ η πίεση φθάνει τις 2000 atm (Flint & Suslick, 1991; McNamara et al., 1999; Suslick et al., 2011). Οι φυσαλίδες αυτές έχουν δύο μορφές, την ευσταθή και την παροδική. Στην ευσταθή μορφή διαρκούν για αρκετούς ακουστικούς κύκλους και το μέγεθός τους μεταβάλλεται γύρω από ένα μέγεθος ισορροπίας, ενώ στην παροδική μορφή διαρκούν για ένα ή λίγους κύκλους, διπλασιάζουν το μέγεθός τους και τέλος καταρρέουν σε μικρότερες φυσαλίδες (Lorimer & Mason, 1987)

Όταν οι φυσαλίδες σπηλαιώσης καταρρεύσουν στην επιφάνεια ενός στερεού, δημιουργούνται μικροπίδακες, λόγω της υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας που απελευθερώνουν, με κατεύθυνση την επιφάνεια του στερεού (Vinatoru, 2001). Οι μικροπίδακες που δημιουργούνται αξιοποιούνται από τη βιομηχανία τροφίμων για την αποτελεσματική εκχύλιση φυτικών συστατικών. Λόγω της μεγάλης ποσότητας ενέργειας που απελευθερώνεται κατά τη διαδικασία αυτή, καταστρέφονται τα κυτταρικά τοιχώματα της μήτρας του ιστού, με αποτέλεσμα τα συστατικά του να καταλήγουν στο μέσο (Pingret et al., 2011).



Σχήμα 12 Κατάρρευση φυσαλίδας σπηλαιώσης και απελευθέρωση συστατικών του φυτικού ιστού

3.3.2 Χρήση υπέρηχων στη βιομηχανία τροφίμων

Αν και οι υπέρηχοι βρίσκουν πολλά χρόνια χρήση στους χώρους της έρευνας, της διάγνωσης και ανάλυσης ποιότητας, μόλις τα τελευταία χρόνια, λόγω της μεγάλης τεχνολογικής ανάπτυξης, άρχισαν να χρησιμοποιούνται σε διάφορες κατεργασίες στη βιομηχανία τροφίμων. Κάποιες από αυτές είναι:

- Καθαρισμός επιφανειών: Οι υπέρηχοι χρησιμοποιούνται συνεργατικά με χημικά καθαριστικά, μειώνοντας την αναγκαία ποσότητα, αλλά και την επαφή των εργατών με τα χημικά καθαριστικά, καθώς και τον χρόνο που απαιτείται για τον καθαρισμό. Επιπλέον καθιστούν τον καθαρισμό πιο αποτελεσματικό, ακόμα και σε σύνθετες επιφάνειες, μπορούν να αυτοματοποιηθούν σχετικά εύκολα και μειώνουν τις ανάγκες σε ενέργεια, εργασία και χώρο (Mason, 2003).
- Μέτρηση πάχους υλικών: Οι υπέρηχοι μπορούν να μετρήσουν με μεγάλη ακρίβεια το πάχος διαφόρων υλικών, όπως σωλήνων, λίπους η άπαχου ιστού στο κρέας, κελύφη αυγών, στρώσεις σοκολάτας κ.α. (Javanaud, 1988; Povey & McClements, 1988).
- Ομογενοποίηση-Γαλακτωματοποίηση: Οι υπέρηχοι υψηλής έντασης χρησιμοποιούνται για τη γαλακτωματοποίηση και ομογενοποίηση διαφόρων προϊόντων, όπως χυμοί φρούτων, μαγιονέζα και ketchup (Wu et al., 2000). Τα γαλακτώματα που παράγονται με αυτήν τη μέθοδο είναι ιδιαίτερα σταθερά και συνήθως απαιτείται λίγη ή και καθόλου επιφανειοδραστική ουσία (Patist & Bates, 2007).
- Κατάψυξη: Οι υπέρηχοι υψηλής έντασης χρησιμοποιούνται κατά την κατάψυξη προϊόντων, όπως κρέατα, λαχανικά και φρούτα, καθώς επηρεάζουν τη δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης, ελέγχουν το ρυθμό αύξησης του μεγέθους και διασφαλίζουν τη δημιουργία μικρών ισομεγεθών κρυστάλλων. Έτσι, με τη χρήση των υπερήχων δεν δημιουργούνται κρύσταλλοι μεγάλου μεγέθους, οι οποίοι μπορεί να καταστρέψουν την

κυτταρική δομή των προϊόντων, με αποτέλεσμα να διατηρούνται ακέραια τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους (Patist & Bates, 2007).

- Διαχωρισμός-Φιλτράρισμα: Η εφαρμογή των υπερήχων κατά το φιλτράρισμα αντιμετωπίζει αποτελεσματικά το σημαντικότερο πρόβλημα της διεργασίας αυτής, την εναπόθεση στερεών υλικών στην επιφάνεια της μεμβράνης. Οι υπέρηχοι διατηρούν τα στερεά σε αιώρηση στο σύστημα, αφήνοντας ελεύθερη την επιφάνεια του φίλτρου για να διέλθει το ρευστό. Προκαλεί επίσης δόνηση της μεμβράνης, δημιουργώντας μια επιφάνεια χωρίς τριβή, επιτρέποντας στο υγρό ή και στα μικρότερα σωματίδια να διέλθουν ευκολότερα (Telsonic, 2007). Ακόμα, οι υπέρηχοι μπορούν να αυξήσουν τη διάρκεια λειτουργίας των φίλτρων, εμποδίζοντας τη δημιουργία θρόμβων και συνεχών εναποθέσεων του πλακούντα πάνω στη μεμβράνη τους (Grossner et al., 2005).
- Αδρανοποίηση ενζύμων και μικροοργανισμών: Με την εφαρμογή υπερήχων υψηλής έντασης, επιτυγχάνεται η αναστολή της καταλυτικής δραστηριότητας διαφόρων ενζύμων και η αποστείρωση κάποιων προϊόντων, χωρίς την ανάγκη πολύ υψηλής θερμοκρασίας ή και μεγάλης διάρκειας θερμικής κατεργασίας. Κατά συνέπεια, τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και τα θρεπτικά συστατικά του προϊόντος επηρεάζονται λιγότερο από ότι με τις κλασικές μεθόδους (Ünver, 2016). Η δράση των υπερήχων αποδίδεται στην ενδοκυτταρική σπηλαιώση και την καταστροφή των κυτταρικών τοιχωμάτων, λόγω της μηχανικής επίδρασης της σπηλαιώσης (Hughes & Nyborg, 1962).
- Αφυδάτωση: Οι υπέρηχοι δημιουργούν μικροσκοπικούς διόδους, από όπου ο ατμός που δημιουργείται κατά τη θέρμανση του προϊόντος μεταφέρεται προς την επιφάνεια και απομακρύνεται. Έτσι, η θερμοκρασία και η διάρκεια της διεργασίας μπορούν να είναι μικρότερες από ότι στις συνήθεις μεθόδους αφυδάτωσης (Ünver, 2016).
- Επίδραση στις ιδιότητες του κρέατος: Η χρήση υπερήχων υψηλής έντασης στο κρέας συντελεί στη βελτίωση κάποιων ιδιοτήτων του, όπως την ικανότητα συγκράτησης νερού, τη συνεκτικότητα και τη σκληρότητα (McClements, 1995). Αυτή η τεχνική έχει εφαρμοσθεί σε κρέας κοτόπουλου και βοδινού (Pohlman et al., 1997, Pagan, et al., 1999).
- Αντιαφριστική δράση: Οι υπέρηχοι υψηλής έντασης που μεταφέρονται από αέρος έχουν αρκετή ενέργεια ώστε να διαλύσουν τον αφρό που δημιουργείται συνήθως κατά τη διαδικασία παραγωγής ανθρακούχων ποτών (Patist & Bates, 2007).
- Ψήσιμο: Η επίδραση των υπερήχων κατά το ψήσιμο διάφορων τροφίμων οδηγεί σε πιο ομοιόμορφο μαγείρεμα, λόγω της βελτίωσης στην μεταφορά θερμότητας (Hausgerate, 1978). Ακόμα μία μέθοδος υπερήχων σε σχέση με μια συμβατική κατά το ψήσιμο βοδινού κρέατος παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως ταχύτερο ψήσιμο, υψηλότερη συγκράτηση υγρασίας στο κρέας και εξοικονόμηση ενέργειας.
- Έλεγχος σχηματισμού κρέμας και καθίζησης: Η υπερηχητική ταχύτητα σε συνδυασμό με το συντελεστή εξασθένησης είναι συνάρτηση του ύψους του δείγματος και του χρόνου. Με την χρήση κατάλληλων μαθηματικών μοντέλων μετατρέπονται οι παράμετροι αυτοί στις φυσικές ιδιότητες που εξετάζονται. Οι υπέρηχοι χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της αστάθειας των γαλακτωμάτων σε γαλακτοκομικά προϊόντα, χυμούς φρούτων, κρεμών για σαλάτα και μαγιονέζα (Howe et al., 1986; McClements, 1995).

- Εκχύλιση: Η εκχύλιση οργανικών ενώσεων από φυτά ή σπόρους έχει βασιστεί στο σωστό συνδυασμό διαλύτη, θερμότητας και ανάδευσης. Αυτό μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με τη χρήση υπερήχων υψηλής ισχύος, καθώς η ενέργεια που παράγεται από την κατάρρευση των φυσαλίδων σπηλαίωσης παρέχει μεγαλύτερη διείσδυση του διαλύτη στο κυτταρικό υλικό και βελτιώνει τη μεταφορά μάζας (Knorr, 2003; Zhang et al., 2003; Vinatoru, 2001; Li et al., 2004; Liu et al., 2014).

3.3.3 Χρήση υπερήχων για την εκχύλιση συστατικών από τρόφιμα

Η εκχύλιση με υπερήχους χρησιμοποιείται για την παραλαβή διαφόρων συστατικών από τρόφιμα. Λιπίδια, φυτοχημικά, αρωματικές, χρωστικές ουσίες και έλαια με φαρμακευτικές ιδιότητες εκχυλίζονται από φρούτα, λαχανικά, σπόρους, βότανα και μπαχαρικά. Με την εφαρμογή των υπερήχων για την εκχύλιση διαφόρων ουσιών, μπορεί να επιτευχθεί μείωση του χρόνου εκχύλισης, μείωση στην ποσότητα του διαλύτη, μικρότερη κατανάλωση ενέργειας, καθώς και βελτίωση στην απόδοση της διαδικασίας. Οι Pan et al. (2012) κατά την έρευνά τους για την εκχύλιση αντιοξειδωτικών από φλοιό ροδιού, διαπίστωσαν βελτιωμένη απόδοση ως και 24% με τη χρήση υπερήχων έναντι των κλασικών μεθόδων εκχύλισης. Ακόμα, ο χρόνος της διαδικασίας μειώθηκε μέχρι και 90%. Ο Vinatoru (2001), σε έρευνά του για την εκχύλιση βιοενεργών ουσιών από μάραθο και λυκίσκο, διαπίστωσε αντίστοιχα αποτελέσματα και πιο συγκεκριμένα με την μέθοδο των υπερήχων η απόδοση βελτιώθηκε έως και 34%.

Επίσης, η χρήση των υπερήχων έχει αποδειχθεί ως μια ελπιδοφόρα μέθοδος για την εξαγωγή καροτενοειδών από παραπροϊόντα τομάτας, βελτιώνοντας σημαντικά την απόδοση (143%) σε σύγκριση με συμβατικές μεθόδους χωρίς να προκαλεί υποβάθμιση των καροτενοειδών (Luengo et al., 2014). Αντίστοιχα μεγάλη βελτίωση στην απόδοση (13-100%) έχει διαπιστωθεί κατά την εκχύλιση φυσικών χρωστικών από διάφορους φυτικούς ιστούς (Sivakumar et al., 2011). Οι Albu et al. (2004) ερεύνησαν την επίδραση διαφόρων εκχυλιστικών μέσων και των υπερήχων στην εκχύλιση καρνοσικού οξέος από δενδρολίβανο. Η απόδοση της αιθανόλης κατά τη συμβατική εκχύλιση ήταν σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τη χρήση οξικού αιθυλεστέρα και βουτανόνης, όμως με τη χρήση των υπερήχων η αιθανόλη πλησίασε σε απόδοση τον οξικό αιθυλεστέρα και την βουτανόνη. Συνεπώς, η εφαρμογή των υπερήχων μπορεί να μειώσει την επίδραση του διαλύτη και να καταστήσει δυνατή την χρήση εναλλακτικών ασφαλέστερων, φιλικότερων προς το περιβάλλον και πιο οικονομικών εκχυλιστικών μέσων.

Πίνακας 7 Εφαρμογές υπερήχων στην εκχύλιση τροφίμων (Pingret et al., 2013)

Υλικό	Ουσία
Myrciaria cauliflora (Jabuticaba)	Αντιοξειδωτικά
Φλοιός εσπεριδοειδών	Φλαβονοειδή/ All-trans-β-καροτένιο
Φλοιός ροδιού	Αντιοξειδωτικά
Φλοιός πορτοκαλιού	Πολυφαινόλες
Φλοιός ακακίας, άνθη Marigold, φλοιός ροδιού, άνθη Celosia	Χρωστικές
Καρπός κόκκινου βατόμουρου	Ανθοκυανίνες
Φύλλα λάχανου και μαρουλιού	Ca,Mg,Mn,Zn
Τομάτα	Λυκοπένιο
Πιπεριά	Καψαϊκιοειδή
Σπόρος κύμινου	Καρβόνη και λιμονένιο
Δενδρολίβανο	Αντιοξειδωτικά
Δυόσμο	Γευστικές ενώσεις
Κρασιά και Brandies	Πτητικές ενώσεις
Πίτουρο αμύγδαλου, βερίκοκου και ρυζιού	Έλαια
Σπόροι ηλιάνθου, κράμβης και σόγιας	Έλαια
Αμύγδαλο, σόγια, λιναρόσπορος	Έλαια

Για την εφαρμογή των υπερήχων στην εκχύλιση συστατικών από ζωικά προϊόντα, ο αριθμός των δημοσιεύσεων είναι περιορισμένος. Έχει ερευνηθεί η εκχύλιση χιτίνης από κέλυφος γαρίδας, με τα αποτελέσματα να δείχνουν ότι η απόδοση μειώθηκε με την μέθοδο υπερήχων (Kjartansson et al., 2006). Αντίθετα, η έρευνα των Xiaohua et al. (2006), για την εκχύλιση λουτεΐνης από κρόκο αυγού με την χρήση υπερήχων, ανέφερε αύξηση της αποτελεσματικότητας σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους.

Τέλος, η εκχύλιση με υπερήχους μπορεί να συνδυασθεί με άλλες μεθόδους όπως είναι η εκχύλιση με μικροκύματα, η εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό και η εκχύλιση με εφαρμογή πίεσης. Συγκεκριμένα, η συνδυαστική εκχύλιση υπερήχων και μικροκυμάτων είναι μια από τις πιο ελπιδοφόρες τεχνικές για γρήγορες και αποδοτικές εκχυλίσεις. Η μέθοδος αυτή έχει υιοθετηθεί επιτυχώς από τους Cravotto et al. (2010) ως συμπληρωματική τεχνική στην εκχύλιση ελαίων από φυτικές πηγές, όπως η σόγια και τα καλλιεργούμενα φύκια. Οι Cai et al. (2003) διαπίστωσαν ότι η βέλτιστη εκχύλιση ανθοκυανών από φράουλες επιτεύχθηκε όταν χρησιμοποιήθηκαν αρχικά μικροκύματα 624 W για 60 sec και έπειτα υπέρηχοι για 40 sec.

Πίνακας 8 Κατάλογος μελετών εκχύλισης με την χρήση υπερήχων για διάφορα συστατικά τροφίμων και οι αποδόσεις τους (Vikhu, 2008)

Προϊόν	Διαλύτης	Απόδοση	Αναφορά
Έλαια αμυγδάλου	Υπερκρίσιμο CO ₂	30% αύξηση στην απόδοση ή μείωση του χρόνου εκχύλισης	Riera et al. (2004)
Πιπερόριζα	Υπερκρίσιμο CO ₂	30% αύξηση στην απόδοση ή μείωση του χρόνου εκχύλισης	Balachandran et al. (2006)
Εκχυλίσματα βοτάνων (μάραθος, λυκίσκος, κατιφέ, μέντα)	Νερό και Αιθανόλη	Έως και 34% αύξηση στην απόδοση σε σχέση με απλή ανάδευση	Vinatoru (2001)
Ισοφλαβόνες σόγιας	Νερό και διαλύτης	Αύξηση έως και 15% στην απόδοση της εκχύλισης	Rostagno et al., (2003)
Ρουτίνη από <i>Styrrholobium japonicum</i>	Νερό και Μεθανόλη	Αύξηση έως και 20% σε 30 λεπτά	Paniwyrk et al., (2001)
Καρνοσικό οξύ από δεντρολίβανο	Βουτανόνη και οξικός αιθυλεστέρας	Μείωση του χρόνου εκχύλισης	Albu et al., (2004)
Σαπωνίνες Ginseng	Νερό, μεθανόλη και n-βουτανόλη	Τριπλάσια αύξηση του ρυθμού εκχύλισης	Wu et al., (2001)

3.3.4 Παράμετροι που επηρεάζουν την εκχύλιση με υπέρηχους

Η μελέτη των παραμέτρων που επηρεάζουν την εκχύλιση με υπέρηχους έχει μεγάλη σημασία ώστε να επιτευχθεί υψηλή αποτελεσματικότητα της διεργασίας, το οποίο συχνά οδηγεί και στην επίτευξη της μεγαλύτερης απόδοσης της εκχύλισης. Αν και η υψηλή απόδοση είναι σημαντικός στόχος μιας διαδικασίας εκχύλισης, παρόλα αυτά δεν είναι ο μοναδικός, αφού εξίσου σημαντικοί στόχοι είναι και η μικρότερη δυνατή κατανάλωση μη ανανεώσιμων πόρων καθώς και η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας.

Αρχικά, ιδιαίτερα σημαντική είναι η επιλογή της κατάλληλης διάταξης με βάση τις απαιτήσεις κάθε εφαρμογής. Με τους άμεσους υπέρηχους, το δείγμα έρχεται σε άμεση επαφή με την κεφαλή υπερήχων με αποτέλεσμα την πιο αποδοτική σπηλαιώση, όμως μπορεί τα θερμοευαίσθητα υλικά και οι ουσίες που εκχυλίζονται να επηρεαστούν αρνητικά. Με τους έμμεσους υπέρηχους, όπου χρησιμοποιείται λουτρό υπερήχων το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ταυτόχρονα από αρκετά δείγματα, εκχυλίζονται μικρότερες ποσότητες φυτικού υλικού σε σύγκριση με τους άμεσους (Jerman et al., 2010 ; Weggler et al., 2020).

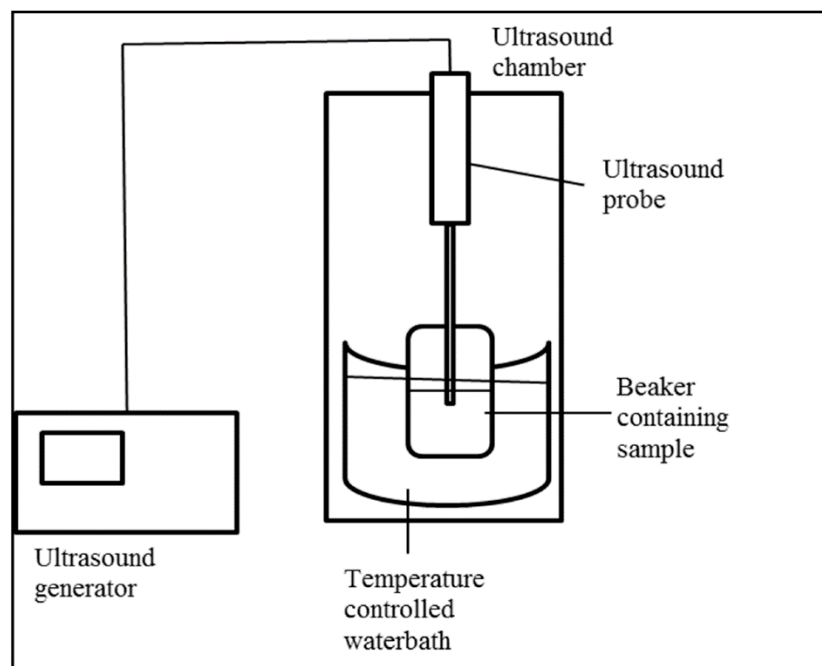
Ακόμα, δεδομένου ότι τα υπερηχητικά κύματα ανακλώνται όταν προσπίπτουν σε μια στερεή επιφάνεια, η επιλογή του κατάλληλου σκεύους, στην περίπτωση της εκχύλισης με λουτρό υπερήχων, είναι σημαντική. Προτιμότερα είναι τα σκεύη με επίπεδο πάτο και μικρό πάχος, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι ανακλάσεις και η εξασθένηση των υπερηχητικών κυμάτων (Lorimer & Mason, 1987; Santos et al., 2009).

Η επιλογή του διαλύτη είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη απόδοση της εκχύλισης. Εκτός όμως από την διαλυτότητα της εκχυλιζόμενης ουσίας στον διαλύτη, η αποτελεσματικότητα της εκχύλισης με υπέρηχους εξαρτάται και από την ικανότητα του διαλύτη να απορροφά και να μεταδίδει την ενέργεια που παράγεται από την συσκευή των υπερήχων (Barbero et al., 2008). Η επιλογή του διαλύτη στην εκχύλιση με υπέρηχους εξαρτάται από τις φυσικές του παραμέτρους, όπως το ιξώδες, η επιφανειακή τάση και η τάση ατμών, καθώς αυτές επηρεάζουν το φαινόμενο της σπηλαιώσης (Mason & Lorimer, 2002). Όπως έχει προαναφερθεί, για την εκκίνηση της σπηλαιώσης απαιτείται αρνητική πίεση, κατά τον κύκλο της αραίωσης, ικανή να ξεπεράσει τις συνεκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων. Με μια αύξηση στο ιξώδες ή στην επιφανειακή τάση, οι μοριακές αλληλεπιδράσεις γίνονται ισχυρότερες και έτσι το κατώφλι εκκίνησης της σπηλαιώσης αυξάνεται (Santos et al., 2009). Επίσης, σε διαλύτες με χαμηλή τάση ατμών η κατάρρευση της φυσαλίδας σπηλαιώσης είναι πιο έντονη από ότι σε διαλύτες με υψηλή (Flannigan & Suslick, 2010). Η απόδοση της εκχύλισης με την χρήση υπερήχων επηρεάζεται και από την αναλογία διαλύτη/υποστρώματος. Αναφέρεται ότι υψηλότερες αναλογίες αυξάνουν την απόδοση καθώς μεγαλύτεροι όγκοι διαλύτη ευνοούν την σπηλαιώση και επιταχύνουν το ρυθμό μεταφοράς μάζας, λόγω της διαφοράς συγκέντρωσης που αναπτύσσεται μεταξύ του υγρού και του υποστρώματος (Saini & Keum, 2018). Τέλος, η πολικότητα του διαλύτη είναι ένα ακόμα σημαντικό χαρακτηριστικό που μπορεί να επηρεάσει την απόδοση της εκχύλισης όπως και το ποια συστατικά παραλαμβάνονται.

Τα φυσικά χαρακτηριστικά των υπερήχων, η ισχύς και η συχνότητα, έχουν σημαντικό αντίκτυπο στην απόδοση της εκχύλισης. Μελέτες έχουν δείξει ότι υπέρηχοι μεγάλης ισχύος προκαλούν σημαντικές μεταβολές στα υλικά λόγω των μεγάλων διατμητικών δυνάμεων που δημιουργούν, όμως στην βιομηχανία η ισχύς προσαρμόζεται ώστε να χρησιμοποιείται η ελάχιστη ενεργεία για την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων (Bermúdez-Aguirre et al., 2011). Γενικά, η υψηλότερη απόδοση στην εκχύλιση με υπέρηχους επιτυγχάνεται με την αύξηση της ισχύος, τη μείωση της υγρασίας του υλικού και τη βελτιστοποίηση της θερμοκρασίας. Καθώς, οι μεταβολές στο δείγμα αυξάνονται άμεσα με την ισχύ των υπερήχων (προκαλώντας μεγαλύτερες διατμητικές τάσεις), η παράμετρος αυτή βελτιστοποιείται ως προς την ελάχιστη ισχύ που απαιτείται για την επίτευξη των καλύτερων αποτελεσμάτων. Επίσης, η συχνότητα των υπερήχων επηρεάζει τη δημιουργία και κατάρρευση των φυσαλίδων σπηλαιώσης. Καθώς αυξάνεται η συχνότητα των υπερήχων, η παραγωγή και η ένταση της σπηλαιώσης μειώνονται, γιατί η διάρκεια της φάσης αραίωσης, κατά την οποία αναπτύσσονται οι φυσαλίδες σπηλαιώσης, είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη συχνότητα των υπερήχων (Mason & Lorimer, 2002). Σε χαμηλές συχνότητες, οι φυσαλίδες

σπηλαίωσης είναι λιγότερες αλλά με μεγάλη διάμετρο. Ακόμα, η επίδραση της συχνότητας μπορεί να συνδεθεί όχι μόνο με το μέγεθος των φυσαλίδων σπηλαίωσης, αλλά και με την αντίσταση στην μεταφορά μάζας. Οι πιο συνήθεις χρησιμοποιούμενες συχνότητες στην εκχύλιση με υπερήχους είναι μεταξύ 20 και 100 kHz (Chemat et al., 2016).

Άλλες παράμετροι που επηρεάζουν την εκχύλιση με υπέρηχους είναι η θερμοκρασία, η διάρκεια της κατεργασίας και η φυσική κατάσταση του υλικού. Η θερμοκρασία επηρεάζει έντονα τις ιδιότητες του διαλύτη, καθώς, αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση τόσο του ιξώδους όσο και της επιφανειακής τάσης και προκαλεί αύξηση της τάσης ατμών. Αυτή η αύξηση της πίεσης ατμών προκαλεί την είσοδο περισσότερων ατμών του διαλύτη στις κοιλότητες των φυσαλίδων σπηλαίωσης, με αποτέλεσμα να καταρρέουν λιγότερο βίαια και κατά συνέπεια η επίδραση των υπερήχων να είναι μειωμένη (Santos et al., 2009). Γενικά στις διεργασίες εκχύλισης, η αύξηση στη θερμοκρασία οδηγεί και σε βελτίωση στην απόδοση της διαδικασίας (Palma et al., 2013). Η εκχύλιση με υπέρηχους μπορεί να πραγματοποιηθεί αποτελεσματικά σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι στις συμβατικές μεθόδους και πιο συγκεκριμένα σε ένα εύρος μεταξύ 20 και 70 °C (Shirsath et al., 2012). Η χρήση χαμηλότερων θερμοκρασιών είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος για την εκχύλιση θερμοευαίσθητων συστατικών, για αυτό το λόγο και χρησιμοποιούνται μέθοδοι ελέγχου και διατήρησης της θερμοκρασίας στα επιθυμητά επίπεδα.



Σχήμα 13 Διάταξη εκχύλισης με την χρήση υπερήχων

Μια ακόμα σημαντική παράμετρος που επηρεάζει την απόδοση της εκχύλισης είναι, όπως αναφέρθηκε, ο χρόνος κατεργασίας. Ο χρόνος που απαιτείται εξαρτάται από το είδος του υλικού, την αντίσταση στη μεταφορά μάζας, τη δομή του κυτταρικού τοιχώματος και τη θερμοκρασία που πραγματοποιείται η εκχύλιση. Ο απαιτούμενος χρόνος στην εκχύλιση με υπέρηχους είναι σημαντικά μικρότερος από τις συμβατικές μεθόδους και κυμαίνεται

συνήθως από 120 s έως 1 h. Μελέτες έχουν δείξει ότι η παραλαβή συστατικών είτε παραμένει σταθερή είτε μειώνεται όταν εφαρμόζονται υπέρηχοι για μεγάλο χρονικό διάστημα (Palma & Barroso, 2002). Τέλος, ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος είναι η φυσική κατάσταση του υλικού. Ανάλογα με το στόχο της εκχύλισης με υπέρηχους και των επιθυμητών ουσιών προς εκχύλιση, το φυτικό υλικό χρησιμοποιείται είτε φρέσκο είτε αποξηραμένο. Η προεπεξεργασία του υλικού μπορεί να επηρεάσει την αποδοτικότητα της εκχύλισης (Vinatoru, 2001). Έχει αποδειχθεί ότι η εκχύλιση αντιοξειδωτικών με υπέρηχους από το φυτό *Rosmarinus officinalis* είναι πιο αποδοτική όταν τα φύλλα είναι αποξηραμένα (Albu et al., 2004).

3.4 Εκχύλιση φαινολικών συστατικών από τρόφιμα

Μεγάλος αριθμός ερευνών έχει πραγματοποιηθεί για την παραλαβή και αξιοποίηση των φαινολικών συστατικών από διάφορες φυτικές πρώτες ύλες και παραπροϊόντα της βιομηχανίας τροφίμων. Έχουν μελετηθεί και αξιολογηθεί πληθώρα μεθόδων εκχύλισης και παραλλαγές τους, ενώ τα τελευταία χρόνια η έρευνα εστιάζεται κυρίως σε πιο “πράσινες” μεθόδους. Η χρήση καθαρότερων διαλυτών και σε μικρότερη ποσότητα, όπως και η εφαρμογή χαμηλών θερμοκρασιών εκχύλισης και η μείωση της κατανάλωσης ενέργειας, βρίσκονται στο επίκεντρο της μελέτης και έρευνας. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποια παραδείγματα ερευνών.

Οι Deng et al. (2017) μελέτησαν τη βελτιστοποίηση των παραμέτρων της θερμοκρασίας, του χρόνου κατεργασίας και της αναλογίας υγρού/στερεού στην εκχύλιση με υπέρηχους φαινολικών συστατικών από φρέσκες ελιές, με διαλύτη μεθανόλη. Οι τιμές των παραμέτρων που εφαρμοστήκαν ήταν για την θερμοκρασία από 30 έως 70 °C, για τον χρόνο κατεργασίας από 10 έως 50 min και για την αναλογία υγρού/στερεού από 10 έως 50 mL/g. Οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης που κατέληξαν ήταν θερμοκρασία 47 °C, αναλογία υγρού/στερεού 22 mL/g και διάρκεια εκχύλισης 30 min, παραλαμβάνοντας 7.01 mg/g ολικών φαινολικών. Συνολικά, στο εκχύλισμα βρέθηκαν 14 φαινολικές ενώσεις. Η ολεουροπεΐνη, η υδροξυτυροσόλη και η ρουτίνη αποτέλεσαν τις ενώσεις με την υψηλότερη συγκέντρωση. Οι Dranca και Oroian (2016) στη μελέτη τους για την εκχύλιση φαινολικών συστατικών από φλοιό μελιτζάνας με την χρήση υπερήχων, βελτιστοποίησαν την απόδοση της κατεργασίας μεταβάλλοντας τους διαλύτες που χρησιμοποίησαν (μεθανόλη, 2-προπανόλη) με συγκεντρώσεις 50% (v/v), 70% (v/v) και 90% (v/v) σε νερό, τη συχνότητα των υπερήχων 12.5, 25 και 37.5 kHz, τη θερμοκρασία σε τρία επίπεδα 50,60 και 70 °C και τη διάρκεια της εκχύλισης από 15 min σε 30 min και 45 min. Με βάση τα αποτελέσματα, κατέληξαν ότι οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης ήταν θερμοκρασία 69,4 °C, χρόνος εκχύλισης 57,5 min, συχνότητα υπερήχων 33,88 kHz και διαλύτη μεθανόλη 76,6% (v/v). Η μέγιστη απόδοση ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα ήταν 29,63 g GAE/100 g.

Σε άλλη έρευνα, μωβ και μαύρο ρύζι Ινδίας εκχυλίστηκαν σε λουτρό υπερήχων με συχνότητα 35 kHz και εξετάστηκε η επίδραση που έχουν στην απόδοση ολικών φαινολικών

και μονομερών ανθοκυανίνης στο εκχύλισμα η θερμοκρασία, το pH, η συγκέντρωση του διαλύτη (αιθανόλη) και η διάρκεια της κατεργασίας. Επιπλέον τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα απλής εκχύλισης. Οι τιμές των παραμέτρων που εφαρμόστηκαν για την εκχύλιση με την χρήση υπερήχων ήταν για την θερμοκρασία 30, 37.5, 45, 52.5 και 60 °C, για το pH το οποίο ρυθμιζόταν με HCl, ήταν 2, 2.5, 3, 3.5 και 4, η συγκέντρωση της αιθανόλης σε νερό ήταν 20, 30, 40, 50 και 60% και για τον χρόνο κατεργασίας ήταν 10, 22.5, 35, 37.5 και 60 min. Η συνθήκες που εφαρμόστηκαν κατά την απλή εκχύλιση ήταν, στην περίπτωση του μωβ ρυζιού θερμοκρασία 31.7 °C, συγκέντρωση αιθανόλης 31.17%, pH 2.39 και διάρκεια κατεργασίας 15.77 min και στην περίπτωση του μαύρου ρυζιού οι συνθήκες που εφαρμόστηκαν ήταν θερμοκρασία 35.97 °C, συγκέντρωση αιθανόλης 23.73%, pH 2.52 και διάρκεια κατεργασίας 22.84 min. Οι βέλτιστες συνθήκες των παραμέτρων της εκχύλισης μαύρου ρυζιού με την χρήση υπερήχων, μετά από στατιστική ανάλυση, βρέθηκε ότι είναι θερμοκρασία 35,97 °C, pH 2,52, συγκέντρωση αιθανόλης 23,78% και διάρκεια εκχύλισης 22,89 min. Υπό αυτές τις συνθήκες παρελήφθησαν ολικά φαινολικά 1978,67 mg GAE/100 g και μονομερή ανθοκυανίνης 31,95 mg C3G/L. Στην περίπτωση του μωβ ρυζιού, οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων βρέθηκε ότι είναι θερμοκρασία 31,7 °C, pH 2,39, συγκέντρωση αιθανόλης 31,17% και διάρκεια κατεργασίας 15,77 min, με την εφαρμογή αυτών των συνθηκών παρελήφθησαν ολικά φαινολικά 2232,87 mg GAE/100 g και μονομερή ανθοκυανίνης 34,86 mg C3G/L. Στη συγκριτική ανάλυση της εκχύλισης με υπερήχους και της απλής εκχύλισης, η πρώτη υπερείχε σημαντικά της δεύτερης. Στην απλή εκχύλιση, τα αποτελέσματα για το μαύρο ρύζι ήταν ολικά φαινολικά 753,89 mg GAE/100 g και μονομερή ανθοκυανίνης 18,75 mg C3G/L, ενώ για το μωβ ρύζι ήταν ολικά φαινολικά 778,98 mg GAE/100 g και μονομερή ανθοκυανίνης 21,82 mg C3G/L (Das et al., 2017).

Στη μελέτη των Rodrigues et al. (2008), αξιολογήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας (30, 45 και 60 °C), της αναλογίας υγρού/στερεού (20, 35 και 50 ml/g), του pH (4.5, 5.5 και 6.5) και του χρόνου κατεργασίας (20, 40 και 60 min) στην εκχύλιση με υπέρηχους από φλοιό καρύδας με χρήση διαλύτη αιθανόλης:νερού 50% (v/v) και ένταση υπερήχων 4870 W/m². Κατά τις βέλτιστες συνθήκες λειτουργίας, δηλαδή 30 °C, αναλογία υγρού/στερεού 50 ml/g, pH προσαρμοσμένο με HCl στο 6,5 και διάρκεια εκχύλισης 15 min, εκχυλίστηκαν ολικά φαινολικά 22,44 mg/g φλοιού καρύδας.

Στη μελέτη των Zheng et al. (2011) εκχυλίστηκαν με την μέθοδο των υπερήχων φαινολικά συστατικά από φλοιούς ροδιού. Ως εκφυλιστικό μέσο χρησιμοποιήθηκε το νερό και οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η αναλογία υγρού/στερεού (10/1, 25/1 και 40/1 ml/g), η ισχύς των μικροκυμάτων (20,60 και 100%) και ο χρόνος εκχύλισης (10, 25 και 60 sec). Οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης, μετά από στατιστική ανάλυση, βρέθηκε ότι είναι αναλογία υγρού/στερεού 20/1 ml/g, ισχύς μικροκυμάτων 600 W και χρόνος κατεργασίας 60 sec. Με την εφαρμογή των βέλτιστων συνθηκών παρελήφθησαν στο εκχύλισμα ολικά φαινολικά 210,36 GAE/g ξηρών φλοιών ροδιού. Σε άλλη μελέτη για την παραλαβή φαινολικών συστατικών από φλοιούς ροδιού με την μέθοδο των μικροκυμάτων, εξετάστηκε η σχέση της ισχύς ακτινοβολίας μικροκυμάτων (100, 201, 350, 499 και 600 W), του διαλύτη εκχύλισης,

όπου χρησιμοποιήθηκαν διαλύτες το νερό, 50 και 70% EtOH με νερό και 50 και 70% MeOH με νερό και της αναλογίας διαλύτη/στερεού (10/1, 20/1, 35/1, 50/1 και 60/1 mL/g) με την απόδοση της μεθόδου. Οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων εκχύλισης βρέθηκε ότι ήταν: ισχύς ακτινοβολίας μικροκυμάτων 499 W , διαλύτης εκχύλισης 70% v/v EtOH, αναλογία διαλύτη/στερεού 50/1 mL/g σε χρόνο εκχύλισης 4 min. Η μέγιστη απόδοση έφτασε τα 18,87 g GAE/100 g ξηρού φλοιού (Παπαοικονόμου, 2016).

Οι Espinosa-Pardo et al. (2016) ερεύνησαν την εκχύλιση φαινολικών ενώσεων από παραπροϊόντα χυμοποίησης πορτοκαλιών, αποτελούμενα από αποξηραμένους φλοιούς, σπέρματα, μεμβράνες και πούλπα με υπερκρίσιμο CO₂. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ως προς την επίδραση τους στην απόδοση της εκχύλισης σε ολικά φαινολικά αλλά και την αντιοξειδωτική δράση του εκχυλίσματος, ήταν η πίεση (15,25 και 35 MPa), η θερμοκρασία (40, 50 και 60 °C), η χρησιμοποίηση συνδιαλυτών (καθαρή αιθανόλη και αιθανόλη:νερό 9:1 v/v) και η ζύμωση των παραπροϊόντων με *Paecilomyces variotii*. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι υψηλές πιέσεις βελτίωσαν την απόδοση της εκχύλισης, η οποία κυμάνθηκε από 18 έως 21,8 mg GAE/g, όμως ταυτόχρονα η αύξηση της πίεσης μείωσε την αντιοξειδωτική δράση του εκχυλίσματος. Η χρήση αιθανόλης 90% ως συνδιαλύτη ενίσχυσε την εκχύλιση των αντιοξειδωτικών ενώσεων και η ζύμωση των παραπροϊόντων χυμοποίησης πορτοκαλιού βελτίωσε την απόδοση της κατεργασίας και παρείχε εκχύλισμα με μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση.

Οι Marques et al. (2016) στην έρευνα τους μελέτησαν την επίδραση που έχουν η θερμοκρασία (40,50 και 60 °C), η χρήση συνδιαλυτών μαζί με το υπερκρίσιμο CO₂ (μεθανόλη, αιθανόλη και αναλογία αυτών), η διάρκεια της κατεργασίας (20, 40 και 60 min) και η πίεση που εφαρμόζεται κατά την εκχύλιση (100, 200 και 300 bar) στην απόδοση αλλά και στο συνολικό κόστος για την εκχύλιση φαινολικών συστατικών από σπέρματα γκουαρανά με τη μέθοδο υπερκρίσιμου ρευστού. Κατέληξαν ότι οι ιδανικότερες συνθήκες εκχύλισης είναι οι 40 °C για 40 min στα 100 bar με τη χρήση μίγματος αιθανόλης:μεθανόλης 40%.

Σε άλλη έρευνα, λυοφιλιωμένες τομάτες εκχυλίστηκαν για την παραλαβή φαινολικών συστατικών με τη μέθοδο των μικροκυμάτων. Οι παράμετροι που ερευνήθηκαν για την επίδρασή τους στην απόδοση της εκχύλισης ήταν οι εξής: η θερμοκρασία (60, 90, 120, 150, και 180 °C), η διάρκεια της κατεργασίας (0, 5, 10, 15 και 20 min), ο διαλύτης (νερό, αιθανόλη ή μίγμα αιθανόλης:νερού σε αναλογίες 25, 50 και 75 %) και η αναλογία στερεού/υγρού (5, 15, 25, 35 και 25 g/L). Οι βέλτιστες συνθήκες κατεργασίας, με στόχο την καλύτερη απόδοση αλλά και τη μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση, βρέθηκε ότι είναι η θερμοκρασία στους 180 °C, η διάρκεια εκχύλισης στα 20 min και αναλογία στερεού/υγρού 45 g/L, με την χρήση ως εκχυλιστικού μέσου το νερό (Pinela et al., 2016). Σε άλλη έρευνα, σε σκόνη ολόκληρων αποξηραμένων τοματών, οι Li et al. (2012) κατέληξαν ότι τα βέλτιστα αποτελέσματα για την αντιοξειδωτική ανάλυση FRAP επιτυγχάνονται σε θερμοκρασία 96,5 °C, διάρκεια κατεργασίας 2,06 min και διαλύτη αιθανόλη 66,2%. Για την ανάλυση ORAC, τα αποτελέσματα ήταν παραπλήσια και πιο συγκεκριμένα, θερμοκρασία 96,5 °C, διάρκεια εκχύλισης 1,66 min και διαλύτη αιθανόλη 61,1%. Η μέση τιμή των αποτελεσμάτων ήταν 646,4 mg GAE/100 g.

Τέλος, οι Xi et al. (2017) εφάρμοσαν και βελτιστοποίησαν για πρώτη φορά τη μέθοδο ηλεκτρικής εκκένωσης υψηλής τάσης για την εκχύλιση φαινολικών συστατικών από φλοιό ροδιού. Οι βέλτιστες συνθήκες αυτής της μεθόδου ήταν: ταχύτητα ροής των υλικών 12 mL/min, απόσταση ηλεκτροδίων 3,1mm (που αντιστοιχεί σε 29 kV/cm έντασης ηλεκτρικού πεδίου) και αναλογία υγρού/στερεού 35 mL/g, με διαλυτή νερό. Υπό αυτές τις συνθήκες, η πειραματική απόδοση φαινολικών ενώσεων ήταν 196,7 mg/g, τιμή μεγαλύτερη από ότι στις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης.

3.5 Εκχύλιση συστατικών από ροδάκινο

Στην έρευνα τους οι Karadimou et al.(2017) μελέτησαν την παρουσία διάφορων συστατικών στα σπέρματα ροδάκινου μεταξύ των οποίων και την συγκέντρωση των ολικών φαινολικών. Για την εκχύλιση των φαινολικών συστατικών χρησιμοποιήθηκε μίγμα μεθανόλη:νερό (4:1) και η κατεργασία με τους υπερήχους διήρκησε 3h. Τα συνολικά φαινολικά που μετρήθηκαν ήταν 4,47 mg GAE/g ξηρής πρώτης ύλης. Οι Mokrani και Madani (2016), μελέτησαν την επίδραση που έχουν ο διαλύτης(νερό και μίγματα 60% v/v με νερό ακετόνης, αιθανόλης και μεθανόλης), η συγκέντρωση της ακετόνης η οποία κρίθηκε ως ο βέλτιστος διαλύτης (20, 40, 60, 80 και 100 %), η οξύτητα του διαλύτη η οποία ρυθμίστηκε μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις της οξύτητας του HCl (0,1, 0,5, 1, 1,5 και 2 N), η διάρκεια της κατεργασίας (30, 120, 180, 270, 350 και 450 min) και η θερμοκρασία (25, 37.5, 50, 60 και 70 °C) στην εκχύλιση φαινολικών συστατικών από ροδάκινο (φλοιός και σάρκα). Οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης, που επιλέχθηκαν με συμβιβασμό μεταξύ του ρυθμού εκχύλισης των ολικών φαινολικών ενώσεων (TPC) και των αντιοξειδωτικών τους δράσεων (DPPH-RSA και FRP), ήταν 60% ακετόνη χωρίς οξίνιση για 180 λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτές οι συνθήκες επέτρεψαν απόδοση εκχύλισης 363 mg GAE/100 g για τα ολικά φαινολικά και τιμές αντιοξειδωτικής δράσης 48%.

Σε άλλη έρευνα εξετάστηκε η επίδραση των παραμέτρων στην υποκρίσιμη εκχύλιση φαινολικών συστατικών από υπολείμματα καρπών ροδάκινου μετά την αποχύμωση τους. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν η πίεση (20-60 MPa), η θερμοκρασία (40-60 °C), η συγκέντρωση της αιθανόλης ως συνδιαλύτη με CO₂ (14-20 % w/w) και η διάρκεια της εκχύλισης (10-40 min). Η βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης, μετά από στατιστική ανάλυση, βρέθηκε ότι είναι πίεση 50.6-51 MPa, θερμοκρασία 50.9-52.3 °C, συγκέντρωση αιθανόλης 20% w/w και διάρκεια εκχύλισης 40 min. Η προβλεπόμενη συγκέντρωση των ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα υπό αυτές τις συνθήκες ήταν 0.26 mg GAE/g πρώτης ύλης (Adil et al., 2007). Οι Altemimi et al. (2016) εφάρμοσαν εκχύλιση με την μέθοδο των υπερήχων για την βελτιστοποίηση της παραλαβής φαινολικών συστατικών από καρπούς ροδάκινου. Στη έρευνα τους εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας (30,40 και 50 °C), της έντασης των υπερήχων (30, 50 και 70 %) όπως και η διάρκεια της κατεργασίας (10,20 και 30 min) στην απόδοση της εκχύλισης. Οι βέλτιστες συνθήκες των παραμέτρων της εκχύλισης που ερευνήθηκαν, μετά από στατιστική ανάλυση, βρέθηκε ότι είναι για την θερμοκρασία οι 41.53 °C, για την ένταση των υπερήχων 43.99% και για την διάρκεια της κατεργασίας 27.94 min.

Με την εφαρμογή των βέλτιστων παραμέτρων τα ολικά φαινολικά στο εκχύλισμα ήταν 54 mg GAE/100g πρώτης ύλης.

Οι Redondo et al. (2018), ερεύνησαν την δυνατότητα και τα οφέλη της εφαρμογής παλμικών ηλεκτρικών πεδίων (PEF) για την προκατεργασία παραπροϊόντων ροδάκινου για την εκχύλιση βιοδραστικών συστατικών. Εξετάστηκε η επίδραση της έντασης των ηλεκτρικών πεδίων (0-5 Kv/cm), της θερμοκρασίας (15-35 °C) και του διαλύτη (νερό, μίγμα μεθανόλης:νερού) στην απόδοση της εκχύλισης. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η εφαρμογή παλμικών ηλεκτρικών πεδίων βελτιώνει την απόδοση της εκχύλισης όταν χρησιμοποιείται ως εκχύλιστικό μέσο το νερό και μίγμα μεθανόλης:νερού έως 25%, ενώ αντίθετα αποτελέσματα παρατηρούνται όταν χρησιμοποιείται μίγμα μεθανόλης:νερού με υψηλότερη συγκέντρωση μεθανόλης. Επιπλέον, παρατήρησαν ότι με την εφαρμογή ηλεκτρικών πεδίων 5 kV/cm, παραλαμβάνεται αντίστοιχη ποσότητα ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα σε θερμοκρασία 35 °C και διαλύτη νερό (40 mg GAE/100 g) με τα δείγματα τα οποία δεν είχαν προκατεργαστεί και οι συνθήκες της εκχύλισης ήταν 35 °C και 27% μεθανόλη ή 15 °C και 48% μεθανόλη. Τέλος, με διαλύτη το νερό, η χρήση παλμικών ηλεκτρικών πεδίων επιτρέπει την μείωση της θερμοκρασίας εκχύλισης από 35 σε 15 °C χωρίς να παρατηρείται μείωση στην απόδοση της εκχύλισης.

ΣΚΟΠΟΣ

Αντικείμενο αυτής της εργασίας ήταν η εξέταση της απόδοσης της εκχύλισης φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου και η αξιολόγηση της ως μία μέθοδο εύκολη στην εφαρμογή, οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον για την αξιοποίηση των σπερμάτων από βιομηχανίες τροφίμων. Εφαρμόστηκαν δύο μέθοδοι εκχύλισης, η εκχύλιση με την χρήση υπερήχων και η απλή εκχύλιση με ανάδευση ενώ εξετάστηκε η επίδραση διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση φαινολικών συστατικών στο εκχύλισμα με στόχο την βελτιστοποίηση των μεθόδων.

Πιο συγκεκριμένα, για την εκχύλιση με την χρήση υπερήχων οι παράμετροι που διερευνήθηκαν ήταν η θερμοκρασία, η διάρκεια της κατεργασίας, η ένταση των παλμών των υπερήχων καθώς και ο λόγος διάρκειας των παλμών/μεσοδιάστημα μεταξύ των παλμών. Για την μέθοδο εκχύλισης με ανάδευση οι παράγοντες που εξετάστηκαν ήταν η θερμοκρασία και η διάρκεια της εκχύλισης. Τέλος, οι δυο μέθοδοι συγκρίθηκαν μεταξύ τους ως προς την απόδοση τους αλλά και τις τιμές των λειτουργικών τους παραμέτρων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Υλικά και μέθοδοι

4.1 Πρώτη ύλη - Αντιδραστήρια

Τα ροδάκινα των οποίων τα σπέρματα χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ήταν ανώτερης ποιότητας. Για την παραλαβή των σπερμάτων χρειάστηκε το άνοιγμα των πυρήνων και ο διαχωρισμός τους από τον σκληρό φλοιό. Η επιλογή της χρήσης μόνο των σπερμάτων και όχι ολόκληρου του πυρήνα έγινε για δύο λόγους, πρωτίστως διότι ο σκληρός φλοιός του πυρήνα αποτελείται κυρίως από λιγνίνη και κυτταρίνη και η σύσταση των σπερμάτων παρουσιάζει μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον και δευτερευόντως γιατί η κατεργασία (σύνθλιψη-άλεση) ολόκληρων των πυρήνων παρουσιάζει δυσκολίες. Αφού διαχωρίστηκαν τα σπέρματα από τον φλοιό, αλέστηκαν με την χρήση εργαστηριακού κυλινδρόμυλου (Chopin, Γαλλία) για περίπου 1 min και αποξηράθηκαν μέχρι σταθερού βάρους στους 100 °C σε κλίβανο ξήρανσης (Mettmert, u10, Γερμανία). Τα ξηρά σπέρματα διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου σε ξηραντήρα μέχρις ότου χρησιμοποιηθούν.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων, Folin-Ciocalteu και Na_2CO_3 , προμηθεύτηκαν από την Chem-Lab(Βέλγιο) και για την προετοιμασία των πρότυπων διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκε Γαλλικό Οξύ της εταιρίας Alfa Aesar (ΗΠΑ).



Σχήμα 14 Κλίβανος Ξήρανσης Memmert u10

4.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός

Για την εκχύλιση των φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου με υπέρηχους χρησιμοποιήθηκε ο εκχυλιστήρας υπερήχων Bandelin sonopuls 20 kHz, 400 W (sonopuls HD-

3400, Bandelin, Γερμανία) με μετασχηματιστή υπερήχων UW-3400 και κεφαλή VS 200-T (25mm).



Σχήμα 15 Εργαστηριακός εκχυλιστήρας άμεσων υπερήχων Bandelin sonopuls HD-3400.

Για την λειτουργία του εκχυλιστήρα και την επίτευξη των επιθυμητών συνθηκών εκχύλισης, είναι απαραίτητη η ρύθμιση των παρακάτω παραμέτρων :

- Ένταση παλμού: Η ρύθμιση της συγκεκριμένης παραμέτρου είναι απαραίτητη για την εκκίνηση της λειτουργίας της συσκευής, είτε πρόκειται για υπέρηχους συνεχούς λειτουργίας είτε για υπέρηχους ασυνεχούς λειτουργίας. Οι τιμές που παίρνει η ένταση του παλμού είναι μεταξύ 10 και 100% της ονομαστικής ισχύος.
- Διάρκεια παλμού: Στους υπέρηχους ασυνεχούς λειτουργίας είναι απαραίτητη η ρύθμιση της διάρκειας του παλμού. Ως «on time» καλείται η διάρκεια του παλμού και ως «off time» το διάστημα μεταξύ των παλμών. Η διάρκεια των παλμών και το διάστημα μεταξύ των παλμών ρυθμίζονται με τιμές μεταξύ 0.6 και 600 s.
- Διάρκεια εκχύλισης: Στους υπέρηχους ασυνεχούς λειτουργίας με τη διάρκεια της εκχύλισης ρυθμίζεται ο χρόνος επεξεργασίας και όχι η συνολική διάρκεια από το ξεκίνημα της διαδικασίας. Δηλαδή, υπολογίζεται μόνο το συνολικό «on time» των κύκλων λειτουργίας και όχι το «off time».

Για την διατήρηση της θερμοκρασίας στα επιθυμητά επίπεδα κατά την διάρκεια της εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε υδατόλουτρο και λουτρό πάγου, καθώς με την εφαρμογή των υπερήχων στο διάλυμα αυξάνεται η θερμοκρασία.

Για την απλή εκχύλιση με ανάδευση χρησιμοποιήθηκε ο μαγνητικός αναδευτήρας με ρύθμιση θερμοκρασίας Nahita-Blue 1600 rpm, 600 W (Nahita-Blue 692/1, Auxilab S.L., Spain).

Η θερμοκρασία διατηρούταν στα επιθυμητά επίπεδα αυτόματα από τον αναδευτήρα, ο οποίος είναι εξοπλισμένος με σύστημα ειδοποίησης σε περίπτωση απόκλισης της θερμοκρασίας από την καθορισμένη.



Σχήμα 16 Μαγνητικός αναδευτήρας με αυτόματη ρύθμιση θερμοκρασίας Nahita-Blue 692/1

Η μέτρηση της απορρόφησης των δειγμάτων και των πρότυπων διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε σε φασματοφωτόμετρο DR-3900 (Hach Lange, DR-3900, ΗΠΑ), στα 750nm.

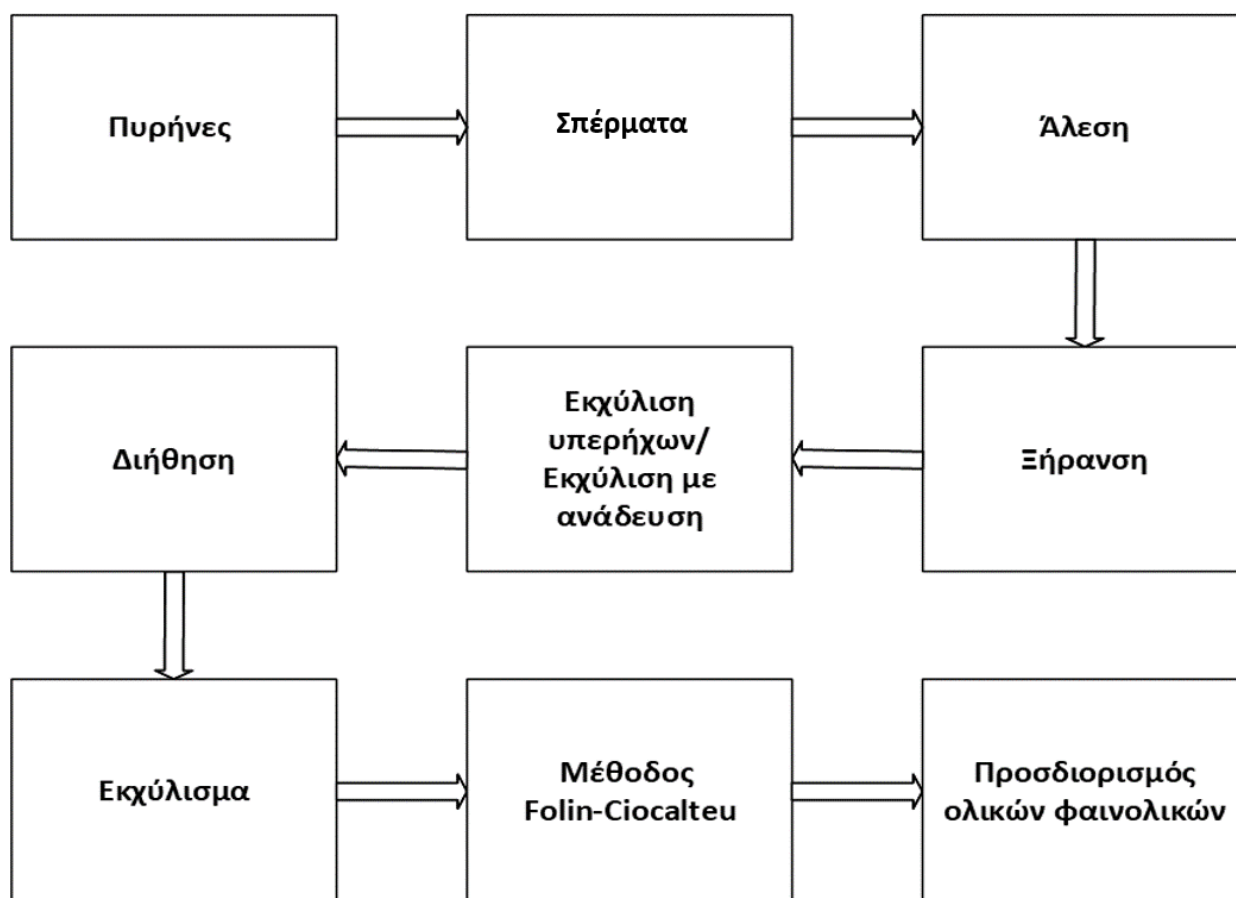


Σχήμα 17 Φασματοφωτόμετρο Hach Lange DR-3900.

4.3 Διαδικασία εκχύλισης

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η εκχύλιση φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου με δύο μεθόδους, την μέθοδο των άμεσων υπερήχων και την απλή εκχύλιση με ανάδευση. Ως διαλύτης επιλέχθηκε το νερό, η επιλογή του οποίου βασίστηκε σε βιβλιογραφικά δεδομένα, καθώς σε πολλές έρευνες παρουσιάζεται ως ιδιαίτερα αποτελεσματικός διαλύτης φαινολικών συστατικών, αλλά και γιατί ο στόχος της εργασίας είναι η αξιολόγηση μιας οικονομικής, εύκολης και φιλικής προς το περιβάλλον διαδικασίας εκχύλισης. Για τους ίδιους λόγους επιλέχθηκαν και οι θερμοκρασίες εκχύλισης που εφαρμόστηκαν κατά τα πειράματα. Η αναλογία διαλύτη:σπερμάτων που χρησιμοποιήθηκε είναι 20:1 ml/g, η επιλογή αυτής της αναλογίας έγινε με βάση βιβλιογραφικά δεδομένα ως μια επιλογή με αξιόλογα αποτελέσματα και χωρίς την ανάγκη χρησιμοποίησης ιδιαίτερα μεγάλης ποσότητας διαλύτη.

Οι τιμές των παραμέτρων της εκχύλισης με την χρήση υπερήχων που εφαρμόστηκαν στην παρούσα εργασία ήταν για την θερμοκρασία (T) 20, 30 και 40 °C, για την ένταση των παλμών (A) 40% και 80%, για την διάρκεια των παλμών/μεσοδιάστημα μεταξύ των παλμών (P) 1/1, 2/1 και 3/1 και για την διάρκεια της κατεργασίας (t) 2,5 και 10 min. Στην περίπτωση της εκχύλισης με ανάδευση οι θερμοκρασίες που εφαρμόστηκαν ήταν (T) 20, 30 και 40 °C και οι χρόνοι κατεργασίας ήταν 30, 60 και 120 min.



Σχήμα 18 Πορεία πειραματικής διαδικασίας εκχύλισης φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου

4.3.1 Διαδικασία εκχύλισης με την μέθοδο των υπερήχων

Μετά την ανάμιξη των σπερμάτων με τον διαλύτη(Νερό) σε αναλογία 20:1 ml/g, στο ποτήρι ζέσεως τοποθετούνταν η κεφαλή του εμβόλου υπερήχων και το θερμοστοιχείο. Το θερμοστοιχείο χρησιμοποιούταν για τον έλεγχο της θερμοκρασίας στο επιθυμητό επίπεδο (20,30 και 40 °C) κατά την διάρκεια της εκχύλισης. Η διατήρηση της θερμοκρασίας στο επιθυμητό επίπεδο πραγματοποιούταν με την εμβάπτιση του ποτηριού ζέσεως σε υδατόλουτρο ή λουτρό πάγου καθώς η εφαρμογή των υπερήχων οδηγεί στην αύξηση της θερμοκρασίας στο διάλυμα. Με την ολοκλήρωση της εκχύλισης, πραγματοποιούταν διήθηση του δείγματος και στο τέλος ακολουθούσε η μέτρηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου με την μέθοδο Folin-Ciocalteu.

Πίνακας 9 Πειράματα εκχύλισης φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου με την μέθοδο των υπερήχων

T (°C)	A (%)	Pulse	t (min)
20	40	2/1	10
30	40	2/1	10
30	40	3/1	10
30	40	1/1	10
40	40	2/1	10
30	40	1/1	2
30	40	1/1	5
30	80	1/1	2

4.3.2 Διαδικασία εκχύλισης με ανάδευση

Στην διαδικασία εκχύλισης με ανάδευση, μετά την ανάμιξη των ξηρών σπερμάτων με τον διαλύτη(Νερό) στην επιθυμητή αναλογία (20:1 ml/g), εμβαπτίζονταν στο ποτήρι ζέσεως μαγνήτης ανάδευσης με επικάλυψη teflon και τοποθετούνταν το θερμοστοιχείο. Το ενσωματωμένο στον μαγνητικό αναδευτήρα θερμοστοιχείο, χρησιμοποιούταν για την ρύθμιση και την αυτόματη διατήρηση της θερμοκρασίας στο επιθυμητό επίπεδο (20,30 και 40 °C). Με την ολοκλήρωση της εκχύλισης, πραγματοποιούταν διήθηση του δείγματος και στην συνέχεια ακολουθούσε η μέτρηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου με την μέθοδο Folin-Ciocalteu.

Πίνακας 10 Πειράματα εκχύλισης φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου με ανάδευση

T (°C)	t (min)
20	30
20	60
20	120
30	30
30	60
30	120
40	30
40	60
40	120

4.4 Μέτρηση ολικού φαινολικού περιεχομένου- μέθοδος Folin-Ciocalteu

Για την μέτρηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Folin-Ciocalteu. Πρόκειται για φωτομετρική μέθοδο που βασίζεται στην οξείδωση των φαινολικών ενώσεων από το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu. Χρησιμοποιείται για την μέτρηση του ολικού φαινολικού περιεχομένου χωρίς να γίνεται διάκριση μεταξύ μονομερών, διμερών ή μεγαλύτερων φαινολικών συστατικών. Το κύριο αντιδραστήριο της μεθόδου, το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu, είναι διάλυμα σύνθετων πολυμερών ιόντων που σχηματίζονται από φωσφο-μολυβδαινικά ($H_3PMo_{12}O_{40}$) και φωσφο-βολφραμικά ($H_3PW_{12}O_{40}$) ετεροπολυμερή οξέα. Τα φαινολικά ιόντα οξειδώνονται με ταυτόχρονη αναγωγή των ετεροπολυμερών οξέων. Κατά την οξείδωση των φαινολών, το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteu ανάγεται προς μίγμα κυανών οξειδίων του βολφραμίου (W_8O_{23}) και του μολυβδαινίου (Mo_8O_{23}). Το σχηματιζόμενο κυανό χρώμα παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση περίπου στα 750 nm και είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των φαινολικών. Οι φαινολικές ουσίες που προσδιορίζονται με τον δείκτη Folin-Ciocalteu εκφράζονται συνήθως σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος (Κοτσερίδης & Προξενία, 2012). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε μετά την ολοκλήρωση της εκχύλισης ήταν η εξής:

Αρχικά, 0.05 mL εκχυλίσματος αναμιγνύονταν με 2.75 mL απεσταγμένου νερού και 0.2 mL αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu. Μετά από 5 min, προστίθονταν 2 mL Na_2CO_3 (7% w/v). Τα δείγματα διατηρούνταν για 90 λεπτά στο σκοτάδι σε θερμοκρασία δωματίου και ακολουθούσε η μέτρηση της απορρόφησης στα 750 nm σε φασματοφωτόμετρο. Για την παρασκευή του μάρτυρα ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια διαδικασία με την διαφορά ότι προστίθονταν 0,05 mL απεσταγμένου νερού αντί του δείγματος.

Για την μετάφραση των απορροφήσεων σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος ανά γραμμάριο ξηρής πρώτης ύλης, απαραίτητη ήταν η κατασκευή πρότυπης καμπύλης αναφοράς γαλλικού οξέος. Η κατασκευή της πρότυπης καμπύλης έγινε μετρώντας τις απορροφήσεις διαλυμάτων με γνωστές συγκεντρώσεις γαλλικού οξέος (90,9, 166,7, 333,3, 500, 666,7, 833,3 και 1000 mg/L).

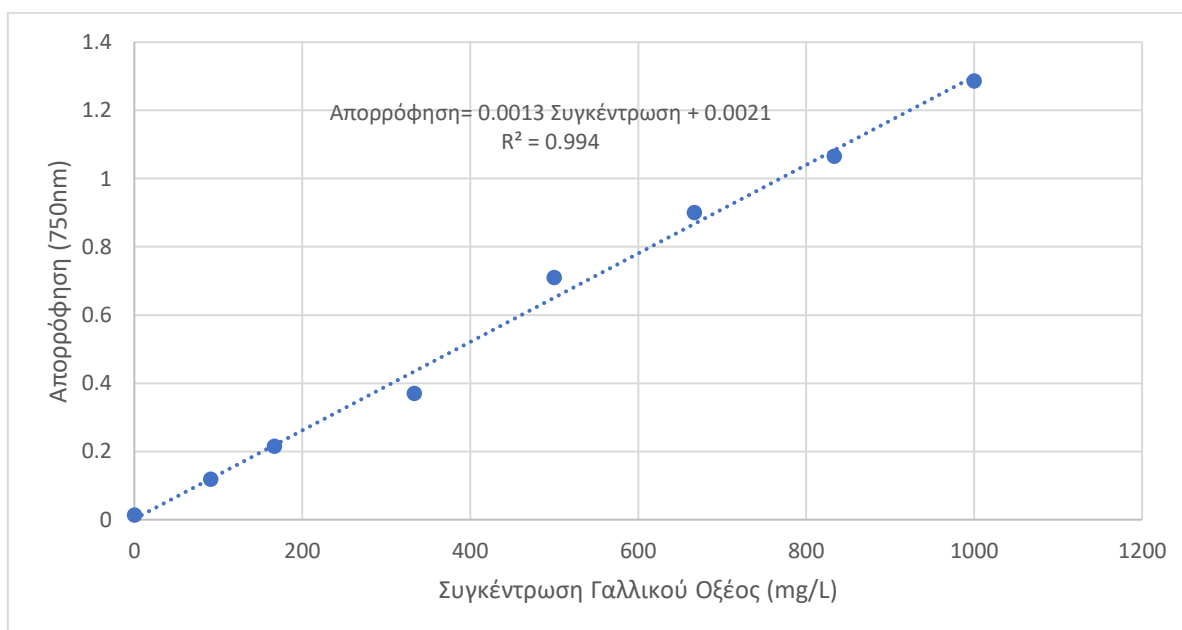
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Αποτελέσματα και συζήτηση

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η αξιολόγηση της απόδοσης της εκχύλισης φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου με την εφαρμογή δύο μεθόδων εκχύλισης, την εκχύλιση με την χρήση υπερήχων και την εκχύλιση με ανάδευση. Εξετάστηκε η επίδραση που παρουσιάζουν διάφορες λειτουργικές παράμετροι των δύο μεθόδων στην απόδοση της εκχύλισης και επιπλέον συγκρίθηκαν οι δύο μέθοδοι μεταξύ τους ως προς την απόδοση αλλά και τις τιμές των παραμέτρων τους.

5.1 Πρότυπη καμπύλη αναφοράς

Η σχέση που εκφράζει την πρότυπη καμπύλη αναφοράς η οποία σχεδιάστηκε μετρώντας την απορρόφηση διαλυμάτων με γνωστή συγκέντρωση γαλλικού οξέος (90,9, 166,7, 333,3, 500, 666,7, 833,3 και 1000 mg/L) και χρησιμοποιήθηκε για να μεταφραστούν οι απορροφήσεις των δειγμάτων σε mg ισοδύναμα γαλλικού οξέος ανά g ξηρών σπερμάτων ροδάκινου είναι : $\text{Απορρόφηση} = 0.0013 \text{ Συγκέντρωση} + 0.0021$.



Σχήμα 19 Πρότυπη καμπύλη αναφοράς Γαλλικού Οξέος

5.2 Επίδραση των παραμέτρων στην απόδοση της εκχύλισης με την χρήση υπερήχων

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν για την εκχύλιση με την μέθοδο των υπερήχων ήταν η θερμοκρασία (T: 20, 30, 40 °C), ο χρόνος κατεργασίας (t: 2, 5, 10 min), η ένταση των παλμών (A: 40, 80%) και ο λόγος διάρκειας παλμών/ μεσοδιάστημα μεταξύ παλμών (P: 1/1, 2/1, 3/1).

5.2.1 Θερμοκρασία εκχύλισης

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης με την χρήση υπερήχων (16.86 mg GAE/g) βρέθηκε όταν εφαρμόστηκε θερμοκρασία 30 °C κατά την κατεργασία. Με τις ίδιες συνθήκες (Amplitude 40%, Pulse 2/1) και θερμοκρασία κατεργασίας τους 40 °C η απόδοση της εκχύλισης βρέθηκε να είναι χαμηλότερη (15.43 mg GAE/g), ενώ ακόμα χαμηλότερη ήταν όταν εφαρμόστηκε θερμοκρασία κατεργασίας 20 °C (14.92 mg GAE/g).

Πίνακας 11 Συγκέντρωση ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα υπό διαφορετικές θερμοκρασίες εκχύλισης με την χρήση υπερήχων

T (°C)	A (%)	P	t (min)	mg GAE/g
20	40	2/1	10	14.92
30	40	2/1	10	16.86
40	40	2/1	10	15.43

Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατήρησαν κατά την έρευνα τους και οι Zhang et al.(2008), καθώς η απόδοση της εκχύλισης ελαίων από λιναρόσπορο μειώθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 30 °C μέχρι και τους 50°C. Και οι Ma et al. (2009) στην μελέτη τους για την εκχύλιση φαινολικών συστατικών από φλοιούς εσπεριδοειδών με την μέθοδο των υπερήχων, παρατήρησαν μείωση της απόδοσης με την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 40 °C. Τέλος, οι Altemini et al. (2016) παρατήρησαν μείωση στην απόδοση την εκχύλισης φαινολικών συστατικών από κολοκύθια και ροδάκινα με την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 41.5 °C.

Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην τάση ατμών του διαλύτη, η οποία αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, με συνέπεια οι φυσαλίδες σπηλαιώσης να καταρρέουν με μικρότερη ένταση λόγω της μικρότερης διαφοράς πίεσης μεταξύ του εσωτερικού και εξωτερικού των φυσαλίδων. Ένας ακόμα λόγος μπορεί να είναι η μείωση της επιφανειακής τάσης, ως αποτέλεσμα της αύξησης της θερμοκρασίας, που επηρεάζει το σχηματισμό και την κατάρρευση των φυσαλίδων. Οι φυσαλίδες μπορούν να καταρρεύσουν εύκολα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, μειώνοντας έτσι την ένταση της ενίσχυσης της μεταφοράς μάζας κατά την κατεργασία (Hromadkova et al., 1999; Zhang et al.,2008; Goula, 2013).

5.2.2 Χρόνος εκχύλισης

Σύμφωνα με τα δεδομένα η αύξηση στην απόδοση της εκχύλισης με την αύξηση του χρόνου από τα 2 στα 5 και τέλος 10 min, όταν οι υπόλοιπες συνθήκες παραμένουν ίδιες (T: 40°C, A: 40%, P: 1/1), δεν είναι ιδιαίτερα σημαντική. Οι τιμές που καταγράφηκαν ήταν 14.59 mg GAE/g όταν η εκχύλιση διήρκησε 2 min, 14.61 mg GAE/g όταν διήρκησε 5 min και τέλος

στα 14.95 mg GAE/g ξηρών σπερμάτων ροδάκινου για κατεργασία 10 min. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στην φύση του υλικού, καθώς μπορεί να αποδίδει ένα μεγάλο ποσοστό των ολικών φαινολικών που περιέχει σε σύντομο χρόνο αλλά και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των παραμέτρων της εκχύλισης.

Πίνακας 12 Συγκέντρωση ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα σε διαφορετικούς χρόνους εκχύλισης με την χρήση υπερήχων

T (°C)	A (%)	P	t (min)	mg GAE/g
30	40	1/1	2	14.59
30	40	1/1	5	14.61
30	40	1/1	10	14.95

Στη βιβλιογραφία, παρουσιάζεται ότι η απόδοση της εκχύλισης βελτιώνεται με την αύξηση του χρόνου κατεργασίας και ο βέλτιστος χρόνος εξαρτάται από την φύση του προς εκχύλιση υλικού όπως και της ουσίας ή των ουσιών που στοχεύει η εκχύλιση. Πιο συγκεκριμένα οι Zhang et al. (2008) στη μελέτη τους για την εκχύλιση ελαίου από σπόρους λιναριού με τη μέθοδο των υπερήχων αναφέρουν ότι η επίδραση των υπερήχων είναι πιο αποτελεσματική στα πρώτα 30 min εκχύλισης. Αντίστοιχα αποτελέσματα αναφέρουν και οι Pan et al. (2012), κατά την εκχύλιση αντιοξειδωτικών συστατικών από φλοιό ροδιού με ακτινοβολία σε συνεχή και παλμική λειτουργία, όπως και οι Tian et al. (2013), οι οποίοι εκχύλισαν έλαιο από σπόρους ροδιού με έμμεσους υπερήχους, παρατηρώντας σημαντική αύξηση στην απόδοση της εκχύλισης στα πρώτα 30 min και έπειτα μείωση έως ότου η απόδοση να φθάσει σε σημείο ισορροπίας. Οι Hammi et al. (2015), που μελέτησαν την εκχύλιση αντιοξειδωτικών από λωτό (*Zizyphus lotus* L.) με τη χρήση υπερήχων, αναφέρουν ότι η απόδοση της εκχύλισης φαινολικών αυξάνεται μέχρι τα 41 min και στη συνέχεια μειώνεται. Τέλος, οι Babotă et al. (2022) στην έρευνα τους για την βελτιστοποίηση των παραμέτρων εκχύλισης φαινολικών συστατικών με την μέθοδο των υπερήχων από άγριο θυμάρι (*Thymus comosus* Heuff. ex Griseb. et Schenk), κατέληξαν ότι ο βέλτιστος χρόνος εκχύλισης ήταν τα 6.5 min, αναλύοντας στατιστικά τις συγκεντρώσεις ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα στους χρόνους κατεργασίας που εφάρμοσαν (1 έως 10 min).

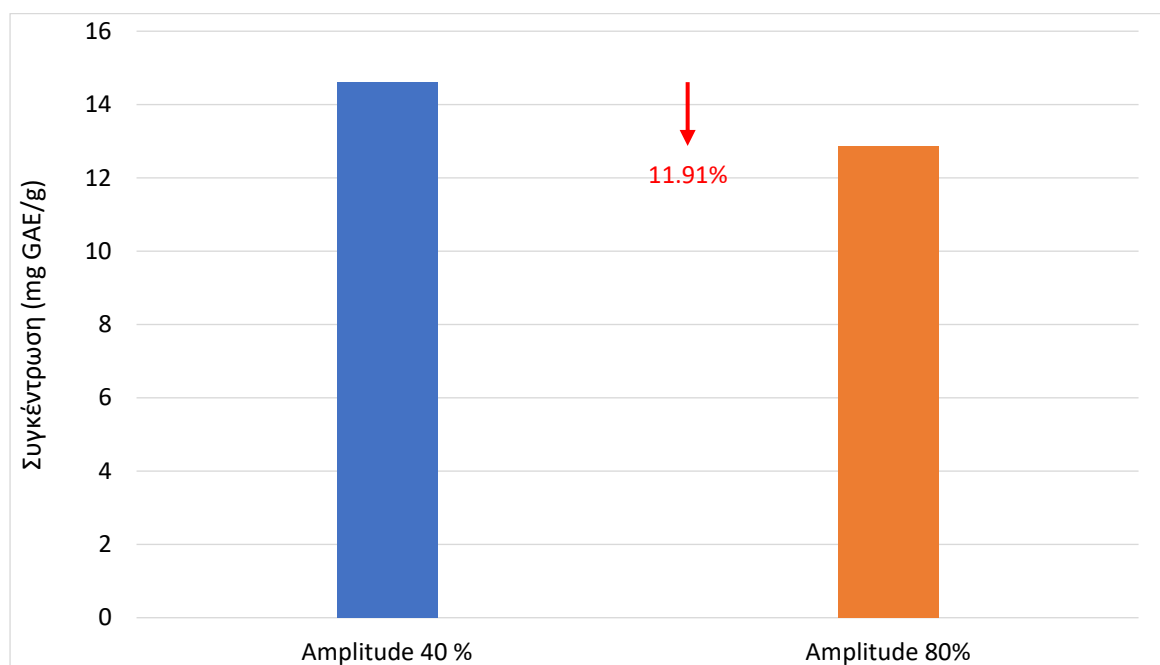
5.2.3 Ένταση παλμών

Η αύξηση της έντασης των παλμών των υπερήχων, από 40% σε 80%, επέφερε μείωση στην απόδοση της εκχύλισης σε φαινολικά συστατικά, από 14.59 mg/g σε 12.87 mg/g ξηρών σπερμάτων ροδάκινου, όταν οι υπόλοιποι παράμετροι διατηρήθηκαν σταθερές μεταξύ των δύο εκχυλίσεων (P: 1/1, t : 2 min, T : 30 °C).

Πίνακας 13 Συγκέντρωση ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα με διαφορετική ένταση παλμών υπερήχων

T (°C)	A (%)	P	t (min)	mg GAE/g
30	40	1/1	2	14.59
30	80	1/1	2	12.87

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα η αύξηση της έντασης των παλμών των υπερήχων, επιφέρει βελτίωση στην απόδοση της εκχύλισης (Li et al., 2004 ; Goula et al., 2013 ; Pan et al., 2012). Καθώς η θερμοκρασία και η πίεση είναι πολύ υψηλές μέσα στις φυσαλίδες και η κατάρρευση τους συμβαίνει σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, δημιουργείται ένα βίαιο κρουστικό κύμα και ένας πίδακας υψηλής ταχύτητας, που ενισχύουν τη διείδυση του διαλύτη στους κυτταρικούς ιστούς και επιταχύνουν την απελευθέρωση του ενδοκυτταρικού προϊόντος στον διαλύτη διαταράσσοντας τα κυτταρικά τοιχώματα (Zhang et al., 2008). Με την αύξηση της έντασης των παλμών, η κατάρρευση των φυσαλίδων σπηλαίωσης γίνεται βιαιότερη, καθώς το μέγεθος των φυσαλίδων είναι ανάλογο με το πλάτος των υπερηχητικών κυμάτων (Suslick & Price, 1999). Παρόλα αυτά, υψηλής έντασης παλμοί μπορεί να οδηγήσουν στην υποβάθμιση του φυτικού υλικού (Goula et al., 2017).



Σχήμα 20 Συγκέντρωση των ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα και η ποσοστιαία μεταβολή της με την εφαρμογή έντασης παλμών των υπερήχων 40% και 80%

Αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσίασαν και οι Mudliyar et al. (2019) κατά την εκχύλιση πολυσακχαριτών από μαύρη καλοκαιρινή τρούφα, οι οποίοι δεν παρατήρησαν βελτίωση

στην απόδοση της εκχύλισης με την αύξηση της έντασης των παλμών πάνω από 30%, χρησιμοποιώντας συσκευή υπερήχων χαμηλής ισχύος (150W). Επιπλέον, σημείωσαν ότι υψηλή ένταση των παλμών των υπερήχων μπορεί να οδηγήσει στην υποβάθμιση της πρώτης ύλης και των προς εκχύλιση ουσιών. Οι Goula et al. (2017) κατά την εκχύλιση καροτενοειδών από παραπροϊόντα ροδιού με την χρήση άμεσων υπερήχων παρατήρησαν μείωση στην απόδοση της εκχύλισης με την αύξηση της έντασης των παλμών πέρα από το 40%.

5.2.4 Διάρκεια παλμών/ μεσοδιάστημα μεταξύ παλμών

Για την μείωση του συνολικού χρόνου επεξεργασίας και της κατανάλωσης ενέργειας και ταυτόχρονα την επίτευξη της μέγιστης απόδοσης είναι ιδιαίτερα σημαντική η εύρεση ενός βέλτιστου συνδυασμού διάρκειας παλμών και μεσοδιαστήματος μεταξύ παλμών. Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης (16.86 mg GAE/g) καταγράφηκε όταν η παράμετρος διάρκεια παλμών/ μεσοδιάστημα μεταξύ παλμών ήταν 2/1, με τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές (t : 10 min, T : 30 °C, A: 40%) και διάρκεια παλμών 1/1 η απόδοση της εκχύλισης μειώθηκε (14.59 mg GAE/g), ενώ με διάρκεια παλμών 3/1 παρατηρήθηκε περαιτέρω μείωση στην απόδοση (10.69 mg GAE/g).

Πίνακας 14 Συγκέντρωση ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα με διαφορετικό λόγο διάρκειας παλμών/ μεσοδιάστημα μεταξύ παλμών

T (°C)	A (%)	P	t (min)	mg GAE/g
30	40	1/1	10	14.95
30	40	2/1	10	16.86
30	40	3/1	10	10.69

Ο λόγος της παραμέτρου διάρκεια παλμών/ μεσοδιάστημα μεταξύ παλμών που έδωσε την βέλτιστη απόδοση (2/1), επέτρεψε τον επαρκή χρόνο για την ολοκλήρωση της μεταφοράς μάζας, γεγονός που πιθανόν να οδήγησε σε μειωμένη απόδοση εκχύλισης όταν ο λόγος της παραμέτρου ήταν 3/1 και ταυτόχρονα δεν υποβάθμισε το φυτικό υλικό. Παρόμοια τάση παρουσιάζεται και σε διάφορα βιβλιογραφικά δεδομένα (Goula et al., 2017 ; Kaderidis et al., 2015; Goula et al., 2013; Pan et al., 2012; Kalamara et al., 2015).

5.3 Επίδραση των παραμέτρων στην απόδοση της εκχύλισης με ανάδευση

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν για την εκχύλιση με ανάδευση ήταν η θερμοκρασία (T: 20, 30, 40 °C) και ο χρόνος κατεργασίας (t: 30, 60, 120 min).

5.3.1 Θερμοκρασία εκχύλισης

Η βέλτιστη απόδοση της εκχύλισης με ανάδευση, σύμφωνα με τα δεδομένα της παρούσας μελέτης, καταγράφηκε όταν η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 30 °C (6.77 mg GAE/g) και χρόνο κατεργασίας 60 min. Ελαφρώς χαμηλότερη συγκέντρωση ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα μετρήθηκε όταν η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 40 °C (6.47 mg GAE/g) και ίδιο χρόνο κατεργασίας και ακόμα χαμηλότερη τιμή καταγράφηκε όταν η διεργασία πραγματοποιήθηκε στους 20 °C (6.09 mg GAE/g). Αντίστοιχα αποτελέσματα έδωσαν και οι εκχυλίσεις με χρόνο κατεργασίας 120 min, καθώς και σε αυτή των περίπτωση η μέγιστη απόδοση ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα καταγράφηκε όταν η θερμοκρασία εκχύλισης είχε καθοριστεί στους 30 °C (6.19 mg GAE/g). Εξαιρέση αποτελούν οι εκχυλίσεις που πραγματοποιήθηκαν σε χρόνο κατεργασίας 30 min, όπου η μέγιστη απόδοση εκχύλισης καταγράφηκε στους 40 °C (5.78 mg GAE/g) και η ελάχιστη απόδοση καταγράφηκε, όπως και στις υπόλοιπες περιπτώσεις, στους 20 °C (4.37 mg GAE/g).

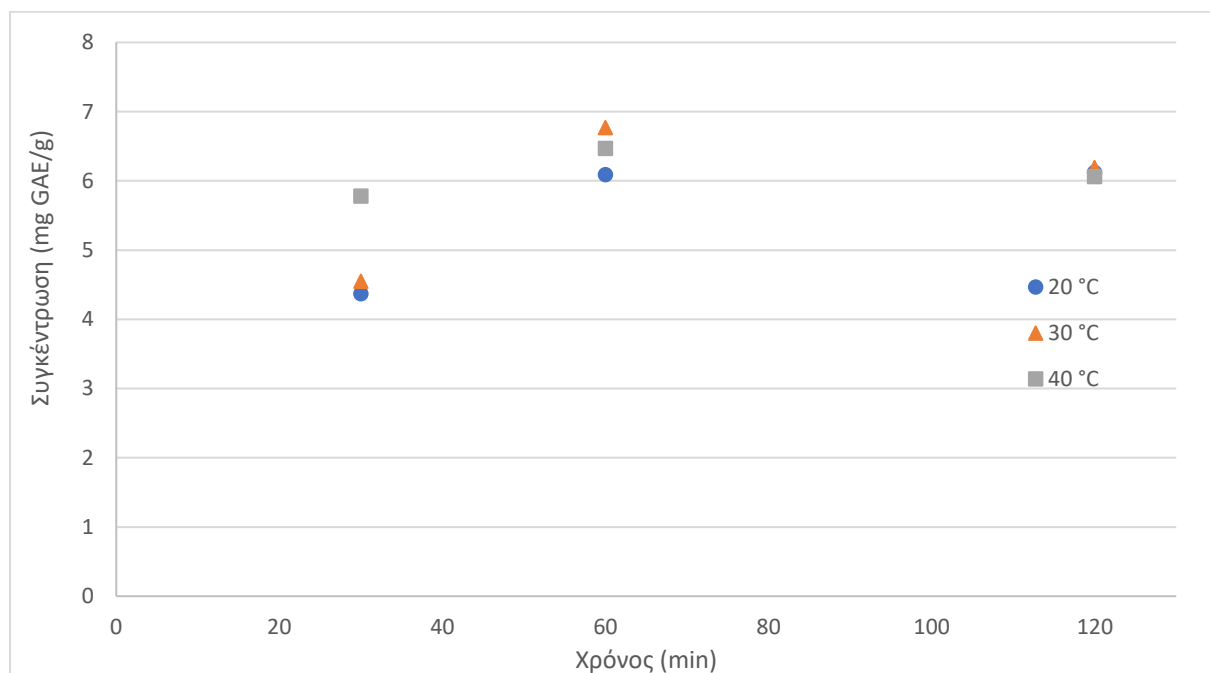
Πίνακας 15 Συγκέντρωση ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα με την εφαρμογή συμβατικής εκχύλισης με ανάδευση

T (°C)	t (min)	mg GAE/g
20	30	4.37
20	60	6.09
20	120	6.12
30	30	4.55
30	60	6.77
30	120	6.19
40	30	5.78
40	60	6.47
40	120	6.06

Τα δεδομένα αυτά συμφωνούν και με τα αποτελέσματα της άλλης μεθόδου που εξετάστηκε στην παρούσα μελέτη (εκχύλισης με την χρήση υπερήχων). Παρόμοια αποτελέσματα κατέγραψαν και οι Mokrani και Madani (2016) κατά την έρευνα τους για την επίδραση που έχουν ο διαλύτης, η συγκέντρωση ακετόνης, το pH του διαλύτη, η διάρκεια της κατεργασίας και η θερμοκρασία στην εκχύλιση φαινολικών συστατικών από ροδάκινο (φλοιός και σάρκα). Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε μείωση στην συγκέντρωση των ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα με την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 25 °C.

5.3.2 Χρόνος εκχύλισης

Η διάρκεια εκχύλισης που οδήγησε στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φαινολικών συστατικών στο εκχύλισμα, στους 30 °C και στους 40 °C, ήταν 60 min. Και στις δύο περιπτώσεις παρατηρείται μικρή μείωση στην απόδοση όταν ο χρόνος κατεργασίας ήταν 120 min και μεγαλύτερη μείωση όταν η διάρκεια της εκχύλισης ήταν 30 min. Εξάιρεση αποτελεί η μικρή αύξηση στην απόδοση της εκχύλισης που παρατηρείται με την αύξηση του χρόνου από 60 min στα 120 min όταν εφαρμόστηκε θερμοκρασία εκχύλισης 20 °C.



Σχήμα 21 Η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα σε συνάρτηση με τις παραμέτρους της εκχύλισης.

Η επίδραση του χρόνου στην απόδοση της εκχύλισης μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η εκχύλιση παρουσιάζει δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο, το οποίο χαρακτηρίζεται από έναν ταχύ ρυθμό, περιλαμβάνει τη διείσδυση του διαλύτη στην κυτταρική δομή που ακολουθείται από τη διάλυση διαλυτών συστατικών στον διαλύτη. Στο δεύτερο στάδιο, πραγματοποιείται η διάχυση των διαλυμένων συστατικών μέσω του πορώδους των στερεών και η μεταφορά τους, μέσω του διαλύτη που βρίσκεται σε επαφή με τα στερεά, στην κυρίως μάζα του διαλύματος (Goula, 2013). Στη μείωση της απόδοσης της εκχύλισης συμβάλλουν δύο παράγοντες. Τα αδιάλυτα στερεά, η κυτοσόλη και τα λιπίδια που αποβάλλονται από τα διαρρηγμένα κύτταρα των σπερμάτων του ροδάκινου, με συνέπεια τη μείωση της ικανότητας διείσδυσης του διαλύτη στην δομή των κυττάρων και ποσότητα φαινολικών η οποία έχει εκχυλιστεί και επαναπροσροφάται από τα διαρρηγμένα κύτταρα, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους (Liu et al., 2009; Tian et al., 2013; Dong et al., 2010).

5.4 Μέγιστη απόδοση εκχύλισης φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου

Η μέγιστη απόδοση εκχύλισης φαινολικών συστατικών επιτεύχθηκε με την μέθοδο των υπερήχων και η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα που μετρήθηκε ήταν 16.86 mg GAE/g ξηρών σπερμάτων ροδάκινου. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 30 °C, διάρκεια παλμών/μεσοδιάστημα μεταξύ των παλμών 2/1 και η διάρκεια της κατεργασίας ήταν 10 min. Μειώνοντας τον χρόνο κατεργασίας κατά 8 min, με διάρκεια παλμών/μεσοδιάστημα μεταξύ των παλμών 1/1 και διατηρώντας ίδιες τις τιμές για τις παραμέτρους της θερμοκρασίας και της έντασης των παλμών (T: 30 °C, A: 40%), παρατηρείται μείωση στην απόδοση της εκχύλισης περίπου 13.4% (14.59 mg GAE/g), ενώ αντίστοιχη μείωση παρατηρείται και για χρόνο κατεργασίας 5 min (14.61 mg GAE/g). Συγκρίνοντας την μέγιστη απόδοση εκχύλισης με την ελάχιστη απόδοση εκχύλισης (10.69 mg GAE/g) η οποία καταγράφηκε όταν ο λόγος διάρκεια παλμών/μεσοδιάστημα μεταξύ των παλμών που εφαρμόστηκε ήταν 3/1 και οι υπόλοιπες παράμετροι παρέμειναν ίδιες (T : 30 °C, A: 40%, t: 10 min), παρατηρείται μείωση 36.6%.

Πίνακας 16 Σύγκριση της μέγιστης απόδοσης εκχύλισης με την χρήση υπερήχων με την απόδοση υπό διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης

T (°C)	A (%)	Pulse	t (min)	mg GAE/g
30	40	2/1	10	16.86
30	40	1/1	5	14.61
30	40	1/1	2	14.59
30	40	3/1	10	10.69

Στην περίπτωση της εκχύλισης με ανάδευση, η βέλτιστη απόδοση ολικών φαινολικών συστατικών που καταγράφηκε ήταν 6.77 mg GAE/g ξηρών σπερμάτων ροδάκινου. Η εκχύλιση που έδωσε το συγκεκριμένο αποτέλεσμα, πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 30 °C και διήρκησε 60 min. Συγκρίνοντας την με την μέγιστη απόδοση που καταγράφηκε για τον ελάχιστο χρόνο κατεργασίας που εφαρμόστηκε κατά τα πειράματα (30 min), παρατηρείται μείωση στην απόδοση της εκχύλισης περίπου 14.6%. Ακόμα όταν εφαρμόστηκαν οι ελάχιστες τιμές των παραμέτρων που εξετάστηκαν (20 °C, 30 min) καταγράφηκε και η ελάχιστη τιμή ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα (4.37 mg GAE/g), σημειώνοντας μείωση στην απόδοση της εκχύλισης περίπου 35.4 %.

Πίνακας 17 Σύγκριση της μέγιστης απόδοσης εκχύλισης με ανάδευση με την απόδοση υπό διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης

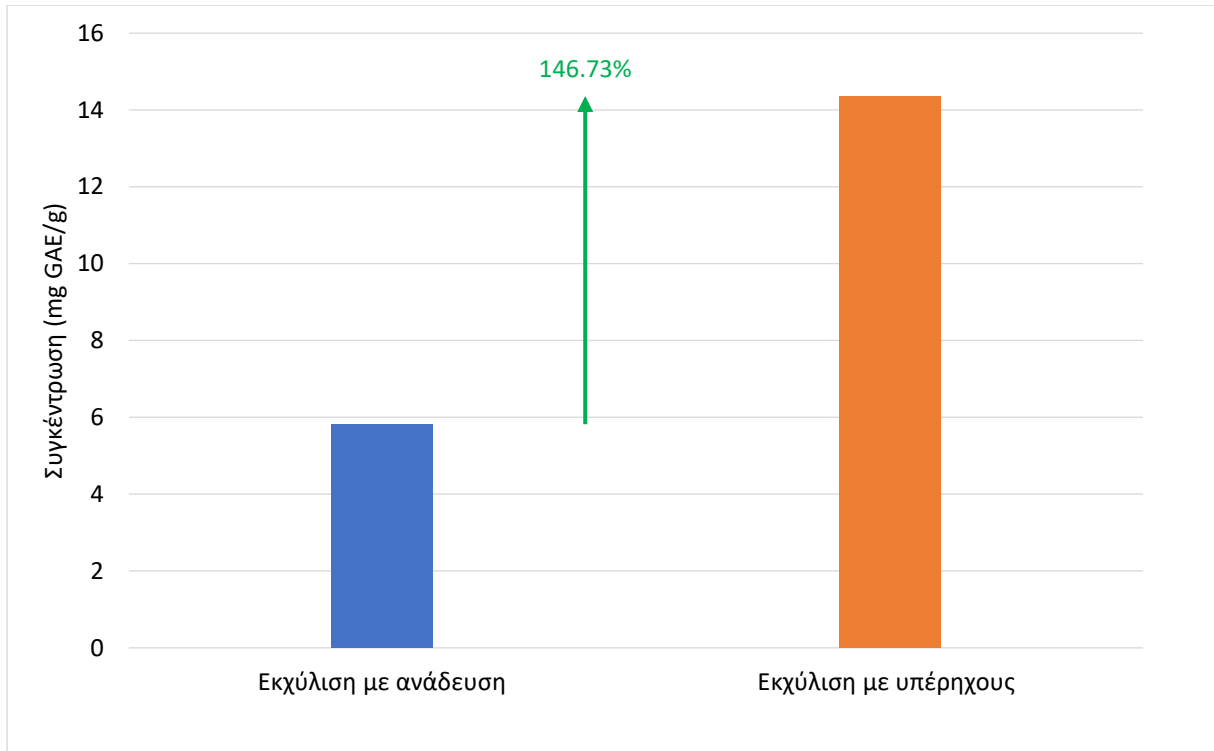
T (°C)	t (min)	mg GAE/g
30	60	6.77
40	30	5.78
20	30	4.37

Τα βιβλιογραφικά δεδομένα όσον αφορά την παραλαβή φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου είναι αρκετά περιορισμένα. Στην μελέτη των Wu et al. (2011), όπου πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με ανάδευση για 30min και διαλυτή Μεθανόλη/Νερό (90/10 v/v) σε άλευρο σπερμάτων ροδάκινου, βέλτιστη απόδοση σε ολικά φαινολικά βρέθηκε ότι ήταν 7.95 mg GAE/g φρέσκης πρώτης ύλης, ενώ στα αντίστοιχα έλαια ήταν 4.16 mg GAE/g φρέσκης πρώτης ύλης. Στην έρευνα των Karadimou et al. (2017) παρελήφθησαν 4.5 mg GAE/g ξηρών σπερμάτων ροδάκινου, εφαρμόζοντας εκχύλιση με την μέθοδο των υπερήχων. Το ποσοστό των ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα είναι σημαντικά μικρότερο από αυτό που μετρήθηκε στην παρούσα μελέτη, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στις διαφορετικές συνθήκες εκχύλισης (διάρκεια εκχύλισης 3h) η και λόγω διαφορών μεταξύ των ποικιλιών και της ωριμότητας των φρούτων. Οι Nowicka & Wojdyło (2018) στην ποσοτική ανάλυση (UPLC/PDA/FL) που πραγματοποίησαν σε εκχυλίσματα σπερμάτων ροδάκινου από 20 διαφορετικές ποικιλίες, που παρελήφθησαν με την μέθοδο των υπερήχων, κατέγραψαν συγκεντρώσεις ολικών πολυφαινολών από 38 mg/g μέχρι και μέγιστο 127 mg/g ξηρών σπερμάτων ροδάκινου.

5.5 Σύγκριση των μεθόδων εκχύλισης

Η εκχύλιση φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου με την μέθοδο των υπερήχων, οδήγησε σε σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υπό οποιοσδήποτε συνθήκες κατεργασίας εφαρμόστηκαν κατά τα πειράματα, σε σύγκριση με την εκχύλιση με ανάδευση. Πιο συγκεκριμένα, καταγράφηκε αύξηση περίπου 150% στην συγκέντρωση των ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα συγκρίνοντας την τιμή της μέγιστης απόδοσης της εκχύλισης με την χρήση υπερήχων (16.86 mg GAE/g) με την τιμή της μέγιστης απόδοσης της απλής εκχύλισης (6.77 mg GAE/g), ενώ αντίστοιχη αύξηση (περίπου 150%) παρατηρείται συγκρίνοντας τους μέσους όρους των συγκεντρώσεων όλων των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν μεταξύ των δύο μεθόδων. Ακόμα, οι χρόνοι κατεργασίας που εφαρμόστηκαν κατά τα πειράματα εκχύλισης με την χρήση υπερήχων (2-10 min) ήταν μικρότεροι από τους χρόνους που εφαρμόστηκαν κατά την εκχύλιση με ανάδευση (30-120 min).

Τα στοιχεία αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η εκχύλιση φαινολικών συστατικών με την χρήση υπερήχων αποτελεί μια ιδιαίτερα αποδοτική μέθοδο, η οποία υπερτερεί σημαντικά έναντι της συμβατικής εκχύλισης με ανάδευση, δίνοντας υψηλές συγκεντρώσεις ολικών φαινολικών συστατικών στο εκχύλισμα και εφαρμόζοντας σύντομους χρόνους κατεργασίας, χαμηλές θερμοκρασίες και χρησιμοποιώντας το νερό ως διαλύτη.



Σχήμα 22 Οι μέσοι όροι των μετρήσεων και η ποσοστιαία μεταβολή της απόδοσης, για τις δύο μεθόδους εκχύλισης

Τα στοιχεία της παρούσας μελέτης συμφωνούν με πληθώρα βιβλιογραφικών δεδομένων. Οι Dent et al. (2015), εξέτασαν και συνέκριναν την απόδοση της εκχύλισης φαινολικών συστατικών από φασκόμηλο, μεταξύ των δύο μεθόδων, εκχύλιση με την χρήση υπερήχων και απλή εκχύλιση με ανάδευση, και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η χρήση των υπερήχων οδήγησε σε υψηλότερη ανάκτηση φαινολικών συστατικών, συνδυάζοντας ταυτόχρονα χαμηλότερη κατανάλωση διαλύτη και μικρότερους χρόνους κατεργασίας. Και οι Das et al. (2017) στην έρευνα τους, παρέλαβαν σημαντικά υψηλότερες ποσότητες ολικών φαινολικών από μαύρο και μωβ ρύζι χρησιμοποιώντας την μέθοδο των υπερήχων, 1978,67 mg GAE/100 g και 2232,87 mg GAE/100 g αντίστοιχα, έναντι της απλής εκχύλισης όπου παρέλαβαν 753,89 mg GAE/100 g από μαύρο ρύζι και 778,98 mg GAE/100g από μωβ ρύζι. Στο ίδιο συμπέρασμα έχουν καταλήξει και άλλες μελέτες, όπως οι Saifullah et al. (2020) στην μελέτη τους για την εκχύλιση φαινολικών συστατικών από φύλλα *Leptospermum petersonii*, οι Meregalli et al. (2020) κατά την ερευνά τους για την παραλαβή βιοδραστικών ενώσεων από φλοιούς *Psidium cattleianum Sabine* και οι Nashrulmillah και Ziad (2017) κατά την εκχύλιση φαινολικών συστατικών από *Labisia Pumila Sp*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εξετάστηκαν και συγκρίθηκαν δύο μέθοδοι εκχύλισης, η εκχύλιση με την χρήση υπερήχων και η εκχύλιση με ανάδευση, ως προς την ικανότητα παραλαβής φαινολικών συστατικών από σπέρματα ροδάκινου, ενός σημαντικού παραπροϊόντος της βιομηχανίας μεταποίησης ροδάκινου. Ακόμα, ερευνήθηκε η επίδραση διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων στην απόδοση της εκχύλισης και αξιολογήθηκε η μέθοδος ως μια πιθανή επιλογή αξιοποίησης των σπερμάτων από την βιομηχανία τροφίμων.

Τα συμπεράσματα της μελέτης είναι τα εξής:

- Η μέγιστη απόδοση εκχύλισης επιτεύχθηκε με την μέθοδο των υπερήχων και έφθασε τα 16.86 mg GAE/g ξηρών σπερμάτων ροδάκινου. Οι λειτουργικές παράμετροι της εκχύλισης ήταν : θερμοκρασία 30 °C, χρόνος κατεργασίας 10 min, ένταση παλμών 40%, διάρκεια παλμών/μεσοδιάστημα μεταξύ παλμών 2/1.
- Η μέγιστη απόδοση της εκχύλισης με ανάδευση που καταγράφηκε ήταν 6.77 mg GAE/g ξηρών σπερμάτων ροδάκινου. Οι λειτουργικές παράμετροι της εκχύλισης ήταν : θερμοκρασία 30 °C, χρόνος κατεργασίας 60 min.
- Παρατηρείται αύξηση περίπου 150% στην συγκέντρωση ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα με την εφαρμογή της μεθόδου των άμεσων υπερήχων έναντι της εκχύλισης με ανάδευση.
- Η εκχύλιση με την χρήση υπερήχων οδήγησε σε υψηλές συγκεντρώσεις ολικών φαινολικών στο εκχύλισμα, ενώ ταυτόχρονα εφαρμόστηκαν σύντομοι χρόνοι κατεργασίας και χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης το νερό.

Η εκχύλιση με τη μέθοδο των υπερήχων σε βιομηχανικό επίπεδο είναι εφικτό να βελτιώσει την απόδοση της διαδικασίας, διατηρώντας χαμηλά το κόστος συντήρησης και την κατανάλωση ενέργειας. Έτσι, η ανακύκλωση βιομηχανικών παραπροϊόντων, όπως είναι τα σπέρματα ροδάκινου αλλά και διάφορα παραπροϊόντα της βιομηχανίας μεταποίησης ροδάκινου, σε συνδυασμό με μία ταχεία, όχι ιδιαίτερα ενεργοβόρα τεχνική, όπως είναι η μέθοδος υπερήχων, και με χρήση πράσινων διαλυτών είναι μία φιλική προς το περιβάλλον επεξεργασία και πιθανόν συμφέρουσα οικονομικά.

Περαιτέρω έρευνα θα μπορούσε να εξετάσει και άλλες σύγχρονες μεθόδους εκχύλισης, την χρήση επιπλέον εκχυλιστικών μέσων και μιγμάτων αυτών, διαφορετικές τιμές των παραμέτρων της εκχύλισης και τις αλληλεπιδράσεις τους, όπως και την τεχνοοικονομική μελέτη της προτεινόμενης μεθόδου για τη βιωσιμότητα και προσαρμογή της στη βιομηχανία τροφίμων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aboul-Enein, H.Y., 2003. ed. Separation techniques in clinical chemistry. Vol. 10. CRC Press.
- Adamson, M.W., 2004. Food in Medieval Times.
- Adil, İ.H., Çetin, H.İ., Yener, M.E., Bayındırlı, A., 2007. Subcritical (carbon dioxide+ethanol) extraction of polyphenols from apple and peach pomaces, and determination of the antioxidant activities of the extracts. *The Journal of Supercritical Fluids*. 43. 1: 55-63.
- Albu, S., Joyce, E., Paniwnyk, L., Lorimer, J.P., Mason, T.J., 2004. Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from *Rosmarinus officinalis* for the food and pharmaceutical industry. *Ultrasonics Sonochemistry*. 11: 261–265.
- 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).
- Álvarez-Fernández, A., Paniagua, P., Abadía, J., Abadía, A., 2003. Effects of Fe deficiency chlorosis on yield and fruit quality in peach (*Prunus persica* L. Batsch) *J Agric Food Chem*, 51, pp. 5738-5744
- Alzamora, SM., Salvatori, D., Tapia, SM., López-Malo, A., Welti-Chanes, J., Fito, P., 2005. Novel functional foods from vegetable matrices impregnated with biologically active compounds. *J Food Eng*. 67: 205–214.
- Angiolillo, L., Del Nobile, M.A., Conte A., 2015. The extraction of bioactive compounds from food residues using microwaves. *Current Opinion in Food Science*. 5: 93–98.
- Azam, S., Hadi, N., Khan, N.U., Hadi, S.M., 2004. Prooxidant property of green tea polyphenols epicatechin and epigallocatechin-3-gallate: implications for anticancer properties. *Toxicology in Vitro*. 18: 555-561.
- Babotă, M., Frumuzachi, O., Gâvan, A., Iacoviță, C., Pinela, J., Barros, L., Ferreira, I., Zhang, L., Lucini, L., Rocchetti, G., Tanase, C., Crișan, G., & Mocan, A., 2022. Optimized ultrasound-assisted extraction of phenolic compounds from *Thymus comosus* Heuff. ex Griseb. et Schenk (wild thyme) and their bioactive potential. *Ultrasonics sonochemistry*. 84.
- Barbero, G.F., Liazid, A., Palma, M., Barroso, C.G., 2008. Ultrasound-assisted extraction of capsaicinoids from peppers. *Talanta*. 75: 1332–1337.
- Belhadj, F., Somrani, I., Aissaoui, N., Messaoud, C., Boussaid, M., Marzouki, M.N., 2016. Bioactive compounds contents, antioxidant and antimicrobial activities during ripening of *Prunus persica* L. varieties from the North West of Tunisia. *Food Chemistry*. 204: 29–36.
- Bermúdez-Aguirre, D., Mobbs, T., Barbosa-Cánovas, G.V., 2011. Ultrasound applications in food processing. *Ultrasound technologies for food and bioprocessing*. 65-105.

- Blatný, C., 2003. PEACHES AND NECTARINES, Editor(s): Benjamin Caballero, Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition), Academic Press. 4415-4420.
- Bravo, L., Sources, D., Significance, N., 2009. Polyphenols: Chemistry, Dietary sources, Metabolism and Nutritional significance. *Nutrition reviews*. 56(11).
- Britannica, T. Editors of Encyclopaedia, 2020. Peach. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/plant/peach>
- Burda S., Oleszek W., 2001. Antioxidant and antiradical activities of flavonoids. *J. Agric. Food Chem.* 49: 2774-2779.
- Byrne, D. H., Raseira, M. B., Bassi, D., Piagnani, M. C., Gasic, K., Reighard, G. L., ... & Pérez, S. (2012). Peach. In *Fruit breeding* (pp. 505-569). Springer, Boston, MA.C.
- Cai, J., Liu, X., Li, Z., An, C., 2003. Study on extraction technology of strawberry pigments and its physicochemical properties. *Food & Fermentation Industries*. 29: 69-73.
- Cao, G., Sofic, E., Prior, R.L., 1997. Antioxidant and prooxidant behavior of flavonoids: structure-activity relationships. *Free Radical Biology & Medicine*. 22(5): 749-760.
- Carabias-Martínez, R., Rodríguez-Gonzalo, E., Revilla-Ruiz, P., Hernández-Méndez, J., 2005. Pressurized liquid extraction in the analysis of food and biological samples. *J. Chromatogr. A*. 1089. 1: 1-17
- Carbonaro, M., Mattera, M., Nicoli, S., Bergamo, P., Cappelloni, M., 2002. Modulation of Antioxidant Compounds in Organic vs Conventional Fruit (Peach, *Prunus persica* L., and Pear, *Pyrus communis* L.). *J. Agric. Food Chem.* 50: 5458-5462.
- Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A.-G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A.-S., Abert-Vian, M., 2016. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. *Ultrasonics Sonochemistry*. 34: 540-560.
- Cook, N.C., Samman, S., 1996. Flavonoids-Chemistry, metabolism, cardioprotective effects, and dietary sources. *J. Nutr. Biochem.* 7: 66-76.
- Cravotto, G., Boffa, L., Mantegna, S., Perego, P., Avogadro, M., Cintas, P., 2008. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. *Ultrason. Sonochem.* 15: 898-902.
- Dai, J., Mumper, R.J., 2010. Plant phenolics: extraction, analysis and their antioxidant and anticancer properties. *Molecules*. (10):7313-52
- Dardick CD, Callahan AM, Chiozzotto R, Schaffer RJ, Piagnani MC, Scorza R (2010) Stone formation in peach fruit exhibits spatial coordination of the lignin and flavonoid pathways and similarity to *Arabidopsis Dehiscence*. *BMC Biol* 8(13):1

- Das, A.B., Goud, V.V., Das, C., 2017. Extraction of phenolic compounds and anthocyanin from black and purple rice bran (*Oryza sativa* L.) using ultrasound: A comparative analysis and phytochemical profiling. *Industrial Crops and Products*. 95: 332-341.
- Das, B., Ahmed, N., Singh, P., 2011. *Prunus* diversity- early and present development: A review. *International Journal of Biodiversity and Conservation*. 3: 721-734.
- Deng, J., Xu, Z., Xiang, C., Liu, J., Zhou, L., Li, T., Yang, Z., Ding, C., 2017. Comparative evaluation of maceration and ultrasonic-assisted extraction of phenolic compounds from fresh olives. *Ultrasonics Sonochemistry*. 37: 328-334.
- Dent, M., Verica, D.U., Garofulić, I., Bosiljkov, T., Ježek, D., Brncic, M., 2015. Comparison of Conventional and Ultrasound Assisted Extraction Techniques on Mass Fraction of Phenolic Compounds from sage (*Salvia officinalis* L.). *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*. 29: 2168.
- Dong, J.E., Liu, Y.B., Liang, Z.S., Wang, W.L., 2010. Investigation on ultrasound-assisted extraction of salvianolic acid B from *Salvia miltiorrhiza* root. *Ultrason Sonochem*. 17: 61-65
- Dranca, F., Oroian, M., 2016. Optimization of ultrasound-assisted extraction of total monomeric anthocyanin (TMA) and total phenolic content (TPC) from eggplant (*Solanum melongena* L.) peel. *Ultrasonics Sonochemistry*. 31: 206-213.
- Espinosa-Pardo, F.A., Nakajima, V.M., Macedo, G.A., Macedo, J.A., Martínez, J., 2016. Extraction of phenolic compounds from dry and fermented orange pomace using supercritical CO₂ and cosolvents. *Food and Bioproducts Processing*. 101: 1-10.
- EU, 2022. FRUIT AND VEGETABLES MARKET OBSERVATORY STONE FRUIT subgroup. The peaches and nectarines market in the EU: production, areas and yields.
- Faust, M., Timon, B., 1995. Origin and dissemination of peach. *Hortic*. 17: 331–379.
- Flannigan, D.J., Suslick, K.S., 2010. Inertially confined plasma in an imploding bubble. *Nature Physics*. 6: 598-601.
- Flint, E. B., Suslick, K. S., 1991. The Temperature of Cavitation. *Science*. 253: 1397-1399.
- Forcada, C., Gogorcena, Y., Moreno, M.A., 2013. Fruit sugar profile and antioxidants of peach and nectarine cultivars on almond × peach hybrid rootstocks. *Scientia Horticulturae*. 164: 563-572.
- FUFOSE, 2019. Scientific Concepts of Functional Foods in Europe Consensus Document. *British Journal of Nutrition*. 999.81.
- Fukumoto, L.R., Mazza, G., 2000. Assessing antioxidant and prooxidant activities of phenolic compounds. *J. Agric. Food Chem*. 48: 3597-3604.

- Gil, M.I., Tomas-Barberan, F.A., Hess-Pierce, B., Kader, A.A., 2002. Antioxidant capacities, phenolic compounds, carotenoids, and vitamin C contents of nectarine, peach, and plum cultivars from California. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.50: 4976-4982.
- Górnaś, P., Rudzińska, M., 2016. Seeds recovered from industry by-products of nine fruit species with a high potential utility as a source of unconventional oil for biodiesel and cosmetic and pharmaceutical sectors. *Industrial Crops and Products*. 83: 329-338.
- Goula, A.M., 2013. Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil – Kinetic modeling. *Journal of Food Engineering*. 117: 492–498.
- Goula, A.M., Ververi, M., Adamopoulou, A., Kaderides, K., 2017. Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids from pomegranate wastes using vegetable oils. *Ultrasonics Sonochemistry*.34: 821-830.
- Grossner, M.T., Belovich, J.M., Feke, D.L., 2005. Transport analysis and model for the performance of an ultrasonically enhanced filtration process. *Chemical Engineering Science*. 60(12): 3233-3238
- Hammi, K.M., Jdey, A., Abdelly, C., Majdoub, H., Ksouri, R., 2015. Optimization of ultrasound-assisted extraction of antioxidant compounds from Tunisian Zizyphus lotus fruits using response surface methodology. *Food Chemistry*. 184(1): 80-89.
- Hausgerate, B.S., 1978. Process and device for treating foods using ultrasonic frequency energy, Ger. Pat. DE. 2950-384.
- Heim, K.E., Tagliaferro, A.R. and Bobilya, D.J., 2002. Flavonoid antioxidants: chemistry metabolism and structure-activity relationships. *Journal of nutritional Biochemistry*. 13: 572-584.
- Hephzibah, P.C., Gopalakrisnan, V.K., 2013. Observed enzyme inhibitors from prunus persica Batsch:An alternate approach to treat diabetes
- Howe, A. M., Mackie, A. R., Robins, M. M., 1986. Technique to measure emulsion creaming by velocity of ultrasound. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 7: 231– 243.
- Hromádková, Z., Kováčiková, J., Ebringerová, A., 1999. Study of the classical and ultrasound-assisted extraction of the corn cob xylan. *Ind. Crops Prod*. 9 (2): 101-109
- Hughes, D. E., Nyborg, W. L., 1962. Cell disruption by ultrasound. *Science*. 38: 108-114.
- Javanaud, C., 1988. Applications of ultrasound to food systems. *Ultrasonics*. 26: 117– 123.
- Jerman, T., Trebše, P., Vodopivec, B.M., 2010. Ultrasound-assisted solid liquid extraction (USLE) of olive fruit (*Olea europaea*) phenolic compounds, *Food Chemistry*, Volume 123, Issue 1, Pages 175-182

- Kader, A.A., 2008. Flavor quality of fruits and vegetables *J Sci Food Agric*, 88 (2008), pp. 1863-1868
- Kaderides, K., Goula, A.M., Adamopoulos, K.G., 2015. A process for turning pomegranate peels into a valuable food ingredient using ultrasound-assisted extraction and encapsulation. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 31: 204-21.
- Kalamara, E., Goula, A.M., Adamopoulos, K.G., 2015. An integrated process for utilization of pomegranate wastes — Seeds. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 27: 144-153.
- Karadimou, C.C., Koletti, A.E., Moschona, A., Gika, H.G., Vlachos, D., Assimopoulou, A.N., 2017. Peach kernel: a potential source for cosmeceuticals. Aristotle University of Thessaloniki, School of Chemical Engineering
- Kaynak, B., Topal, H., Atimtay, A.T., 2005. Peach and apricot stone combustion in a bubbling fluidized bed. *FPT* 86(11):1175–1193
- Kjartansson, G.T., Zivanovic, S., Kristbergsson, K., Weiss, J., 2006. Sonication-assisted extraction of chitin from shells of fresh water prawns (*Macrobrachium rosenbergii*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 54: 3317–3323.
- Klee, H.J., 2010. Improving the flavor of fresh fruits: Genomics, biochemistry, and biotechnology. *New Phytol.* 187: 44-56.
- Klee, H.J., Tieman, D.M., 2013. Genetic challenges of flavor improvement in tomato. *Trends Genet.* 29: 257-262.
- Knorr, D., 2003. Impact of non-thermal processing on plant metabolites. *Journal of Food Engineering*. 56(2-3): 131-134
- Kowalczyk, R., Piwnicki, Ł., 2007. Pestki owoców jako cenny surowiec wtórny przemysłu spożywczego. *Postępy Tech Przetwórstwa Spożywczego*. 17.31(2):62–66.
- Layne, D., Bassi, D., 2008. The peach: Botany, production and uses.
- Lee, C.K., Park, K.K., Hwang, J.K., Lee, S.K., Chung, W.Y., 2008. The Extract of *Prunus persica* Flesh (PPFE) attenuates Chemotherapy-induced Hepatotoxicity in Mice. *Phytother. Res.* 22: 223–227.
- Lee, H. S., Widmer, B. W., 1996. Phenolic Compounds. *Handbook of Food analysis*. 1: 821-894.
- Li, F., Sha, L., Hua-Bin, L., Gui-Fang, De., Wen-hua, L., Shan, W., Xiangrong, X., Feng, C., 2013. Antiproliferative activity of peels, pulps and seeds of 61 fruits. *Journal of Functional Foods*. 5: 1298-1309.
- Li, H., Deng, Z., Wu, T., Liu, R., Loewen, S., Tsao, R., 2012. Microwave-assisted extraction of phenolics with maximal antioxidant activities in tomatoes *Food Chem.* 130: 928–936.

- Li, H., Pordesimo, L., Weiss, J., 2004. High intensity ultrasound-assisted extraction of oil from soybeans. *Food Research International*. 37: 731-738.
- Liu, C-W., Wang, Y-C., Lu, H-C., Chiang, W-D., 2014. Optimization of ultrasound-assisted extraction conditions for total phenols with anti-hyperglycemic activity from *Psidium guajava* leaves. *Process Biochemistry* 49: 1601–1605.
- Liu, G., Xu, X., Hao, Q., Gao, Y., 2009. Supercritical CO₂ extraction optimization of pomegranate (*Punica granatum L.*) seed oil using response surface methodology. *LWT - Food Science and Technology*. 42 (9): 1491-1495.
- Lokesh, D., Binduswari, P., Bhowmik, D., Dutta, A.S., 2010. Free radical scavenging activity of aqueous n- butanol fraction of *Prunus Persica* l aqueous extract. *Der Pharmacia Lettre*.2(5): 379-386.
- Lorimer, J.P., Mason, T.J., 1987. Sonochemistry. Part 1—the physical aspects. *Chemical Society Reviews*. 16: 239-274.
- Luengo, E., Condón-Abanto, S., Condón, S., Álvarez, I., Raso, J., 2014. Improving the extraction of carotenoids from tomato waste by application of ultrasound under pressure. *Sep. Purif. Technol*. 136: 130–136.
- Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Remesy, C. and Jimenez, L., 2004. Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 79: 727-747.
- Marín, FR., Martínez, M., Uribesalgo, T., Castillo, S., Frutos, M.J., 2001. Changes in nutraceutical composition of lemon juices according to different industrial extraction systems. *Food Chem*. 78: 319–24.
- Marques, L.L.M., Panizzon, G.P., Aguiar, B.A.A., Simionato, A.S., Cardozo-Filho, L., Andrade, G., Oliveira, A.G., Guedes, T.A., Mello, J.C.P., 2016. Guaraná (*Paullinia cupana*) seeds: Selective supercritical extraction of phenolic compounds. *Food Chemistry*. 212: 703–711.
- Mason, T., Riera, E., Vercet, A., Lopez-Buesa, P., 2005. Application of ultrasound D.W. Sun (Ed.), *Emerging technologies for food processing*. Elsevier Academic Press. 323–350
- Mason, T.J., 2003. Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future. *Ultrason. Sonochem*. 10: 175-179.
- Mason, T.J., Lorimer, J.P., 2002. General principles T.J. Mason, J.P. Lorimer (Eds.), *Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*. Wiley-VCH Verlag. 25–74.
- McClements, D.J., 1995. Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing. *Trends in Food Science and Technology*. 6: 293-299.
- Meregalli, M., Saorin, P.B., Camera, F., Amaral, A., Zeni, J., Cansian, R., Mignoni, M., Toniazzo B.G., 2020. Conventional and ultrasound-assisted methods for extraction of bioactive

compounds from red araçá peel (*Psidium cattleianum* Sabine). *Arabian Journal of Chemistry*. 13.

Mokrani, A. and Madani, K., 2016. Effect of solvent, time and temperature on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacity of peach (*Prunus persica* L.) fruit. *Separation and Purification Technology* 162: 68-76.

Mudliyar, D., Wallenius, J., Bedade, D., Singhal, R., Madi, N., Shamekh, S., 2019. Ultrasound assisted extraction of the polysaccharide from *Tuber aestivum* and its in vitro antihyperglycemic activity. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*. 20.

Mudliyar, D.S., Wallenius, J.H., Bedade, D.K., Singhal, R.S., Madi, N., Shamekh, S.S., 2019. Ultrasound assisted extraction of the polysaccharide from *Tuber aestivum* and its in vitro anti-hyperglycemic activity. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*. 20:100198.

Mustafa, A., Turner, C., 2011. Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review. *Analytica Chimica Acta*. 703: 8-18.

Nashrulmillah, I.N., Ziad, S.A., 2017. Comparison Between Conventional Extraction and Ultrasound Assisted Extraction of *Labisia Pumila* Sp. in 25-l Mobile Extractor Using Water as Solvent of Extraction. *Chemical engineering transactions*. 56. 781-786.

Noratto, G., Porter, W., Byrne, D., Cisneros-Zevallos, L., 2014. Polyphenolics from peach (*Prunus persica* var. Rich Lady) inhibit tumor growth and metastasis of MDA-MB-435 breast cancer cells in vivo. *Journal of Nutritional Biochemistry*. 25:796–80.

Nowicka, P., Wojdyło, A., 2018. Content of bioactive compounds in the peach kernels and their antioxidant, anti-hyperglycemic, anti-aging properties.

Orazem, P., Stampar, F., Hudina, M., 2011. Quality analysis of “Redhaven” peach fruit grafted on 11 rootstocks of different genetic origin in a replant soil. *Food Chemistry*. 124: 1691- 1698.

Ordoudi, S.A.M., Bakirtzi, C., Tsimidou, M.Z., 2018. The Potential of Tree Fruit Stone and Seed Wastes in Greece as Sources of Bioactive Ingredients.

Pagan, R., Manas, P., Alvarez, I., Condon, S., 1999. Resistance of *Listeria monocytogenes* to ultrasonic waves under pressure at sublethal (manosonication) and lethal (manothermosonication) temperatures. *Food Microbiol*. 16: 139–148.

Palma, M., Barbero, G.F., Piñeiro, Z., Liazid, A., Barroso, C.G., Rostagno, M.A., Prado, J.M., Meireles, M.A.A., 2013. Extraction of natural products: Principles and fundamental aspects. *RSC Green Chemistry*. 58-88.

Palou, A., Serra, F., Pico, C., 2003. General aspects on the assessment of functional foods in the European Union. *Eur J Clin Nutr*. 57: 12–17.

- Pan, Z., Qu, W., Ma, H., Atungulu, G.G., McHugh, T.H., 2011. Continuous and pulsed ultrasound-assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel. *Ultrasonics Sonochemistry*. 18: 1249-1257
- Pan, Z., Qu, W., Ma, H., Atungulu, G.G., McHugh, T.H., 2012. Continuous and pulsed ultrasound-assisted extractions of antioxidants from pomegranate peel. *Ultrasonics Sonochemistry*. 19: 365-372.
- Paniwyrk, L., Beaufoy, E., Lorimer, P. and Mason, J., 2001. The extraction of rutin from flower buds of *Sophora japonica*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, pp. 299-301
- Patist, A., Bates, D., 2007. Ultrasonic innovations in the food industry: From the laboratory to commercial production. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 9(2): 147-154
- Pérez-Alvarez, J.A., 2008. Los alimentos Del bienestar: alimentación Del siglo XXI. *IA Alimentos*. 3: 54.
- Pinela, J., Prieto, M.A., Carvalho, A.M., Barreiro, M.F., Oliveira, M.B.P.P., Barros, L. and Ferreira, I.C.F.R., 2016. Microwave-assisted extraction of phenolic acids and flavonoids and production of antioxidant ingredients from tomato: A nutraceutical-oriented optimization study. *Sep. Purif. Technol.* 164: 114–124.
- Pingret, D., Fabiano-Tixier, A.S., Chemat, F., 2013. Ultrasound-assisted Extraction, In Mauricio, A.R., Juliana, M.P., *Natural Product Extraction: Principles and Applications*. Royal Society of Chemistry. 89-109.
- Plazzotta, S., Ibarz, R., Manzocco, L., Martín-Belloso, O., 2020. Optimizing the antioxidant biocompound recovery from peach waste extraction assisted by ultrasounds or microwaves. *Ultrasonics Sonochemistry*. 63.
- Pohlman, F.W., Dikeman, M.E., Zayas, J.F., 1997. The effect of low intensity ultrasound treatment on shear properties, color stability and shelf-life of vacuum packaged beef semitendinosus and biceps femoris muscles. *Meat Sci.* 45: 329–337.
- Povey, M.J.W., McClements, D.J., 1988. Ultrasonics in food engineering. Part I. Introduction and experimental methods. *Journal of Food Engineering*. 8: 217–245.
- Rahma, E.H., Abd El-Aal, M.H., 1988. Chemical characterization of peach kernel oil and protein: Functional properties, in vitro digestibility and amino acids profile of the flour. *Food Chemistry*. 28. 1: 31-43.
- Ramos, L., Kristenson, E. M., Brinkman, U. A. T., 2002. Current use of pressurised liquid extraction and subcritical water extraction in environmental analysis. *Journal of Chromatography*. 975: 3–29.

- Raturi, R., Sati, S.C., Singh, H., Sati, M.D., Bahuguna, P., Badoni, P.P., 2011. Chemical examination and anti-inflammatory activity of prunus persica steam bark. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 3: 315-317.
- 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 & Emerging Technologies*. 45: 335-343.
- Rice-Evans, C.A., 2001. Flavonoid Antioxidants. *Current medicinal chemistry*. 8: 797-807.
- Riera, E., Golás, Y., Blanco, A., Gallego, J.A., Blasco, M., Mulet, A., Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 11, Issues 3–4, 2004, Pages 241-244,
- Roberfroid, M.B., 2002. Global view on functional foods: European perspectives. *Br J Nut.* 88: 133–138
- Rodrigues, S., Pinto, G., Fernandes, F., 2008. Optimization of ultrasound extraction of phenolic compounds from coconut (*Cocos nucifera*) shell powder by response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry*. 15: 95–100.
- Rossato, S., Branco, H.C., Raseira, M., Moreira, J.C., Zuanazzi, J., 2009. Antioxidant Potential of Peels and Fleshes of Peaches from Different Cultivars. *Journal of medicinal food*. 12: 1119-1126.
- Rostagno, A., Palma, M. and Barroso, C., 2003. Ultrasound-assisted extraction of soy isoflavones *Journal of Chromatography A*, 1012, pp. 119-128
- S. Dabbou, S. Maatallah, A. Castagna, M. Guizani, W. Sghaier, H. Hajlaoui, A. Ranieri. (2017). Carotenoids, Phenolic Profile, Mineral Content and Antioxidant Properties in Flesh and Peel of *Prunus persica* Fruits during Two Matur ation Stages. *Plant Foods Hum Nutr.* 72:103 110
- Saifullah, M., McCullum, R., McCluskey, A., Vuong, Q., 2020. Comparison of conventional extraction technique with ultrasound assisted extraction on recovery of phenolic compounds from lemon scented tea tree (*Leptospermum petersonii*) leaves. *Heliyon*.6(4): 2405-8440.
- Saini, R.K., Keum, Y.S., 2018. Carotenoid extraction methods: A review of recent developments. *Food Chem.* 90–103
- Saini, R.K., Keum, Y.S., 2018. Carotenoid extraction methods: A review of recent developments. *Food Chemistry*.240:90–103.
- Santos, H.M., Lodeiro, C., Capelo-Martínez, J.L., 2009. The power of ultrasound J.-L. Capelo-Martínez (Ed.), *Ultrasound in Chemistry: Analytical Applications*, Wiley-VCH Verlag, Germany. 1–16.
- Sapkale, G., Patil, S. M., Surwase, U.S., Bhatbhage, P.K, 2010. Supercritical fluid extraction.

- Seok-Jong, S., Byung-Soo, K., Un-Ho, J., Moon-Je, H., In-Seon, L., Cheorl-Ho, K., 2006. Pharmacological Characterization of Orally Active Cholinesterase Inhibitory Activity of *Prunus persica* L. Batsch in Rats. *Journal of Molecular Neuroscience*. 29: 101-108.
- Shahidi, F., Wanasundara, P.K.J.P.D., 1992. Phenolic antioxidants. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 23: 67-103.
- Shin, T.Y., Park, S.B., Yoo, J.S., Kim, I.K., Lee, H.S., Kwond, T.K., Kim, M.K., Kim, J.C., Kim, S.H., 2010. Anti-allergic inflammatory activity of the fruit of *Prunus persica*: Role of calcium and NF- κ B. *Food and Chemical Toxicology*. 48: 2797–2802.
- Shirsath, S.R., Sonawane, S.H., Gogate, P.R., 2012. Intensification of Extraction of Natural Products Using Ultrasonic Irradiations – A Review of Current Status. *Chemical Engineering and Processing*. 53: 10-23.
- Siddiq, M., Liavoga, A., Greiby, I., 2012. Peaches and Nectarines. *Handbook of Fruits and Fruit Processing*: 535-549
- Simpson, N.J.K., Wells, M.J.M., 2000. Introduction to Solid-phase extraction. In Simpson N.J.K *Solid-phase extraction Principles, Techniques, and Applications*. 1: 1-16.
- Soobrattee, M.A., Neergheen, V.S., Luximon-Ramma, A., Aruoma, O.I., Bahorun T., 2005: Phenolics as potential antioxidant therapeutic agents: mechanism and actions. *Mutation Res*. 579: 200–213.
- Sroka, Z., Cisowski, W., 2003. Hydrogen peroxide scavenging, antioxidant and anti-radical activity of some phenolic acids. *Food and Chemical Toxicology*. 41: 753-758.
- Suslick, K.S., 1989. The Chemical Effects of Ultrasound. *Scientific American*. 80-86
- Suslick, K.S., Didenko, Y., Fang, M.M., Hyeon, T., Kolbeck, K.J., McNamara, W.B.III, Mdleleni, M.M., Wong, M., 1999. Acoustic Cavitation and Its Chemical Consequences, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*. 357: 335-353.
- Suslick, K.S., Eddingsaas, N. C., Flannigan, D.J., Hopkins, S.D., Xu, H., 2011. Extreme conditions during multibubble cavitation: Sonoluminescence as a spectroscopic probe. *Ultrasonics Sonochemistry*. 18(4): 842-846.
- Terigar, B., Balasubramanian, S., Boldor, D., 2010. An analysis of the microwave dielectric properties of solvent-oil feedstock mixtures at 300-3000 MHz. *Bioresource technology*.
- Tian, Y., Xu, Z., Zheng, B., Lo, Y.M., 2013. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of pomegranate (*Punica granatum* L.) seed oil. *Ultrasonics Sonochemistry*. 20: 202-208.
- Tomas-Barberan, F.A., Gil, M.I., Cremin, P., Waterhouse, A.L., Hess-Pierce, B., Kader, A.A., 2001. HPLC-DAD-ESIMS analysis of phenolic compounds in nectarines, peaches, and plums *J. Agric. Food Chem*. 49: 4748-4760.

Tsiaka, T., Sinanoglou, V.J., Zoumpoulakis, P., 2017. Extracting bioactive compounds from natural sources using green high energy approaches: Trends and opportunities in lab and large scale applications. *Ingredients extraction by physicochemical methods in foods*: 307-348

United States Department of Agriculture Foreign, 2021. *Agricultural Service Fresh Peaches and Cherries: World Markets and Trade*.

Ünver, A., 2016. Applications of Ultrasound in Food Processing. *Green Chemistry & Technology Letters*. 2(3): 121-126

Usharani, C., Nori, K., Vimochana, B., 2014. Pharmacological evaluation on glucose lowering efficacy of leave of *Prunus persica*. *Ijipsr*.2(7): 1321-1336.

Vilkhu, K., Mawson, R., Simons, L., Bates, D., 2008. Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry - A review. *Innovative Food Science Emerging*. 9: 161-169.

Vinatoru, M., 2001. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs. *Ultrasonics Sonochemistry*. 8: 303-313.

Wang, L., Weller, C.L., 2006. Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants. *Trends in Food Science & Technology*. 17: 300-312.

Wegglar, B.A., Gruber, B., Teehan, P., Jaramillo, R., Dorman, F.L., 2020. Chapter 5 - Inlets and sampling, Editor(s): Nicholas H. Snow, *Separation Science and Technology*, Academic Press. 12: 141-203,

Wegglar, B.A., Gruber, B., Teehan, P., Jaramillo, R., Dorman, F.L., 2020. Chapter 5 - Inlets and sampling, Editor(s): Nicholas H. Snow. *Separation Science and Technology*. Academic Press. 12: 141-203.

Wells, M.J.M., 2003. *Principles of Extraction and the Extraction of Semivolatile Organics from Liquids*.

Wu, H., Hulbert, G.J., Mount, J.R., 2000. Effects of ultrasound on milk homogenization and fermentation with yogurt starter. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 1: 211-218.

Wu, H., Shi, J., Xue, S., Kakuda, Y., Wang, D., Jiang, Y., Ye, X., Li, Y., 2011. Subramanian J. Essential oil extracted from peach (*Prunus persica*) kernel and its physicochemical and antioxidant properties. *Lebensm Wiss Technol.* 44(10):2032-2039.

Wu, J., Lin, L. and Chau, F., 2001. Ultrasound-assisted extraction of ginseng saponins from ginseng roots and cultured ginseng cells Wu J., Lin L. and Chau F. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, pp. 347-352.

Xi, J., He, L., Yan, L., 2017. Continuous extraction of phenolic compounds from pomegranate peel using high voltage electrical discharge. *Food Chemistry*. 230: 354-361.

Xi, W., Zheng, Q., Lu, J., Quan, J., 2017. Comparative Analysis of Three Types of Peaches: Identification of the Key Individual Characteristic Flavor Compounds by Integrating Consumers' Acceptability with Flavor Quality. Horticultural Plant Journal.3(1): 1-12,

Xi, W.P., Zhang, Q.Y., Lu, X.Y., Wei, C., Yu, S., Zhou, Z.Q., 2014. Improvement of flavour quality and consumer acceptance during postharvest ripening in greenhouse peaches by carbon dioxide enrichment. Food Chem.164: 219-227.

Xiaohua, Y., Zhimin, X., Witoon, P., Joan, K., 2006. Improving extraction of lutein from egg yolk using an ultrasound-assisted solvent method. Journal of Food Science. 71: 239-241.

Xu, J., Yu, M., Ma, R., Shen, Z., 2013. CN102919972 (A) – portable labor-saving shell cracking and seed taking device for peach kernels.

Yu, Y., Fu, J., Xu, Y., 2018. Genome re-sequencing reveals the evolutionary history of peach fruit edibility. Nat Commun. 9.

Zeng, S., Long, J., Sun, J., Wang, G., Zhou, L., 2022. A review on peach gum polysaccharide: Hydrolysis, structure, properties and applications. Carbohydrate Polymers.279.

Zhang, R., Xu, Y., Shi, Y., 2003. The extracting technology of flavonoids compounds. Food and Machinery. 1: 21-22.

Zhang, Z.S., Wang, L.J., Li, D., Jiao, S.S., Chen, X.D., Mao, Z.H., 2008. Ultrasound assisted extraction of oil from flaxseed. Separation and Purification Technology. 62: 192-198.

Zheng, X., Liu, B., Li, L., Zhu, X., 2011. Microwave-assisted extraction and antioxidant activity of total phenolic compounds from pomegranate peel. Journal of Medicinal Plants Research. 5(6): 1004-1011

Zheng, Y., Crawford, G. & Chen, X., 2014. Archaeological evidence for peach (*Prunus persica*) cultivation and domestication in China. PLoS ONE. 9.

Zhigang, T., Xiaodon, H., Xuying, W., Yayi, H., Boyu, S., Xin, W., Qizhen, Z., Qusheng, F., 2003. Protective effects of CVPM on vascular endothelium in rats fed cholesterol diet. Clinica Chimica Acta. 333(1): 85-90.

Zhu, X., Li, F., Yang, X., Zhao, L., 2011. CN102100765 (A) – Processing technique of peach kernels.

ΕΛΓΟ “Δήμητρα” 2014 Χαρακτηριστικά νέων ποικιλιών ροδακινιάς και νεκταρινιάς

ΕΛΣΤΑΤ ΕΤΗΣΙΑ ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ: Έτος 2018

Κοτσερίδης, Γ., Προξενιά, Ν., 2012. Προσδιορισμός φαινολικών συστατικών. Οινολογία Ι Εργαστηριακές ασκήσεις. Γεωπονικό πανεπιστήμιο Αθηνών. 32-33.

Παπαγεωργίου, Γ.Ε., 2005. Βιοχημεία Ελευθέρων Ριζών, Αντιοξειδωτικά και Λιπιδική Υπεροξειδάση, University Studio Press. 114-126.

Παπαϊκονόμου, Λ., 2016. Εκχύλιση φαινολικών συστατικών από φλοιούς ροδιού με τη μέθοδο των μικροκυμάτων.

Τζηκαλιός, Ζ., 2005. Η ολοκληρωμένη παραγωγή ροδάκινων και η μετασυλλεκτική τους μεταχείριση. Εκδόσεις Γαρταγάνη.