



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ-ΑΓΡΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΜΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΩΝ
ΦΥΤΩΝ (ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ, ΜΕΤΑΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ
ΥΨΗΛΗΣ ΠΡΟΣΤΙΘΕΜΕΝΗΣ ΑΞΙΑΣ)

Τίτλος εργασίας:

**Αξιολόγηση των τεχνολογιών εκχύλισης ελαίου από τους σπόρους και
τον πολτό του ιπποφαούς**

«Ελαιο ιπποφαούς. Συγκριτική μελέτη μεθόδων εξαγωγής»

Φωτεινή Σιαματά

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Χρυσούλα Παπαϊωάννου

Ιανουάριος 2023

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές μου και κυρίως την επιβλέπουσά μου, Χρυσούλα Παπαϊωάννου για την πολύτιμη καθοδήγησή τους και υποστήριξη κατά την ολοκλήρωση του ΠΜΣ γενικότερα και της εργασίας μου ειδικότερα.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία έλαβε χώρα μια σύγκριση των μεθόδων εκχύλισης ελαίου από τους σπόρους και τον πολτό του ιπποφαούς. Όπως διαπιστώθηκε από τη σύγκριση αυτή η SCFE-CO₂ θεωρήθηκε ως μια πιθανή μέθοδος για την εκχύλιση ελαίου ιπποφαούς τόσο από σπόρους όσο και από πολτό. Αυτή η διαπίστωση βασίστηκε στις υψηλές ανακτήσεις ελαίου, που αποδίδουν έλαια καλής διατροφικής ποιότητας. Η εκτιμώμενη τιμή του ελαίου σπόρων και πολτού που απαιτείται για να εξισορροπηθεί, χρησιμοποιώντας την SCFE-CO₂ ως την πιθανή μέθοδο ανάκτησης ελαίου, είναι 390 \$/kg και 700 \$/kg αντίστοιχα. Τέλος θεωρήθηκε πιθανώς ότι η πώληση υποπροϊόντων (συγκεκριμένα χυμός), η ανάπτυξη μιας αποτελεσματικής μεθόδου συγκομιδής (μηχανικά συστήματα) και η αυξημένη απόδοση εκχύλισης των ελαίων μπορεί να συμβάλουν σε μεγαλύτερες συνεισφορές στην αντιστάθμιση, στις τιμές των ελαίου σπόρων και πολτού, καθώς και του κεφαλαιακού και λειτουργικού κόστους (δηλαδή αγορά συστήματος SCFE, πρώτης ύλης και αναλώσιμων), που σχετίζεται με την SCFE-CO₂.

Λέξεις - κλειδιά: ιπποφαές, μέθοδοι εκχύλισης ελαίου, ανάκτηση ελαίου, ποιότητα ελαίου

Abstract

In the present work, a comparison of oil extraction methods from sea buckthorn seeds and pulp took place. As found from this comparison, SCFE-CO₂ was considered as a potential method for extracting sea buckthorn oil from both seeds and pulp. This finding was based on the high oil recoveries that yield oils of good nutritional quality. The estimated price of seed and pulp oil needed to break even, using SCFE-CO₂ as a potential oil recovery method, is \$390/kg and \$700/kg respectively. Finally, it was considered possible that the sale of by-products (specifically juice), the development of an efficient harvesting method (mechanical systems) and the increased efficiency of oil extraction may contribute to greater contributions to compensation, seed and pulp oil prices, as well as capital and operational costs (i.e., SCFE system purchase, raw material and consumables), associated with SCFE-CO₂.

Keywords: *sea buckthorn, oil extraction methods, oil recovery, oil quality*

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	ii
Abstract.....	iii
Πίνακας Περιεχομένων.....	iv
Κατάλογος Εικόνων και Σχημάτων	ix
Κατάλογος Πινάκων	xi
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Το ιπποφαές ως πηγή προϊόντων φαρμακοδιατροφικών σκευασμάτων.....	1
1.2 Δυνατότητες διερεύνησης επεξεργασίας ιπποφαούς	2
1.3 Στόχοι της εργασίας	3
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	4
2.1 Ιπποφαές	4
2.1.1 Περιγραφή και ιστορία	4
2.1.2 Διατροφική σύνθεση.....	6
2.1.3 Ιατρικές εφαρμογές.....	10
2.1.4 Τάσεις στις εφαρμογές του ιπποφαούς	11
2.1.5 Παγκόσμια παρουσία του ιπποφαούς	13
2.2 Τεχνολογίες εκχύλιση ελαίου	14
2.2.1 Εισαγωγή στην εκχύλιση ελαίου	14
2.2.2 Προετοιμασία ελαιοποιήσιμων υλικών	16
2.2.2.1 Καθαρισμός.....	16
2.2.2.2 Αποφλοιώση	16
2.2.2.3 Σύνθλιψη.....	17
2.2.2.4 Προετοιμασία.....	17
2.2.2.5 Νιφαδοποίηση.....	18
3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΕΛΑΙΟΥ.....	20
3.1 Έκθλιψη για την παραγωγή ελαίου (oil pressing)	20

3.1.1 Ιστορικό και εφαρμογές.....	20
3.1.2 Θεωρία	21
3.1.3 Ψυχρή έκθλιψη	23
3.1.4 Προ-έκθλιψη (pre-pressing).....	23
3.1.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα έκθλιψης.....	24
3.1.6 Έρευνα	25
3.1.7 Εφαρμογές στο ιπποφαές.....	28
3.2 Εκχύλιση με διαλύτη.....	28
3.2.1 Ιστορικό και εφαρμογές.....	28
3.2.2 Θεωρία	29
3.2.3 Επιλογή διαλύτη.....	32
3.2.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα εκχύλισης με διαλύτη.....	34
3.2.5 Έρευνα	34
3.2.6 Εφαρμογές στο ιπποφαές.....	36
3.3 Εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό (Supercritical Fluid Extraction (SCFE))	37
3.3.1 Ιστορικό και εφαρμογές.....	37
3.3.2 Θεωρία	38
3.3.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα εκχύλισης με υπερκρίσιμο ρευστό	42
3.3.4 Έρευνα	43
3.3.5 Εφαρμογές στο ιπποφαές.....	46
3.4 Εκχύλιση με νερό.....	48
3.4.1 Ιστορικό και εφαρμογές.....	48
3.4.2 Θεωρία	49
3.4.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα εκχύλισης με νερό	51
3.4.4 FRIOLEX [®]	51
3.4.5 Εφαρμογές στο ιπποφαές.....	55
3.5 Ενζυμικά υποβοηθούμενη εκχύλιση (Enzyme Assisted Extraction).....	55

3.5.1 Ενζυμικά υποβοηθούμενη έκθλιψη	55
3.5.2 Ενζυμικά υποβοηθούμενη εκχύλιση με διαλύτη	56
3.5.3 Ενζυμικά υποβοηθούμενη εκχύλιση με νερό.....	56
3.5.4 Έρευνα	57
3.6 Ποιότητα ελαίου	57
3.6.1 Έρευνα	58
3.6.2 Εφαρμογές στο ιπποφαές.....	60
3.7 Επισκόπηση της προετοιμασίας των σπόρων και του πολτού του ιπποφαούς..	60
3.7.1 Εργαστηριακή μέθοδος εκχύλισης ελαίου.....	63
4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	64
4.1 Συλλογή από σπόρους ιπποφαούς.....	64
4.2 Προετοιμασία πειραματικού υλικού	65
4.2.1 Εργαστηριακή προετοιμασία σπόρων και πολτού για εκχύλιση	65
4.2.1.1 Εκχύλιση χυμού	66
4.2.1.2 Ξήρανση.....	68
4.2.1.3 Διαχωρισμός	68
4.2.2 Ανάπτυξη πιλοτικής διαδικασίας.....	69
4.2.2.1 Εκχύλιση χυμού	70
4.2.2.2 Ξήρανση.....	71
4.2.2.3 Διαχωρισμός	72
4.2.2.4 Ταξινόμηση διαχωρισμένων κλασμάτων.....	72
4.2.2.5 Υπολογισμός ισοζυγίου μάζας.....	73
4.2.2.6 Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε υγρασία	73
4.2.2.7 Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων πειραματικών υλικών	74
4.2.2.8 Δειγματοληψία και μείωση του μεγέθους του δείγματος	75
4.3 Πειράματα εκχύλισης ελαίου.....	75
4.3.1 Εκχύλιση με διαλύτη.....	75

4.3.2 Εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό.....	78
4.3.3 Κοχλιωτή έκθλιψη ή έκθλιψη με πιεστήριο	83
4.3.4 Εκχύλιση με νερό.....	86
4.3.5 Συσκευασία και αποθήκευση των εκχυλισμένων ελαίων.....	89
4.4 Μέθοδοι ανάλυσης ποιότητας ελαίου.....	89
4.4.1 Απομόνωση των σπόρων	90
4.4.2 Διαδικασία εκχύλισης ελαίου με μείγμα διαλυτών χλωροφόρμιου-μεθανόλης	91
4.4.3 Διαδικασίες ανάλυσης θρεπτικών χαρακτηριστικών.....	92
4.4.3.1 Ανάλυση σύνθεσης λιπαρών οξέων.....	92
4.4.3.2 Ανάλυση τοκοφερόλης και τοκοτριενόλης.....	94
4.4.3.3 Προσδιορισμός ολικών καροτενοειδών	94
4.4.3.4 Ταυτοποίηση στερολών	95
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	97
5.1 Το υποφαές ως πειραματικό υλικό	97
5.2 Επεξεργασία καρπών	98
5.2.1 Εργαστηριακή επεξεργασία καρπών υποφαούς	98
5.2.2 Πιλοτική διαδικασία: αποτελέσματα εργαστηρίου.....	100
5.2.3 Περιεκτικότητα σε υγρασία των επεξεργασμένων υλικών.....	103
5.2.4 Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων πειραματικών υλικών	104
5.3 Δοκιμές εκχύλισης ελαίου	105
5.3.1 Περιεκτικότητα σε έλαιο του προϊόντος.....	105
5.3.2 Εκχύλιση με διαλύτη.....	109
5.3.3 Εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό.....	110
5.3.4 Κοχλιωτή έκθλιψη	115
5.3.5 Εκχύλιση με νερό.....	117
5.3.6 Σύνοψη εκχύλισης ελαίου.....	120

5.4 Ποιότητα ελαίου	122
5.4.1 Λιπαρά οξέα.....	122
5.4.2 Τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες.....	127
5.4.3 Ολικά καροτενοειδή.....	133
5.4.4 Στερόλες.....	137
5.4.5 Σύνοψη ποιότητας ελαίου	141
5.5 Οικονομική ανάλυση	143
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	150
6.1 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	153
Βιβλιογραφία	155

Κατάλογος Εικόνων και Σχημάτων

Σχήμα 2.1. α) Θηλυκός θάμνος υποφαούς με ώριμες συστάδες ή κορμούς (cobs) καρπών και β) Αρσενικός θάμνος υποφαούς	5
Σχήμα 2.2. Φλαβονόλες ως ποσοστό των συνολικών φαινολικών ενώσεων (καμφερόλη, κερκετίνη, μυρικετίνη, π-κουμαρικό οξύ, καφεϊκό οξύ, φερουλικό οξύ, π-υδροξυ-βενζοϊκό οξύ και ελλαγικό οξύ) στους καρπούς ορισμένων συνηθισμένων φρούτων (Häkkinen <i>et al.</i> , 1999 α).....	8
Σχήμα 3.1. Καμπύλη συμπίεσης που σχετίζεται με τον όγκο (αναλογία συμπίεσης = $V1/V2$) του υλικού που μετατοπίζεται κατά μήκος της απόστασης της κλωβοστοιχίας, κατά την κοχλιωτή έκθλιψη (Hilton, 1999; Ward, 1976).....	22
Σχήμα 3.2. Σχηματική απεικόνιση της ροής του διαλύτη σε έναν εκχυλιστή διήθησης και εμφύθισης (Milligan, 1976).....	31
Σχήμα 3.3. Στάδια διαδικασίας ενός τυπικού συστήματος SCFE (McHugh and Krukonis, 1986; King, 1997).....	38
Σχήμα 3.4. Διάγραμμα φάσης που δείχνει την υπερκρίσιμη περιοχή για μια μεμονωμένη ουσία (Sihvonen <i>et al.</i> , 1999).....	39
Σχήμα 3.5. Σωρευτική σύνθεση και ποσότητες συστατικών που περιέχουν έλαιο και που ανακτώνται από την SCFE-CO ₂ σε αυξανόμενες πιέσεις (Brogle, 1982)	41
Σχήμα 3.6. Διαχωρισμός στερεών και υγρών κλασμάτων με χρήση φυγόκεντρου διαχωριστήρα (Bott and Schötiler, 1989).....	50
Σχήμα 3.7. Διαύγαση ελαίου (αφαίρεση νερού και υπολειμματικών στερεών) με φυγόκεντρο διαχωριστή (Bott και Schötiler, 1989).....	50
Σχήμα 3.8. Διάγραμμα ροής λειτουργίας μονάδας FRIOLEX® (Hruschka, 2000)	53
Σχήμα 3.9. Σχετική θέση της διαδικασίας FRIOLEX® έναντι των κοινών τεχνολογιών εκχύλισης ελαίου (Schmulgen 2000)	54
Σχήμα 3.10. Ένας ολοκληρωτής με το κυλινδρικό πλέγμα να έχει αφαιρεθεί για είναι ορατά τα πτερύγια από καουτσούκ για το διαχωρισμό σπόρων/πολτού.....	62
Σχήμα 4.1. Εξαρτήματα του πιεστηρίου για την εξαγωγή του χυμού από τους καρπούς του υποφαούς.....	66
Σχήμα 4.2. α) Διάταξη πιεστηρίου καρπών με καλούπι και σχάρα, β) διάταξη καλουπιού και σχάρας και γ) κάτοψη της διάταξης καλουπιού και σχάρας μέσα στο δοχείο χυμού.....	67
Σχήμα 4.3. α) Πιεστήριο καρπών κατά τη λειτουργία εξαγωγής χυμού, β) πίτα μέσα στο καλούπι μετά την έκθλιψη και γ) συλλογή χυμού μέσα στο δοχείο χυμού.....	67
Σχήμα 4.4. Πιλοτική διαδικασία που περιλαμβάνει τα στάδια εκχύλισης χυμού, ξήρανσης και διαχωρισμού για την παραγωγή σπόρων και νιφάδων-πολτού.....	69
Σχήμα 4.5. Συσκευή εκχύλισης ελαίου Goldfish	76

Σχήμα 4.6.Διευρυμένη άποψη μιας μονάδας εκχύλισης.....	76
Σχήμα 4.7.Σύστημα εκχύλισης με υπερκρίσιμο υγρό και κύρια στοιχεία (δεν φαίνεται το δοχείο συλλογής ελαίου)	79
Σχήμα 4.8. Τοποθέτηση του δείγματος στο δοχείο εκχύλισης	80
Σχήμα 4.9.Σχηματική απεικόνιση του συστήματος SCFE, που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές εκχυλίσεις ελαίων σπόρων και πολτού υποφαούς με τα στοιχεία να αποτελούν τα εξής: 1) συμπιεσμένο αέριο CO ₂ , 2) και 9) μετρητές πίεσης, 3) φίλτρο, 4) συμπιεστής τύπου διαφράγματος, 5) ρυθμιστής αντίθλιψης, 6) δοχείο εκχύλισης, 7) ελεγκτής ένδειξης θερμοκρασίας, 8) θερμοστοιχείο, 10) δίσκος θραύσης, 11) ελεγκτής θερμοκρασίας, 12) θερμαντήρας, 13) βαλβίδα μέτρησης, 14) βαλβίδα απελευθέρωσης, 15) δοχείο συλλογής ελαίου, 16) δείκτης ρυθμού ροής, 17) αθροιστής ροής και 18) εκχύλισηCO ₂	81
Σχήμα 4.10.Κοχλιωτό πιεστήριο (προσαρτημένο στη βάση του αναμκτήρα), υπολογιστής και σύστημα συλλογής δεδομένων για τις δοκιμές της κοχλιωτής έκθλιψης	83
Σχήμα 4.11. Σχηματική απεικόνιση του κοχλιωτού πιεστηρίου και της τοποθέτησης του θερμοστοιχείου για παρακολούθηση θερμοκρασίας με τα επιμέρους στοιχεία να αποτελούν: 1) είσοδος τροφοδοσίας σπόρων και νιφάδων-πολτού, 2) ρεύμα εκχύλισης ελαίου, (3) συλλεγμένο έλαιο, (4) βαρέλι κοχλιωτού πιεστηρίου, 5) δακτύλιος θέρμανσης, 6) πίτα έκθλιψης και 7) περιβάλλον.	84
Σχήμα 5.1. α) Δείγμα (περίπου 10 g) των καρπών της ποικιλίαςIndian-Summer, β) δείγμα (περίπου 10 g) των καρπών του υποείδους sinensis και γ) μετρούμενο πλάτος (W)των καρπών της ποικιλίαςIndian-Summer	98
Σχήμα 5.2.Τελικά δείγματα που λαμβάνονται από την πιλοτική διαδικασία (α) σπόροι και β) νιφάδες-πολτός)	102
Σχήμα 5.3.α) Σχετικό μέγεθος ποικιλίας σπόρων Indian-Summer και β) διάσταση μέτρησης σπόρων	104
Σχήμα 5.4.Ποσοστό του μέγιστου ελαίου που ανακτάται από σπόρους και νιφάδες-πολτό υποφαούς, χρησιμοποιώντας σύστημα SCFE-CO ₂ , που λειτουργεί για 6 ώρες (οι μετρήσεις λήφθηκαν σε βήματα 1 ώρες). Το μέγιστο (100%) αντιπροσωπεύει εκχύλιση με διαλύτη με χρήση πετρελαϊκού αιθέρα (σημείωση: οι τυπικές αποκλίσεις για την καμπύλη «σπόροι (άλεση για 30 sec)» είναι μικρότερες από τα σημεία δεδομένων που παρουσιάζονται για 3, 4, 5 και 6 ώρα)	111

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 2.1. Σύγκριση των συγκεντρώσεων βιταμίνης C (mg/100 g φρούτου) σε διαφορετικά φρούτα (Lee and Kader, 2000; Li and Schroeder, 1996).....	7
Πίνακας 2.2.Συστατικά και κατηγορίες προϊόντων υποφαούς (Li, 1998).....	12
Πίνακας 2.3.Ορισμένες κύριες πηγές φυτικών ελαίων (Johnson, 1997; Bockisch, 1998; Yang and Kallio, 2001).....	14
Πίνακας 3.1. Κρίσιμα σημεία ορισμένων ρευστών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές SCFE (Mchugh and Krukoni, 1986)	39
Πίνακας 3.2.Φυσικοχημικές ιδιότητες ρευστών σε διαφορετικές καταστάσεις (Rizvi <i>et al.</i> , 1986)	40
Πίνακας 3.3.Ελαιοποιήσιμα υλικά που έχουν δοκιμαστεί με τη διαδικασία FRIOLEX® (Schmulgen, 2000).....	52
Πίνακας 4.1.Σύνοψη των μεθόδων εκχύλισης ελαίου και των υλικών πετρελαίου με το $\sqrt{}$ υποδηλώνει ανάκτηση ελαίου	90
Πίνακας 5.1.Περιεκτικότητα υγρασίας (% υγρή βάση) επιλεγμένων υλικών κατά την πιλοτική επεξεργασία καρπών υποφαούς.....	103
Πίνακας 5.2.Κατανομή μεγέθους σωματιδίων πιλοτικά επεξεργασμένων υλικών με τις μέσες τιμές και τις τυπικές αποκλίσεις να παρουσιάζονται ως ποσοστά μάζας (% κατά βάρος)	104
Πίνακας 5.3.Περιεκτικότητα σε έλαιο σπόρων και πολτού από αποψυγμένους, μη επεξεργασμένους καρπούς και σπόρους, νιφάδες-πολτό και χυμό από την πιλοτική διαδικασία (σε % _C κατά βάρος), που προσδιορίζεται με εκχύλιση χλωροφορμίου/μεθανόλης.....	106
Πίνακας 5.4.Σύγκριση της περιεκτικότητας σε σπόρους των κατεψυγμένων καρπών (% κατά βάρος) και της περιεκτικότητας σε έλαιο (% _C κατά βάρος) σε σπόρους και πολτό από ολόκληρους, κατεψυγμένους καρπούς του υποείδους <i>sinensis</i> , του υποείδους <i>mongolica</i> και της ποικιλίας Indian-Summer.....	108
Πίνακας 5.5.Μετρούμενος όγκος του CO ₂ που καταναλώθηκε σε L (εξαεριζόμενο CO ₂) μετά από 6 ώρες και 3 ώρες SCFE-CO ₂	112
Πίνακα 5.6.Υπολογισμένη μάζα CO ₂ που καταναλώθηκε σε kg (εξαεριζόμενο CO ₂) μετά από 6 και 3 ώρες SCFE-CO ₂	113
Πίνακα 5.7.Διαλυτότητες των ελαίων των σπόρων και του πολτού εκφρασμένες σε % κατά βάρος ..	114
Πίνακα 5.8.Σύνοψη δεδομένων δοκιμών κοχλιωτής έκθλιψης σε σπόρους.....	115
Πίνακας 4.9.Θερμοκρασίες εκχυλισμένου σε διάφορες θέσεις της κοχλιωτής έκθλιψης	116
Πίνακας 5.10. Κλάσματα υλικών και ανακτήσεις ελαίου από καρπούς υποφαούς (εκφρασμένα ως % κατά βάρος) από μια διαδικασία εκχύλισης ελαίου με νερό	118
Πίνακας 5.11. Σύνοψη δεδομένων ανάκτησης ελαίου από δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη,SCFE-CO ₂ , κοχλιωτής έκθλιψης και εκχύλισης με νερό	120

Πίνακας 5.12.Κύρια λιπαρά οξέα και επίπεδα συγκέντρωσης στο έλαιο σπόρων ως ποσοστό μάζας (% κατά βάρος) των συνολικών λιπαρών οξέων.....	122
Πίνακας 5.13. Κύρια λιπαρά οξέα και επίπεδα συγκέντρωσης στο έλαιο σπόρων από δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO ₂ και κοχλιωτής έκθλιψης (εκφρασμένα ως ποσοστό μάζας (% κατά βάρος) των συνολικών λιπαρών οξέων).....	124
Πίνακας 5.14. Κύρια λιπαρά οξέα και επίπεδα συγκέντρωσης στο έλαιο σπόρων από δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO ₂ και κοχλιωτής έκθλιψης (εκφρασμένα ως ποσοστό μάζας (% κατά βάρος) των συνολικών λιπαρών οξέων).....	125
Πίνακας 5.15. Κύρια λιπαρά οξέα και επίπεδα συγκέντρωσης στο έλαιο πολτού από δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO ₂ και κοχλιωτής έκθλιψης (εκφρασμένα ως ποσοστό μάζας (% κατά βάρος) των συνολικών λιπαρών οξέων).....	126
Πίνακας 5.16.Κύριες τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες και επίπεδά τους στο έλαιο σπόρων(εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου).....	127
Πίνακας 5.17.Κύριες τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες και επίπεδά τους στο έλαιο σπόρων από δοκιμές με την εκχύλιση με διαλύτη, την SCFE-CO ₂ και την κοχλιωτή έκθλιψη (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου).....	129
Πίνακας 5.18.Κύριες τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες και επίπεδά τους στο έλαιο πολτού (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου).....	131
Πίνακας 5.19.Κύριες τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες και επίπεδά τους σε έλαιο πολτού σε δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO ₂ και εκχύλιση με νερό (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου).....	132
Πίνακας 5.20. Κύριες τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες και επίπεδά τους στο έλαιο πολτού σε δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO ₂ και εκχύλισης με νερό (εκφρασμένα ως ποσοστό μάζας (% κατά βάρος) των συνολικών τοκοφερολών και τοκοτριενολών)	132
Πίνακας 5.21.Ολικά καροτενοειδή στο έλαιο σπόρων (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου).....	133
Πίνακας 5.22.Ολικά καροτενοειδή στο έλαιο σπόρων από δοκιμές με την εκχύλιση με διαλύτη, την SCFE-CO ₂ και την κοχλιωτή έκθλιψη (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου)	134
Πίνακας 5.23.Ολικά καροτενοειδή στο έλαιο πολτού (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου).....	135
Πίνακας 5.24. Ολικά καροτενοειδή σε έλαιο πολτού σε δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO ₂ και εκχύλιση με νερό (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου).....	136
Πίνακας 5.25. Ταυτοποιημένες στερόλες και επίπεδά τους στο έλαιο σπόρων(εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου).....	138
Πίνακας 5.26.Ταυτοποιημένες στερόλεςκαι επίπεδά τους στο έλαιο σπόρωναπό δοκιμές με την εκχύλιση με διαλύτη, την SCFE-CO ₂ και την κοχλιωτή έκθλιψη (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου).....	138
Πίνακας 5.27. Ταυτοποιημένες στερόλες και επίπεδά τους στο έλαιο πολτού (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου).....	140

Πίνακας 5.28. Ταυτοποιημένες στερόλες και επίπεδά τους σε έλαιο πολτού σε δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO ₂ και εκχύλιση με νερό (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου).....	140
Πίνακας 5.29. Ποιοτική αξιολόγηση των παραμέτρων ποιότητας των ελαίων σε σχέση με τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο εκχύλισης (σειρά αυξανόμενης συγκέντρωσης από χαμηλή σε υψηλή και σε υψηλότερη).....	143
Πίνακας 5.30.Ανάλυση της πίτας έκθλιψης	144
Πίνακας 5.31.Πιθανές τιμές στην αγορά των υποπροϊόντων του υποφαούς για την εκτίμηση της αξίας του χυμού και του απολιπαθέντος άλευρου.....	146
Πίνακας 5.32.Προτεινόμενες πιθανές τιμές αγοράς για υλικά υποφαούς για την κάλυψη της αγοράς ενός συστήματος SCFE	147
Πίνακας 5.33.Περίπτωση 4: πιθανές τιμές αγοράς που καθορίστηκαν από έναν συνδυασμό υλικών υποφαούς για την κάλυψη της αγοράς συστήματος SCFE.....	148

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Το ιπποφαές ως πηγή προϊόντων φαρμακοδιατροφικών σκευασμάτων

Το ιπποφαές (*Hippophae rhamnoides* L.) συμπεριλαμβάνεται στο τμήμα της αγοράς λειτουργικών τροφίμων και φαρμακοδιατροφικών σκευασμάτων. Το ιπποφαές, που έχει θεωρηθεί ως ένα από τα πιο πλούσια σε βιταμίνες μικρά οπωροφόρα φυτά στο φυτικό βασίλειο, φέρει τα χαρακτηριστικά εκείνα ώστε να εκτιμηθεί ιδιαίτερα για την υγιεινή ζωή, τη βελτίωση της ευημερίας, τη βελτίωση του τρόπου ζωής και την πιθανότητα πρόληψης ασθενειών.

Ευρέως γνωστό στις βόρειες περιοχές της Ευρώπης και της Ασίας, το ιπποφαές χρησιμοποιείται για ιατρική χρήση για χιλιάδες χρόνια. Τα αρχαία ελληνικά συγγράμματα αναφέρουν το ιπποφαές ως φάρμακο για τα άλογα. Φύλλα νεαρών κλαδιών ενσωματώνονταν στη διαίτα των αλόγων, για να αυξήσουν το βάρος και να προάγουν το γυαλιστερό τρίχωμα. Εξ' ου και η ονομασία, *Hippophaë*, το λατινικό όνομα για το ιπποφαές, που προήλθε από τη λέξη «hippo» που σημαίνει άλογο και «phaos» που σημαίνει ακτινοβολώ (Li and Schroeder, 1999).

Συχνά αναφερόμενο ως «θαυματουργό φυτό», το ιπποφαές έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στις ανατολικές ιατρικές πρακτικές. Οι καρποί του έχουν χρησιμοποιηθεί για πολλούς αιώνες στην Ευρώπη και την Ασία ως θρεπτική πηγή τροφής. Παραδείγματα δημοφιλών ειδών διατροφής που περιέχουν ιπποφαές, περιλαμβάνουν μαρμελάδες, ζελέ, χυμούς, λικέρ και κρασιά.

Εκτός από τα ποτά εκατοντάδες άλλα προϊόντα ιπποφαούς έχουν αναπτυχθεί από εκχυλίσματα των καρπών, των φύλλων και του φλοιού. Έχουν παραχθεί παγωτά και ενεργειακά σνακ, αν και είναι λιγότερο δημοφιλή από τους χυμούς και τα μείγματα χυμών. Τα φύλλα του ιπποφαούς είναι επίσης εξίσου πολύτιμα και έχουν χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή τσαγιού (Schroeder and Yao, 1995). Με άλλα λόγια, το ιπποφαές έχει χρησιμοποιηθεί στο σύνολό του, ολόκληρο ή ως συστατικό σε πολλές διαφορετικές τροφές.

Το ιπποφαές έχει αναγνωριστεί ως μια ειδική καλλιέργεια, που χαρακτηρίζεται από οικονομική βιωσιμότητα στις αγορές λειτουργικών τροφίμων και διατροφικών προϊόντων (Storey, 2000). Ωστόσο, υπάρχει μεγάλη ανάγκη για έρευνα για το ιπποφαές, συμπεριλαμβανομένων των μελετών που κυμαίνονται από την καλλιέργεια

έως την επεξεργασία, καθώς και την αξιολόγηση των επιπτώσεων που έχουν στις διαφορετικές ποικιλίες του ιπποφαούς. Η έρευνα θα βοηθήσει στην επικύρωση δεδομένων, που έχουν συλλεχθεί σε διαφορετικές χώρες και για άλλα είδη και ποικιλίες ιπποφαούς.

Τα έλαια των σπόρων και του πολτού του ιπποφαούς που περιλαμβάνουν λιποδιαλυτές βιταμίνες και φυτικές στερόλες, θεωρούνται τα πιο πολύτιμα συστατικά των καρπών του (Yang and Kallio, 2002 α). Μάλιστα, τα έλαια ιπποφαούς έχουν προσελκύσει σημαντική προσοχή από τους ερευνητές κυρίως για τη θρεπτική και φαρμακευτική τους αξία, η οποία μπορεί να ενσωματωθεί σε πολλά προϊόντα με τεράστιες οικονομικές δυνατότητες στις βιομηχανίες καλλυντικών, φαρμακοδιατροφικών σκευασμάτων και φαρμακευτικών προϊόντων (Li, 1998).

1.2 Δυνατότητες διερεύνησης επεξεργασίας ιπποφαούς

Ο Ruuponen-Pimtä (2002) έχει εξηγήσει ότι η επεξεργασία των καρπών των διαφορετικών φυτών, συμπεριλαμβανομένης της εκχύλισης ελαίων, θα πρέπει να έχει σχεδιαστεί για να βελτιστοποιεί ή να προστατεύει τα θρεπτικά συστατικά, που περιέχονται στα φυτικά έλαια. Επιπλέον, πρέπει να υπάρχουν κριτήρια για την αξιολόγηση της επίδρασης της επεξεργασίας στις φυσιολογικές λειτουργίες των θρεπτικών συστατικών.

Επί του παρόντος δεν έχουν διεξαχθεί μελέτες αξιολόγησης σχετικά με την εκχύλιση ελαίων ιπποφαούς (σπόροι και πολτός) για την αξιολόγηση των επιπτώσεων της επεξεργασίας στην τελική διατροφική ποιότητα. Επομένως, υπάρχει ανάγκη για τον προσδιορισμό εφικτών τεχνολογιών εκχύλισης για το ιπποφάες, την αξιολόγηση της απόδοσης της επεξεργασίας ανά συστατικό εκχύλισης και της ποιότητας του ελαίου από την άποψη της θρεπτικής σύνθεσης, που όλα σχετίζονται με την επεξεργασία και την εκχύλιση και την οικονομική σκοπιμότητα.

Οι πληροφορίες σχετικά με την εμπορία είναι κρίσιμες για τους καλλιεργητές και τους μεταποιητές του ιπποφαούς. Συγκεκριμένα, οι μεταποιητές θα πρέπει να γνωρίζουν πληροφορίες σχετικά με το λειτουργικό κόστος της επεξεργασίας και τα περιθώρια κέρδους. Η εμπειρία δείχνει ότι χωρίς σωστή ανάλυση της επεξεργασίας και της σκοπιμότητας της παραγωγής, μπορεί να γίνουν λάθη (Storey, 2000).

Επί του παρόντος, δεν είναι διαθέσιμες στο κοινό πληροφορίες σχετικά με το κόστος επεξεργασίας των καρπών του ιπποφαούς, πληροφορίες δηλαδή που είναι

ζωτικής σημασίας για τους πιθανούς επενδυτές, που επιδιώκουν να προχωρήσουν στην πρωτογενή και δευτερογενή επεξεργασία.

Υπάρχει επίσης ανάγκη να συμπεριληφθούν πληροφορίες για εναλλακτικές μεθόδους επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένης της εκχύλισης με υπερκρίσιμο ρευστό με χρήση διοξειδίου του άνθρακα (Supercritical Fluid Extraction (SCFE-CO₂), της εκχύλισης με εξάνιο και των τεχνολογιών ψυχρής έκθλιψης (Storey, 2000).

Σε αναφορά στην ανάλυση φυτοφαρμάκων, οι Kim *et al.* (2002), έχουν δηλώσει ότι μια ιδανική μέθοδος εκχύλισης θα πρέπει να αποφέρει **ποσοτική ανάκτηση της ουσίας προς ανάλυση χωρίς απώλεια ή αποδόμηση**. Αυτή η ιδέα μπορεί επίσης να εφαρμοστεί άμεσα στο πεδίο της ανάπτυξης προϊόντων φαρμακοδιατροφικών σκευασμάτων, δηλαδή στην εκχύλιση ελαίων από το ιπποφαές, στοχεύοντας σε θρεπτικές ενώσεις χωρίς την πρόκληση υποβάθμισης των θρεπτικών συστατικών.

1.3 Στόχοι της εργασίας

Οι στόχοι αυτής της έρευνας είναι:

1. Να αναπτύξει μια πιλοτική διαδικασία για τον διαχωρισμό σπόρων και νιφάδων-πολτού από ολόκληρους σπόρους ιπποφαούς, όπως απαιτείται για την εκχύλιση ελαίου
2. Να προσδιορίσει την περιεκτικότητα σε έλαιο των σπόρων και των νιφάδων-πολτού του ιπποφαούς (που λαμβάνεται από την πιλοτική διαδικασία με ξήρανση), χρησιμοποιώντας μια τεχνική εκχύλισης με διαλύτη που χρησιμοποιεί πετρελαϊκό αιθέρα (petroleum ether) ως διαλύτη εκχύλισης
3. Να συγκρίνει τις ανακτήσεις ελαίου (από τους σπόρους και τις νιφάδες-πολτό του ιπποφαούς) με την εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό (διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), την κοχλιωτή έκθλιψη και την εκχύλιση με νερό, με τη μέθοδο εκχύλισης με διαλύτη. Οι ανακτήσεις ελαίου αξιολογούνται, υποθέτοντας ότι η εκχύλιση με διαλύτη αντιπροσωπεύει μια 100% ανάκτηση ελαίου
4. Να προσδιορίσει τη θρεπτική ποιότητα των εκχυλισμένων ελαίων με την ποσοτικοποίηση των λιπαρών οξέων, των τοκοφερολών και τοκοτριενολών, των ολικών καροτενοειδών και των στερολών, καθώς αυτά τα επίπεδα μπορεί να επηρεαστούν από τη μέθοδο εκχύλισης ελαίου
5. Και τέλος, να προσδιορίσει το κόστος εκχύλισης ελαίου

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Η ακόλουθη βιβλιογραφική ανασκόπηση παρουσιάζει βασικές πληροφορίες για το ιπποφάες, ως έναν εξημερωμένο θάμνο και μια έρευνα στον τομέα των τεχνολογιών εξαγωγής βρώσιμων ελαίων, το ιπποφάες.

Ειδικότερα, η Υποενότητα 2.1 είναι αφιερωμένη στην παροχή βασικών πληροφοριών για το ιπποφάες, συμπεριλαμβανομένης της περιγραφής και της ιστορίας του, της χημικής και διατροφικής σύνθεσης των συγκομιζόμενων συστατικών του, καθώς και της σημασίας αυτών των συστατικών στον τομέα των λειτουργικών τροφίμων και των θρεπτικών ουσιών και τέλος, της παγκόσμιας παρουσίας του.

Στην Υποενότητα 2.2 παρουσιάζονται παλαιότερες και τρέχουσες μέθοδοι για την εκχύλιση ελαίου, η σημασία της ποιότητας του ελαίου και η εξάρτησή αυτής από τις χρησιμοποιούμενες τεχνικές επεξεργασίας και τέλος η σκοπιμότητα των τεχνολογιών εκχύλιση ελαίου για το ιπποφάες.

2.1 Ιπποφάες

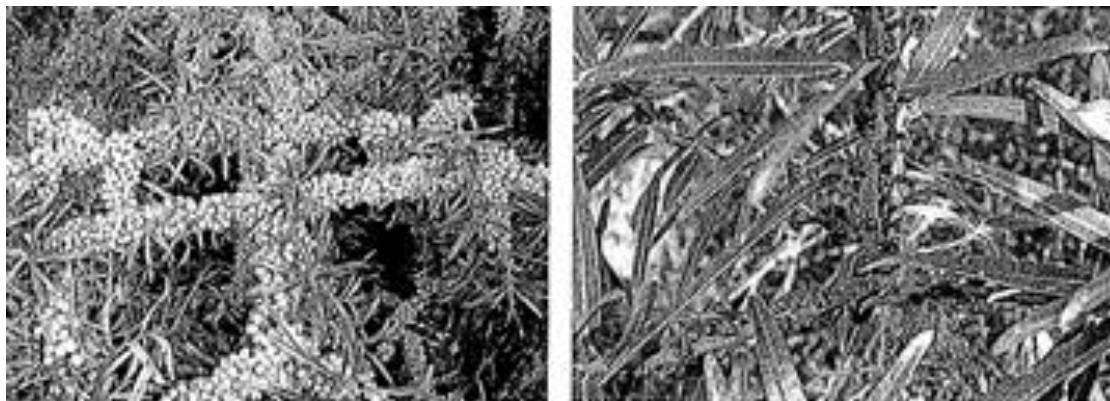
2.1.1 Περιγραφή και ιστορία

Το ιπποφάες (*Hippophae rhamnoides* L.) είναι ένας δίοικος (dioecious), γονιμοποιημένος από τον άνεμο θάμνος, που ανήκει στην οικογένεια Elaeagnaceae (Jeppsson *et al.* 1999). Έχει αναγνωριστεί ότι το είδος *rhamnoides* περιλαμβάνει 9 υποείδη, εκ των οποίων τα υποείδη *sinensis*, *mongolica* και *rhamnoides* παρουσιάζουν εμπορικό ενδιαφέρον (Rousi 1971; Yang and Kallio, 2001).

Τα προφανή φυσικά χαρακτηριστικά του ιπποφαούς περιλαμβάνουν τραχιά ακραία και πλευρικά αγκάθια και λαμπερά κίτρινα, πορτοκαλί ή κόκκινα βρώσιμα φρούτα (καρπούς) (βάρους περίπου 4 έως 60 g/100 καρπών) (Li and Schroeder, 1999). Η γεύση των καρπών που χαρακτηρίζεται ως στυφή και όξινη, υπόκειται σε επεξεργασία με γλυκαντικές ουσίες για την παραγωγή προϊόντων διατροφής με ευχάριστη γεύση (Tang *et al.*, 2001). Δημοφιλή προϊόντα περιλαμβάνουν χυμούς και liquor, καραμέλες και παγωτά (Schroeder and Yao, 1995).

Οι θάμνοι του ιπποφαούς είναι εξαιρετικά ποικίλοι σε ύψος (0,5m έως 20 m) και συχνά απαιτείται κλάδεμα στις πρακτικές σπορώνων (Li and Schroeder, 1999). Στο

Σχήμα 2.1 απεικονίζεται ένας θηλυκός και ένας αρσενικός θάμνος ιπποφαούς. Για την επικονίαση απαιτούνται αρσενικοί (άκαρποι) θάμνοι ιπποφαούς. Οι σπόροι αρχίζουν να αναδύονται τον τέταρτο χρόνο μετά τη φύτευση.



(α)

(β)

Σχήμα 2.1. α) Θηλυκός θάμνος ιπποφαούς με ώριμες συστάδες ή κορμούς (cobs) καρπών και β) Αρσενικός θάμνος ιπποφαούς

Το ιπποφαές, γνωστό για την οπτική του ελκυστικότητα, καθώς και γνωστό ως μια παραγωγική πηγή τροφής, υπάρχει εδώ και αιώνες (Schroeder and Yao, 1995). Σε μια πρόσφατη αρχαιολογική μελέτη, το ιπποφαές διαπιστώθηκε ότι έχει παρουσία στα Κεντρικά Πυρηναία εδώ και περίπου 15.000 χρόνια (Peñalba *et al.* 1997; Heinz και Barbaza 1998). Ο φυσικός βιότοπος του συγκεκριμένου θάμνου εκτείνεται από την Κίνα, τη Μογγολία, τη Ρωσία και πολλά μέρη της Ευρώπης (Li and Schroeder, 1999). Το ιπποφαές είναι επίσης γνωστό ότι ευδοκimeί σε ορεινές περιοχές συμπεριλαμβανομένων των Ιμαλαίων (Shinwari and Gilani, 2003). Εκτός από αυτούς τους φυσικούς οικοτόπους, το ιπποφαές καλλιεργείται επί του παρόντος σε άλλα μέρη του κόσμου, συμπεριλαμβανομένου του Καναδά (Beveridge *et al.*, 2002).

Ως ανθεκτικός, προσαρμόσιμος θάμνος, το ιπποφαές μπορεί να αναπτυχθεί από ξηρές έως πολύ υγρές συνθήκες και μπορεί να αντέξει θερμοκρασίες από -43°C έως 40°C (Li and Schroeder, 1999). Επιπλέον, το πολύπλοκο ριζικό του σύστημα με οξίδια που δεσμεύουν το άζωτο, είναι ανεκτίμητο για την πρόληψη της διάβρωσης του εδάφους, ενώ αναπληρώνει το άζωτο του εδάφους και άλλα βασικά θρεπτικά συστατικά του εδάφους (Li and Schroeder, 1999; Tian, 2002). Για τους λόγους αυτούς, το ιπποφαές έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε έργα διαχείρισης ζωνών προστασίας, διατήρησης εδάφους και νερού και αναδάσωσης.

Έτσι, το ιπποφαές είναι ιδανικό για τη βελτίωση των ενδαιτημάτων άγριας ζωής (Li and Schroeder, 1999). Οι Shinwari and Gilani (2003) υποστηρίζουν τη χρήση του ιπποφαούς ως εργαλείο αποκατάστασης γης και έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι το ιπποφαές έχει χρησιμοποιηθεί για κοινωνικοοικονομική βελτίωση σε πολλές κοινότητες του Βόρειου Πακιστάν. Άλλες χρήσεις για το ιπποφαές περιλαμβάνουν τη διακοσμητική χρήση των σπόρων και τη χρήση ως αποτρεπτικά μέσα για διαρρήξεις σπιτιού, λόγω των αιχμηρών αγκαθιών του.

2.1.2 Διατροφική σύνθεση

Παρά την αποτελεσματική χρήση του ιπποφαούς για οικολογική διαχείριση, η ανακάλυψη των μοναδικών χημικών και θρεπτικών συστατικών του έχει προσφέρει τεράστιες ιατρικές ευκαιρίες και τεράστιες οικονομικές δυνατότητες στις βιομηχανίες λειτουργικών τροφών και φαρμακοδιατροφικών σκευασμάτων (Oomah and Mazza, 1999; Storey, 2000).

Αν και οι όροι «λειτουργική τροφή» και «φαρμακοδιατροφικό σκεύασμα» έχουν συχνά χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά, ο οργανισμός Health Canada έχει κάνει διάκριση μεταξύ τους. Ως «λειτουργική τροφή» ορίζεται μια τροφή που καταναλώνεται ως μέρος μιας συνήθους δίαιτας και που επιδεικνύει φυσιολογικά οφέλη ή μειώνει τον κίνδυνο κάποιας χρόνιας νόσου πέρα από τις βασικές διατροφικές λειτουργίες ή και τα δύο. Συγκριτικά, ένα φαρμακοδιατροφικό σκεύασμα, είναι ένα προϊόν που απομονώνεται από τα τρόφιμα, πωλείται σε φαρμακευτικές μορφές και συνήθως δεν συνδέεται με συμβατικά τρόφιμα (Andlauer and Fürst, 2002).

Ένα φαρμακοδιατροφικό σκεύασμα παρέχει επίσης προστασία από χρόνιες ασθένειες. Βιοενεργά συστατικά, όπως βιταμίνες, λίπη, και άλλα φυτοχημικά είναι συστατικά σε λειτουργικές τροφές και φαρμακοδιατροφικά σκευάσματα, που είναι υπεύθυνα για αυτή τη μείωση και για την προστασία από χρόνιες ασθένειες (Andlauer and Fürst, 2002). Το ιπποφαές, λόγω των πολλών βιοενεργών συστατικών του, είναι κατάλληλο ως λειτουργικό τρόφιμο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πηγή φαρμακοδιατροφικών σκευασμάτων (Storey, 2000).

Το ιπποφαές είναι από τους πιο θρεπτικούς και πλούσιους σε βιταμίνες στο φυτικό βασίλειο (Li and Schroeder, 1999). Οι καρποί, ως το πιο δημοφιλές συγκομίσσιμο προϊόν, αναζητούνται για τις φυσιολογικές τους επιδράσεις. Περιέχουν πολλά βιοενεργά συστατικά, όπως ασκορβικό οξύ (βιταμίνη C), α-τοκοφερόλη (γενικά

αναφέρεται ως βιταμίνη E), φαινολικές ενώσεις (φλαβονοειδή και καροτενοειδή) και άλλα φυτοχημικά (Oomah and Mazza, 1999; Yang and Kallio, 2002 α).

Οι Tang and Tigerstedt (2001) έχουν διαπιστώσει συγκεντρώσεις βιταμίνης C έως και 676,2 mg/100 g σε πολλά κινεζικά υποείδη του ιπποφαούς και πιο συγκεκριμένα στο υποείδος *sinensis*. Άλλοι έχουν αναφέρει ένα εύρος μεταξύ 360 mg/100 g (για το υποείδος *rhmnoides*) και 2.500 mg/100 g (για το υποείδος *sinensis*) (Yao *et al.*, 1992; Schroeder and Yao, 1995; Li and Schroeder, 1996). Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται μια σύγκριση των συγκεντρώσεων βιταμίνης C σε διαφορετικά φρούτα:

Πίνακας 2.1. Σύγκριση των συγκεντρώσεων βιταμίνης C (mg/100 g φρούτου) σε διαφορετικά φρούτα (Lee and Kader, 2000; Li and Schroeder, 1996)

Φρούτο	Συγκέντρωση βιταμίνης C (mg/ 100 g φρούτου)
Μπανάνα	19
Ακτινίδιο	65
Πορτοκάλι	83
Φραγκοστάφυλο	92
Ιπποφάες	360-2.500

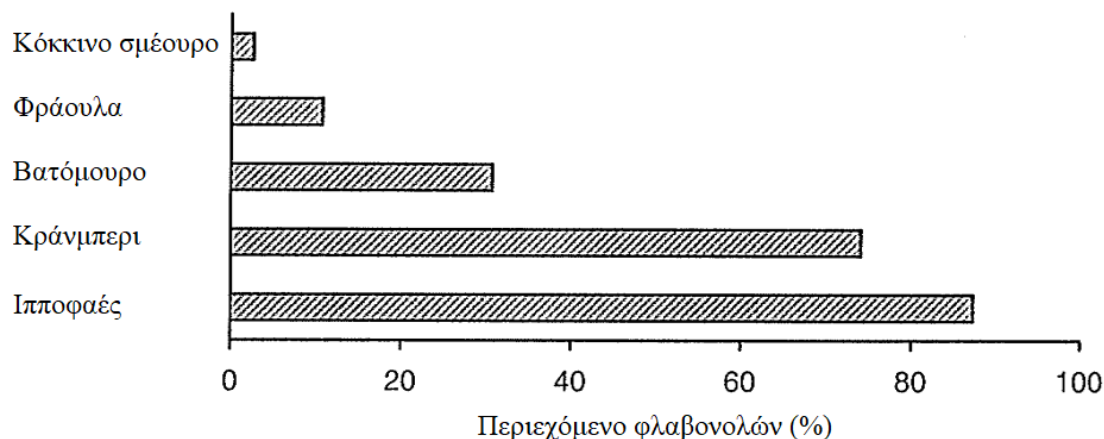
Ο συνεργιστικός συνδυασμός βιταμίνης C και E, εκτός από σημαντικά **αντιοξειδωτικά**, καθιστά τους καρπούς του ιπποφαούς μια βέλτιστη πρώτη ύλη σε λειτουργικές τροφές ή φαρμακοδιατροφικές εφαρμογές (Kallio *et al.*, 2002 α). Οι τοκοφερόλες και οι τοκοτριενόλες, αναγνωρισμένες από καιρό για την αντιοξειδωτική τους δράση και τις ιδιότητες σταθεροποίησης του ελαίου, βρίσκονται στους καρπούς του ιπποφαούς (Dugan and Kraybill, 1956; Kallio *et al.*, 2002 α, β). Οι σπόροι (των υποειδών *mongolica* και *sinensis*) έχει διαπιστωθεί ότι περιέχουν α-, β-, γ- και δ-τοκοφερόλες, που αποτελούν το 93% έως 98% (84 mg/kg έως 318 mg/kg) της συνολικής περιεκτικότητας σε τοκοφερόλη, ενώ η α-τοκοφερόλη αποτελεί το 76% έως 89% (56 mg/kg έως 140 mg/kg) σε ολόκληρους καρπούς (Kallio *et al.*, 2002 β).

Οι **φαινολικές** ενώσεις, που βρίσκονται επίσης στους καρπούς του ιπποφαούς, έχουν αναφερθεί ως σημαντικά **αντιοξειδωτικά** στη βιομηχανία τροφίμων για τη βελτίωση της ποιότητας και της θρεπτικής αξίας των τροφίμων (Kähkönen *et al.*, 1999; Häkkinen *et al.*, 1999 β).

Οι Häkkinen *et al.* (1999 β) έχουν αναφέρει ότι οι φλαβονόλες (=συγκεκριμένη ομάδα φλαβονοειδών) αντιπροσωπεύουν το 87% των φαινολικών ενώσεων που έχουν

προσδιοριστεί στο υποφαές σε σύγκριση με πολλές άλλες καλλιέργειες καρπών, όπως τα σμέουρα, οι φράουλες, τα βατόμουρα και τα cranberries και είναι οι εξής:

1. καμπερόλη (kaempferol),
2. κερκετίνη (quercetin),
3. μυρικετίνη (myricetin),
4. π-κουμαρικό οξύ (p-coumaric acid),
5. καφεϊκό οξύ (caffeic acid),
6. φερουλικό οξύ (ferulic acid),
7. π-υδροξυ-βενζοϊκό οξύ (p-hydroxy-benzoic acid) και
8. ελλαγικό οξύ (ellagic acid)



Σχήμα 2.2. Φλαβονόλες ως ποσοστό των συνολικών φαινολικών ενώσεων (καμπερόλη, κερκετίνη, μυρικετίνη, π-κουμαρικό οξύ, καφεϊκό οξύ, φερουλικό οξύ, π-υδροξυ-βενζοϊκό οξύ και ελλαγικό οξύ) στους καρπούς ορισμένων συνηθισμένων φρούτων (Häkkinen *et al.*, 1999 α)

Τα καροτενοειδή είναι υπεύθυνα για το χρώμα των ελαίων και υπάρχουν κυρίως στο μεσοκάρπιο (σαρκώδης καρπός ή πολτός). Τα καροτενοειδή λειτουργούν και ως χρήσιμα αντιοξειδωτικά. Το β-καροτένιο, το οποίο είναι το πιο άφθονο στον πολτό, έχει αναφερθεί ότι αποτελεί το 15% έως 55% των ολικών καροτενοειδών. Οι συγκεντρώσεις του β-καροτένιου είναι συνήθως από 100 mg/100 g έως 500 mg/100 g και από 20 mg/100 g έως 100 mg/100 g στον πολτό και το έλαιο των σπόρων αντίστοιχα (Yang and Kallio, 2002 α).

Οι φυτικές στερόλες ή φυτοστερόλες είναι ένα άλλο συστατικό των καρπών του υποφαούς για χρήση σε ιατρικές εφαρμογές. Ωστόσο, λίγα είναι γνωστά για τις στερόλες που υπάρχουν στους καρπούς του υποφαούς (Yang *et al.*, 2001). Οι Yang *et al.* (2001) έχουν αναφέρει μια συνολική περιεκτικότητα σε στερόλη σε σπόρους πολτό

και φρέσκους ολόκληρους καρπούς (υποείδη *ghamnoides* και *sinensis*) που κυμαίνεται από 1.200 mg/kg έως 1.800 mg/kg, 240 mg/kg έως 400 mg/kg και 340 mg/kg έως 520 mg/kg αντίστοιχα. Η έλλειψη πρωτότυπων φασματομετρικών δεδομένων μάζας καθιστά αδύνατη την αντικειμενική αξιολόγηση της ταυτοποίησης των στερολών. Επομένως, υπάρχει μεγάλη ανάγκη για περαιτέρω μελέτη των στερολών στο υποφασές (Yang *et al.*, 2001).

Οι σπόροι (ή οι πυρήνες, ένας ανά καρπό) και ο πολτός των καρπών του υποφασούς είναι πλούσιοι σε έλαιο (Yang and Kallio, 2002 α). Οι καρποί του υποείδους *ghamnoides* περιέχουν υψηλότερη αναλογία ελαίου στους σπόρους (11,3% έναντι 7,3%), ενώ ο λυοφιλοποιημένος πολτός (18,9% έναντι 8,0%) και οι λυοφιλοποιημένοι ολόκληροι καρποί (16,6% έναντι 7,9%) περιέχουν υψηλότερη αναλογία ελαίου από τους καρπούς του υποείδους *sinensis* (Yang and Kallio, 2001). Οι Singh και Dogra (1996), έχουν αναφέρει μια περιεκτικότητα σε έλαιο σπόρων από 8,9% έως 11,7% και 8,4% για τα υποείδη *turkestanica* και *sinensis* αντίστοιχα. Όλα τα περιεχόμενα ελαίου εκφράζονται ως ποσοστό (% κατά βάρος) μάζας ελαίου ανά μάζα σπόρων, πολτού ή ολόκληρων καρπών.

Εκτός από τον πλούτο των ελαίων, τα έλαια των καρπών υποφασούς είναι μοναδικά, καθώς οι συνθέσεις των ελαίων σπόρων και πολτού είναι σαφώς διαφορετικές. Το έλαιο σπόρων, που ορίζεται ως εξαιρετικά ακόρεστο, περιλαμβάνει δύο βασικά λιπαρά οξέα, το α-λινολενικό οξύ (*α-linolenic acid*) ή «ωμέγα-3» (18:3 n -3) και το λινελαϊκό οξύ (*linoleic acid*) ή «ωμέγα-6» (18:2 n -6). Η συνεισφορά του α-λινολενικού και του λινελαϊκού οξέος στη σύνθεση των ολικών λιπαρών οξέων είναι συνήθως από 20% έως 35% και από 30% έως 40% αντίστοιχα (Yang and Kallio, 2002 α). Τα συγκεκριμένα λιπαρά οξέα είναι «απαραίτητα», γιατί δεν μπορούν να συντεθούν στο σώμα και επομένως πρέπει να καταναλώνονται (Krause and Mahan, 1979).

Το παλμιτικό (*palmitic*) (16:0), το στεατικό (*stearic*) (18:0), το ελαϊκό (*oleic*) (18:1 n -9) και το βαξενικό (*vaccenic*) (18:1 n -7, 1 1-δεκαοκτανοϊκό) οξύ, υπάρχουν επίσης στο έλαιο σπόρων, αν και έχουν αναφερθεί χαμηλές ποσότητες (Yang and Kallio, 2002 α). Το παλμιτολεϊκό (*palmitoleic*) (16:1 n -7) οξύ είναι πρακτικά ανύπαρκτο στο έλαιο σπόρων (Yang and Kallio, 2001). Το έλαιο από τον πολτό χαρακτηρίζεται ως πιο κορεσμένο και περιλαμβάνει κυρίως παλμιτικό και παλμιτολεϊκό οξύ με χαμηλότερα επίπεδα α-λινολενικού οξέος (Kallio *et al.*, 2002 β).

Τα δεδομένα για τα θρεπτικά συστατικά που συζητήθηκαν παραπάνω είναι εξαιρετικά ποικίλα. Οι γενετικοί παράγοντες, η προέλευση και το περιβάλλον

ανάπτυξης, οι χρόνοι συγκομιδής και η ωριμότητα των καρπών, καθώς και η μέθοδος απομόνωσης του ελαίου, συμβάλλουν σε αυτή τη μεταβλητότητα (Gao *et al.*, 2000; Tang and Tigerstedl, 2001; Tang *et al.*, 2001; Yang *et al.*, 2001; Yang and Kallio, 2001; Kallio *et al.*, 2002 α, β; Yang and Kallio, 2002 α, β).

Εκτός από τους καρπούς, τα φύλλα και ο φλοιός του ιπποφαούς αναγνωρίζονται ως χρήσιμα συστατικά (Storey, 2000; Mann *et al.*, 2002). Τα φύλλα και ο φλοιός περιέχουν πολλά θρεπτικά συστατικά που τα καθιστούν άξια ως λειτουργικές τροφές και φαρμακοδιατροφικά σκευάσματα. Επί του παρόντος υπάρχουν περιορισμένες έρευνες που αναφέρουν τη χρήση του φλοιού του ιπποφαούς, ενώ περισσότερες πληροφορίες είναι διαθέσιμες για τα φύλλα. Οι φαινολικές ενώσεις, που βρίσκονται στα φύλλα, έχουν αναφερθεί ως χρήσιμα αντιοξειδωτικά (Bandonienè *et al.*, 2000; Vaher and Koel, 2002).

2.1.3 Ιατρικές εφαρμογές

Σε όλη την ιστορία, οι καρποί του ιπποφαούς έχουν χρησιμοποιηθεί σε θιβετιανά και μογγολικά φάρμακα. Οι καρποί, που αναγνωρίζονται ως φαρμακευτικό συστατικό, καταγράφηκαν στην Κινεζική Φαρμακοποιία το 1977. Αν και οι καρποί του ιπποφαούς περιέχουν πολλά θρεπτικά συστατικά, πολλά από τα οφέλη για την υγεία αποδίδονται στα έλαια των καρπών, που έχουν επιδείξει πολλές φαρμακολογικές λειτουργίες (Oomah and Mazza 1999).

Οι κλινικές έρευνες για τις ιατρικές χρήσεις του ιπποφαούς διεξήχθησαν για πρώτη φορά στη Ρωσία κατά τη δεκαετία του 1950 (Li, 1998). Ωστόσο, πολλές δημοσιεύσεις είναι μόνο αναφορές περιπτώσεων και όχι επιστημονικές έρευνες. Για τον λόγο αυτό απαιτείται έρευνα επικύρωσης σχετικά με τους ισχυρισμούς υγείας που σχετίζονται με τα έλαια. Επί του παρόντος ορισμένοι ισχυρισμοί υγείας αξιολογούνται στην Ευρώπη (Yang and Kallio 2002 α).

Τα έλαια σπόρων και πολτού είναι από καιρό γνωστά για τις φαρμακολογικές τους λειτουργίες σε ό,τι αφορά την προστασία και την αναγέννηση των ιστών του σώματος. Τα έλαια έχουν χρησιμοποιηθεί για τη θεραπεία της στοματικής βλεννογονίτιδας, διαφόρων ελκών και δερματικών βλαβών από έκθεση σε ακτινοβολία και εγκαύματα. Μελέτες των Yang *et al.* (1999; 2000) αναφέρουν θετικές επιδράσεις σε ασθενείς με ατοπική δερματίτιδα, που χαρακτηρίζονται από μείωση των εκζεματικών φλεγμονών και άλλων τοπικών αλλοιώσεων με ξηρό κνησμό. Επιπλέον,

τα έλαια σπόρων και πολτού έχουν δείξει τόσο προληπτικές όσο και θεραπευτικές λειτουργίες κατά του γαστρικού έλκους σε πειραματικούς αρουραίους (Süleyman *et al.*, 2001; Xing *et al.*, 2002), ενώ οι φαινολικές ενώσεις, όπως τα φλαβονοειδή, που βρίσκονται στους καρπούς του ιπποφαούς, έχουν συνδεθεί με το γερό στομάχι και την εντερική υγεία στον άνθρωπο (Ruurponen-Pimiä, 2002).

Η μείωση της πρόσληψης φρούτων και λαχανικών έχει συμβάλει στη γενική αύξηση του καρδιαγγειακού κινδύνου. Τα έλαια σπόρων και πολτού του ιπποφαούς έχουν αποδειχθεί ότι μειώνουν και αναστέλλουν τη συσσώρευση αιμοπεταλίων, μειώνοντας έτσι τον κίνδυνο καρδιαγγειακής νόσου (Johansson *et al.*, 2000; Eccleston *et al.*, 2002). Ωστόσο, έχει προταθεί ότι απαιτούνται περαιτέρω μελέτες για την αξιολόγηση των επιδράσεων δόσης-απόκρισης σε σχέση με την πρακτική χρήση των ελαίων του ιπποφαούς ως πιθανή θεραπεία (Johansson *et al.*, 2000).

Ο Xu (1995) έχει αναφέρει ότι οι φαρμακολογικές λειτουργίες των ελαίων του ιπποφαούς στον τομέα των αντικαρκινικών θεραπειών είναι θετικές. Έρευνα που διεξήχθη σε πειραματόζωα που έλαβαν έλαια σπόρων και πολτού κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι μια αύξηση στις λειτουργίες του ανοσοποιητικού συστήματος και επομένως μια εμφανή αναστολή του όγκου (Zhang *et al.*, 1989 α). Ωστόσο, απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την επικύρωση και επέκταση αυτών και άλλων ευρημάτων στις πρακτικές της ανθρώπινης ιατρικής.

2.1.4 Τάσεις στις εφαρμογές του ιπποφαούς

Στην Ευρώπη και την Ασία, έχουν αναφερθεί 10 διαφορετικά φάρμακα που παρασκευάζονται από συστατικά του ιπποφαούς και τα οποία είναι διαθέσιμα σε υγρή μορφή, σε μορφή σκόνης, πάστας, χαπιού και σε μορφή σπρέι (Li, 1998). Για παράδειγμα, δημοφιλή προϊόντα χαπιών περιλαμβάνουν ταμπλέτες βιταμίνης C λόγω της υψηλής συγκέντρωσης βιταμίνης C στους καρπούς του ιπποφαούς. Υπάρχουν πολλά άλλα προϊόντα προστιθέμενης αξίας που κατασκευάζονται, συμπεριλαμβανομένων τσαγιών (από φύλλα) και ζωοτροφών (φύλλα, πολτός και υπολείμματα σπόρων) (Li, 1998). Ο Πίνακας 2.2 περιγράφει τις κατηγορίες προϊόντων που έχουν αναπτυχθεί από συστατικά του ιπποφαούς.

Πίνακας 2.2.Συστατικά και κατηγορίες προϊόντων υποφαούς (Li, 1998)

Συστατικό		Κατηγορίες προϊόντων	
Φλοιός	Φαρμακευτικά		
	προϊόντα		
Φύλλα	Καλλυντικά		
	Φαρμακευτικά		
	προϊόντα		
	Καλλυντικά		
Καρποί	Τσάι		
	ζωοτροφές		
	Έλαιο	Φαρμακευτικά	
		προϊόντα	
		Ποτά	
		Διατροφικά	
		προϊόντα	
		Καλλυντικά	
	Χυμός	Ποτά για αθλητές	
		Υγιεινά ροφήματα/ ποτά	
Σπόροι		Πολτός	Τρόφιμα
			Ροφήματα
			Ζυθοποιία
		Έλαιο	Φαρμακευτικά
			προϊόντα
			Καλλυντικά
		Υπολείμματα	Ζωοτροφές
	Έλαιο	Φαρμακευτικά	
		προϊόντα	
		Καλλυντικά	
	Υπολείμματα	Ζωοτροφές	

Τα έλαια από υποφαές χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία καλλυντικών λόγω των αντιγηραντικών ιδιοτήτων τους. Μερικές από τις καλλυντικές εφαρμογές των ελαίων είναι οι κρέμες προσώπου, οι lotion σώματος και τα αντηλιακά προϊόντα (Schroeder and Yao, 1995).

Καλλυντικά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων κρεμών και lotion προσώπου, έχουν χρησιμοποιηθεί και αναφερθεί, αν και δεν έχει επιβεβαιωθεί ότι έχουν θετικά θεραπευτικά αποτελέσματα στη μελάνωση και τις ρυτίδες (Li, 1998). Οι κοσμοναύτες

έχουν χρησιμοποιήσει κρέμα που προέρχεται από συστατικά του ιπποφαούς για προστασία από την κοσμική ακτινοβολία (Li and Schroeder, 1999). Άλλα εξειδικευμένα προϊόντα που προέρχονται από έλαια ιπποφαούς περιλαμβάνουν κρέμες δέρματος, σαμπουάν, μαλακτικά προϊόντα για τα χείλη, μπίλιες με έλαια μπάνιου και ενθυλακωμένες ταμπλέτες βρώσιμου ελαίου. Η ενθυλάκωση των ελαίων από ιπποφαές έχει διερευνηθεί για τη βελτίωση της σταθερότητας στην οξείδωση και της διάρκειας ζωής του προϊόντος (Partanen *et al.*, 2002).

2.1.5 Παγκόσμια παρουσία του ιπποφαούς

Η βιομηχανία ιπποφαούς δραστηριοποιείται κυρίως στη Ρωσία και την Κίνα με σημαντικό ενδιαφέρον να αυξάνεται στη Γερμανία και σε άλλα μέρη του κόσμου. Έχει υπολογιστεί ότι με μια μέση **παραγωγή 200 kg καρπών ανά εκτάριο**, η παγκόσμια ετήσια απόδοση είναι περίπου 280.000 τόνοι καρπών. Η αυξανόμενη ζήτηση για προϊόντα υγείας και καλλυντικά έχει οδηγήσει σε εκτεταμένη διεθνή έρευνα και εμπορευματοποίηση του ιπποφαούς. Πρόσφατα, τα έλαια από ιπποφαές έχουν αυξηθεί σε δημοτικότητα στην Ιαπωνία, την Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική ως αποτέλεσμα των διατροφικών τους επιδράσεων, που συνειδητοποιούνται στις δυτικές χώρες (Yang and Kallio, 2002 α).

Από τη δεκαετία του 1940 η εμπορευματοποίηση του ιπποφαούς στη Ρωσία έχει αυξηθεί λόγω του ενδιαφέροντος των βιοδραστικών συστατικών, που βρίσκονται στους καρπούς, τα φύλλα και το φλοιό του ιπποφαούς (Li and Schroeder, 1999). Επί του παρόντος υπάρχουν περίπου 6.000 εκτάρια ιπποφαούς στη Ρωσία που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή διατροφικών και φαρμακευτικών προϊόντων, συμπεριλαμβανομένων των ακατέργαστων φρούτων, χυμών, αερολυμάτων, αλοιφών, ελαίων και χαπιών. Η Ρωσία, γνωστή ως πρωτοπόρος στην ανάπτυξη της καλλιέργειας ιπποφαούς, διεξάγει έρευνα για την επιλογή νέων ποικιλιών ιπποφαούς (Dillon *et al.*, 2002).

Στην Κίνα η έρευνα και η εμπορική παραγωγή ιπποφαούς ξεκίνησε τη δεκαετία του 1980 και από τότε έχουν φυτευτεί πάνω από 300.000 εκτάρια. Μια τρέχουσα εκτίμηση δείχνει ότι η Κίνα διαθέτει το 90% του παγκόσμιου σπόρου ιπποφαούς της τάξης 1,4 εκατομμυρίων εκταρίων (Yang and Kallio, 2002 α). Υπάρχουν περίπου 150 εργοστάσια επεξεργασίας που παράγουν πάνω από 200 προϊόντα ιπποφαούς (Li and Schroeder, 1999). Επιπλέον, το ιπποφαές έχει επίσης χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε

οικολογικά προγράμματα για τον έλεγχο και τη μείωση της διάβρωσης του εδάφους στην Κίνα (Yang και Kallio, 2002 α).

Η βιομηχανία ιπποφαούς στη Γερμανία είναι σημαντικά μικρότερη από ό,τι στη Ρωσία και την Κίνα. Η Γερμανία προσφέρει τεχνογνωσία στον τομέα των τεχνολογιών μηχανικής συγκομιδής και επεξεργασίας ιπποφαούς. Αυτή τη στιγμή υπάρχουν 300 εκτάρια ιπποφαούς, που μεταποιούνται σε συμπυκνωμένους χυμούς, πουρέδες, μαρμελάδες και σνακ. Ωστόσο, η πλειονότητα των προϊόντων ιπποφαούς που κατασκευάζονται στη Γερμανία έχουν πρόσφατα στοχεύσει στο τμήμα της αγοράς συμπληρωματικών υγιεινών τροφίμων, με σημαντικό ενδιαφέρον για την παραγωγή προϊόντων ελαίου (Dillon et al., 2002).

2.2 Τεχνολογίες εκχύλιση ελαίου

2.2.1 Εισαγωγή στην εκχύλιση ελαίου

Για χιλιάδες χρόνια, τα έλαια ανακτώνται από φυτικά υλικά, όπως σπόροι, ξηροί καρποί και φρούτα. Σήμερα, εκατοντάδες φυτικές ποικιλίες παράγουν έλαια σε επαρκείς ποσότητες ή/και με οικονομικές δυνατότητες, που να δικαιολογούν την εκχύλιση και την επεξεργασία τους (Πίνακας 2.3).

Σαν αποτέλεσμα, οι τεχνολογίες εκχύλισης ελαίου έχουν μελετηθεί εκτενώς, για να μεγιστοποιήσουν τις αποδόσεις ελαίου και να ελαχιστοποιήσουν την παραγωγή ανεπιθύμητων ακαθαρσιών κατά την εκχύλιση (Carr, 1997).

Ωστόσο, η έρευνα για την εκχύλιση ελαίων υψηλής αξίας από φυτά, συγκεκριμένα από φυτά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων και καλλυντικών, είναι περιορισμένη. Αν και συχνά σπάνια, αυτά τα φυτά παρουσιάζουν έλαια με μοναδικές συνθέσεις και ιδιότητες που δικαιολογούν την εκμετάλλευση και την εκχύλισή τους για χρήση σε εξειδικευμένα προϊόντα.

Πίνακας 2.3.Ορισμένες κύριες πηγές φυτικών ελαίων (Johnson, 1997; Bockisch, 1998; Yang and Kallio, 2001)

Πηγή	Περιεχόμενο ελαίου (% w/w)
Φακές αποξηραμένες	1
Καρπός ιπποφαούς (πολτός)	2,3

Νιφάδες βρώμης	6,5
Σπόρος ιπποφαούς	9,3
Φύτρο σιταριού	11
Βαμβακόσπορος	19
Σόγια	20
Καρύδες	34
Ελαιοκράμβη	42
Φιστίκι (χωρίς έλαιο)	47
Φοινικιά	47
Καρπός φοίνικα	48
Αμύγδαλα	54
Καρύδια πεκάν	71

Γενικά υπάρχουν δύο ομάδες φυτικών ιστών, δηλαδή οι σπόροι και ο πολτός που έχουν «στοχοποιηθεί» για τα έλαιά τους. Η εκχύλιση βρώσιμων ελαίων περιλαμβάνει πρώτα την οργάνωση του ακατέργαστου ελαιοποιήσιμου υλικού σε στερεά και υγρά συστατικά. Από αυτά τα συστατικά το έλαιο μπορεί στη συνέχεια να ανακτηθεί εύκολα (Taylor *et al.*, 1993; Carr, 1997; Bockisch, 1998).

Τεχνολογίες ξηρής εκχύλισης, όπως η έκθλιψη (κοχλιωτή έκθλιψη), οι διαλύτες και τα υπερκρίσιμα ρευστά (supercritical fluids (SCFs)) έχουν συνήθως χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση ελαίου από ξηρά στερεά συστατικά (περιεκτικότητα σε υγρασία από 3% έως 6% σε υγρή βάση), όπως είναι για παράδειγμα οι σπόροι, οι ξηροί καρποί και άλλοι ξηροί φυτικοί ιστοί (Taylor *et al.*, 1993; Carr, 1997; Bockisch, 1998).

Παράλληλα έχει παρατηρηθεί ένα ανανεωμένο ενδιαφέρον για υδατικές διεργασίες (ή τεχνολογίες υγρής εκχύλισης) που χρησιμοποιούν τεχνικές φυγοκέντρισης και που χρησιμοποιούνται για την ανάκτηση ελαίων από μείγματα υγρών ή στερεών-υγρών, όπως είναι τα έλαια από χυμούς φρούτων ή από κύτταρα του μεσοκάρπιου φρούτων (Hagenmaier, 1997).

Έτσι, το ελαιοποιήσιμο υλικό (σπόροι ή πολτός) υπαγορεύει σε μέγιστο βαθμό την τεχνολογία εκχύλισης που θα χρησιμοποιηθεί. Οι επιλογές εκχύλισης μπορεί να περιορίζονται σε τεχνολογίες, όπως τα υπερκρίσιμα ρευστά και υδατικές διεργασίες, καθώς οι βιομηχανίες αναζητούν υψηλές αποδόσεις ελαίου, ενώ ταυτόχρονα προσπαθούν να ικανοποιήσουν τους καταναλωτές, που απαιτούν προϊόντα υψηλής ποιότητας, που έχουν υποστεί «φυσική» επεξεργασία χωρίς τοξικούς διαλύτες.

Μια γενική επισκόπηση των τρεχουσών τεχνολογιών εκχύλισης ελαίου, συμπεριλαμβανομένης της έκθλιψης, της εκχύλισης με διαλύτη, της εκχύλισης με

υπερκρίσιμο ρευστό και της εκχύλισης με νερό συζητούνται στη συνέχεια, αφού προηγηθεί μια συζήτηση σχετικά με την προετοιμασία του ελαιοποιήσιμου υλικού πριν από την εκχύλιση.

2.2.2 Προετοιμασία ελαιοποιήσιμων υλικών

Τα προπαρασκευαστικά στάδια των ελαιοποιήσιμων υλικών πριν από την εκχύλιση συζητούνται στην παρούσα Υποενότητα. Συνιστώνται διάφορα βήματα για την παροχή μέγιστων αποδόσεων ελαίου από ελαιούχους σπόρους (Galloway, 1976). Αυτά τα βήματα περιλαμβάνουν τον καθαρισμό (cleaning), την αποφλοιώση (decorticating), τη σύνθλιψη (crushing), την προετοιμασία (conditioning) και τη νιφαδοποίηση (flaking). Αυτά τα προπαρασκευαστικά βήματα χρησιμοποιούνται συνήθως σε ελαιούχους σπόρους πριν από την έκθλιψη, την εκχύλιση με διαλύτη και την εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό.

2.2.2.1 Καθαρισμός

Ο καθαρισμός των ελαιοποιήσιμων υλικών, όπως οι ελαιούχοι σπόροι, πραγματοποιείται, ώστε το προκύπτον έλαιο να μην είναι μολυσμένο με ξένα υλικά (Carr 1997). Ξένο υλικό, όπως άμμος, πέτρες, μηχανικά μέρη από μηχανές συγκομιδής, ζιζάνια, φύλλα και άλλα φυτικά υλικά μπορεί να εισαχθούν κατά τη συλλογή των ελαιούχων σπόρων και μπορεί να διαταράξουν την επακόλουθη επεξεργασία (Bockicsh, 1998). Ο σωστός καθαρισμός θα αυξήσει την ικανότητα επεξεργασίας, θα μειώσει τη ανάγκη συντήρησης του εξοπλισμού και θα βελτιώσει την ποιότητα του ελαίου και των αλεύρων. Σήτες και αναρροφητές χρησιμοποιούνται συνήθως σε εργασίες καθαρισμού σπόρων (Can, 1997).

2.2.2.2 Αποφλοιώση

Η αποφλοιώση περιλαμβάνει την αφαίρεση των φλοιών, για να εκτεθούν οι σάρκες των καρπών που περιέχουν το έλαιο. Κυλινδρόμυλοι χρησιμοποιούνται για το σπάσιμο του κελύφους ή των επικαλύψεων των σπόρων με μια ήπια δράση σύνθλιψης. Πρέπει να δίνεται προσοχή να μην σπάσουν ή θρυμματιστούν τα κελύφη πολύ λεπτά, κάτι που μπορεί να κάνει τον μετέπειτα διαχωρισμό του κελύφους από τις σάρκες

δύσκολο, ή και αδύνατο. Συστήματα με πεπιεσμένο αέρα (pneumatic systems) και ηλεκτροδιαχωριστές έχουν χρησιμοποιηθεί για τον επιτυχή διαχωρισμό του φλοιού από αποφλοιωμένες σάρκες (Galloway, 1976; Bockisch, 1998).

Μερικοί σπόροι, όπως τα φιστίκια μπορούν να ξεφλουδιστούν με το χέρι, ενώ άλλοι όπως ο ηλιάνθος, ο βαμβακόσπορος και η σόγια, απαιτούν μια διαδικασία αποφλοιώσης με μηχανή (Galloway, 1976). Η εκχύλιση χωρίς αφαίρεση του φλοιού εφαρμόζεται για ορισμένες καλλιέργειες, όπως η ελαιοκράμβη και το κάρδαμο (safflower). Η αποφλοιώση παρουσιάζει το πρόβλημα απόρριψης, εκτός εάν μπορεί να κατασκευαστεί ένα εφικτό υποπροϊόν (καύσιμο λέβητα) από τους φλοιούς ή τα κελύφη (Ward, 1984).

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η αποφλοιώση είναι συνήθως μια συνιστώμενη διαδικασία, καθώς ο φλοιός και τα κελύφη δεν περιέχουν έλαιο και αυτό μπορεί να μειώσει την ικανότητα εκχύλισης (έως και 20%) και να αυξήσει τη φθορά του εξοπλισμού (Bredeson, 1978; Ward, 1984). Κατά τη διάρκεια της έκθλιψης, οι Carlson et al. (1985) εξηγούν ότι η υψηλή περιεκτικότητα σε κέλυσους του αλεύρου της αγριοκράμβης αυξάνει την τριβή και προκαλεί του καψάλισμα (scorching) της πίτας της έκθλιψης.

2.2.2.3 Σύνθλιψη

Μετά την αποφλοιώση, σφυρόμυλοι (χειροκίνητοι ή μηχανοκίνητοι) χρησιμοποιούνται συνήθως για τη σύνθλιψη των σπόρων σε ένα αλεσμένο άλευρο (Carr, 1997). Η σύνθλιψη διεξάγεται για να σπάσει τα τοιχώματα των ελαιοκυττάρων, επιτρέποντας τη μεγαλύτερη ανάκτηση ελαίου (Galloway, 1976; Bredeson, 1978). Για τις εργασίες έκθλιψης, είναι σημαντικό να αποφεύγεται η υπερβολική σύνθλιψη ή η υπερβολική άλεση (grinding), καθώς αυτή η λειτουργία μπορεί να δημιουργήσει κομμάτια, που μπορούν να μολύνουν το έλαιο και που είναι δύσκολο να αφαιρεθούν κατά τα επόμενα βήματα διήθησης (Carr, 1997).

2.2.2.4 Προετοιμασία

Η προετοιμασία των ελαιοποιήσιμων υλικών ποικίλλει ανάλογα με το προϊόν και τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο εκχύλισης ελαίου (Galloway, 1976). Περιλαμβάνει την εφαρμογή θερμότητας με έψηση (cooking), για να σπάσει τα μεσοκυττάρια

γαλακτώματα, να διαρρήξει τις κυτταρικές μεμβράνες (για να καταστρέψει τη τμηματοποίηση του ελαίου, που έχει παγιδευτεί στα κύτταρα), να πήξει τις πρωτεΐνες για τη μείωση των μη πηγμένων πρωτεϊνών ή άλλων μικρών κλασμάτων αιωρούμενων στερεών στο εκχυλισμένο έλαιο, να απενεργοποιήσει τα ένζυμα και να μειώσει το ιξώδες του ελαίου, καθώς και για να βελτιώσει τις αποδόσεις εκχύλισης ελαίου (Ward, 1984).

Η ακατάλληλη έψηση μπορεί να εμποδίσει το φιλτράρισμα κατά την τελική διαύγαση του εκχυλισμένου ελαίου (Ward, 1984). Επιπλέον, η υπερβολική έψηση μπορεί να μειώσει την ποιότητα του ελαίου και του εξαγόμενου αλεύρου και μπορεί να μειώσει την ικανότητα ορισμένων συστημάτων εκχύλισης και πιο συγκεκριμένα της έκθλιψης. Στις περισσότερες περιπτώσεις και ειδικά για νέους ειδικούς ελαιούχους σπόρους, οι συνθήκες έψησης δεν έχουν ακόμη διερευνηθεί πλήρως (Wiesenborn *et al.*, 2002).

Οι θερμοκρασίες και οι χρόνοι έψησης μπορεί να ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο του υλικού που περιέχει έλαιο και μπορεί να κυμαίνονται από 80°C έως 105°C και από 15 sec έως 20 sec αντίστοιχα (Peterson *et al.*, 1983). Οι μεγαλύτεροι χρόνοι έψησης συμβάλλουν στην αποικοδόμηση των πρωτεϊνών. Η έψηση παρέχει επίσης αποστείρωση και μπορεί να αποτοξινώσει ανεπιθύμητα συστατικά των σπόρων, όπως μούχλα και άλλα βακτήρια (Ward, 1983; Carr, 1997).

Η προετοιμασία συνδυάζεται πάντα με τη ρύθμιση της περιεκτικότητας σε υγρασία. Το επιθυμητό αποτέλεσμα είναι να δοθεί στον σπόρο η σωστή ελαστικότητα για έκθλιψη ή να αποφευχθεί ο λεπτός θρυμματισμός των νιφάδων του σπόρου (κατά τη διαδικασία ξεφλουδίσματος) σε χαμηλή υγρασία, πριν από την εκχύλιση με διαλύτη (Bockisch, 1998). Η περιεκτικότητα σε υγρασία διαδραματίζει κρίσιμο ρόλο ειδικά κατά τις εργασίες έκθλιψης ή προ-έκθλιψης (η προ-έκθλιψη συζητείται αναλυτικότερα στην Υποενότητα 3.1.4). Αν η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι πολύ υψηλή ή πολύ χαμηλή, υπερβολικές ποσότητες στερεών μπορεί να εξαχθούν μαζί με το έλαιο (Williams, 1997).

2.2.2.5 Νιφαδοποίηση

Η νιφαδοποίηση είναι ουσιαστικά μια εκλεπτυσμένη διαδικασία λείανσης που παράγει ένα ομοιόμορφο μέγεθος σωματιδίων. Περιλαμβάνει την έλαση (rolling) των

θρυμματισμένων ελαιοποιήσιμων υλικών σε λεπτές νιφάδες πάχους περίπου 0,20 mm έως 0,35 mm. Απαιτείται νιφαδοποίηση πριν από την εκχύλιση με διαλύτη, καθώς προάγει την καλή επαφή του διαλύτη (μεγαλύτερη αναλογία επιφάνειας προς όγκο) με αποτέλεσμα υψηλότερες αποδόσεις ελαίου (Bockisch, 1998). Η νιφαδοποίηση πραγματοποιείται επίσης πριν από την έκθλιψη, αν και σε μικρότερο βαθμό, για λόγους που σχετίζονται με την υπερβολική σύνθλιψη.

3. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΕΛΑΙΟΥ

3.1 Έκθλιψη για την παραγωγή ελαίου (oil pressing)

3.1.1 Ιστορικό και εφαρμογές

Η έκθλιψη (pressing) είναι η διαδικασία μηχανικής εξαγωγής υγρού από στερεά που περιέχουν υγρά, χρησιμοποιώντας υψηλές πιέσεις (Gurnham and Masson, 1946; Khan and Hanna, 1983). Ο αρχαίος αιγυπτιακός, φοινικικός και κινεζικός πολιτισμός, ήταν από τους πρώτους που χρησιμοποίησαν αυτή τη μέθοδο για την εκχύλιση ακατέργαστου ελαίου από φυτικά υλικά (Dunning, 1953).

Αν και αναγνωρίζονται ευρέως ως αναποτελεσματικές, οι μέθοδοι έκθλιψης παρουσιάζουν ένα ανανεωμένο ενδιαφέρον λόγω των αυξημένων περιβαλλοντικών ανησυχιών, που προκύπτουν από τις παραδοσιακές μεθόδους ανάκτησης ελαίων (Bockisch, 1998). Επιπλέον, τα έλαια έκθλιψης, γνωστά και ως έλαια πίεσης, μπορεί να είναι κατάλληλα για εξειδικευμένες αγορές στη βιομηχανία τροφίμων, όπως ο τομέας των βιολογικών ή φυσικών προϊόντων (Wang and Johnson, 2001).

Οι πρώτες μέθοδοι έκθλιψης περιλάμβαναν το γέμισμα μιας υφασμάτινης σακούλας με αλεσμένους σπόρους. Το συσκευασμένο υλικό ήταν αναρτημένο (κρεμιόταν) και το έλαιο αφηνόταν να στραγγίσει ελεύθερα. Είχε αναγνωριστεί ότι με την προσθήκη πίεσης (συνήθως με το χέρι), η ποσότητα του ανακτώμενου ελαίου θα μπορούσε να αυξηθεί σημαντικά. Έτσι συχνά χρησιμοποιούνταν μεγάλοι βράχοι και συστήματα μοχλών για τη δημιουργία μεγαλύτερων πιέσεων έως και 690 kPa. Οι εξελίξεις στην τεχνολογία έκθλιψης ανέπτυξαν αργότερα αυτές τις αρχαϊκές μεθόδους σε μηχανικά συστήματα όπως ατέρμονες κοχλίες (screw), γρύλους με καστάνια (ratchet) ή υδραυλικούς (hydraulic) γρύλους, δημιουργώντας σημαντικά υψηλότερες πιέσεις εκχύλισης (έως 6.900 kPa) (Can, 1997).

Η μηχανική έκθλιψη είναι επωφελής για ελαιούχους σπόρους με υψηλότερη περιεκτικότητα σε έλαιο (συνήθως > 20%) επειδή είναι εμπορικά βιώσιμη. Χρησιμοποιείται κυρίως για έκθλιψη σπόρων όπως σόγια, ελαιοκράμβη και φιστίκια χωρίς κέλυφος (Carr, 1997; Johnson, 1997) λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε έλαιο. Η απόδοση ενός μηχανικού ελαιοπιεστηρίου σπάνια υπερβαίνει το 90% (Khan and Hanna, 1983). Έτσι, αν η περιεκτικότητα του σπόρου σε έλαιο είναι χαμηλή, το

υπολειμματικό έλαιο, που παραμένει σε ένα άλευρο (meal) ή πίτα (cake), μπορεί να αντιπροσωπεύει ένα σημαντικό μέρος της συνολικής περιεκτικότητας σε έλαιο (Bockisch, 1998).

Πολλά από τα πρώιμα πιεστήρια αναπτύχθηκαν για την επεξεργασία μιας παρτίδας σπόρων τη φορά (batch systems). Χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα αλλά απαιτούν εντατική εργασία και χαρακτηρίζονται από χαμηλές αποδόσεις ελαίου. Μηχανοκίνητα εμπορικά πιεστήρια έχουν αντικαταστήσει μικρότερα χειροκίνητα συστήματα και είναι σε θέση να επεξεργάζονται αρκετούς τόνους σπόρων την ημέρα. Ενώ αυτά τα συστήματα είναι απλούστερα στη χρήση, απαιτούν ελάχιστη εκπαίδευση του χειριστή και παρέχουν εξαιρετικές αποδόσεις, το σημαντικό κόστος των μηχανημάτων, οι μεγάλοι χρόνοι παράδοσης, η διαθεσιμότητα των ανταλλακτικών και η αναγκαιότητα ηλεκτρικής ενέργειας, αποθαρρύνουν τις επιχειρήσεις από τη χρήση τους, κυρίως σε απομακρυσμένες περιοχές (Carr, 1997). Τις περισσότερες φορές, η έκθλιψη είναι η τεχνολογία επιλογής για πολλές χώρες με τεχνοοικονομικές προκλήσεις.

Τα κοχλιωτά πιεστήρια συνεχούς λειτουργίας (continuous screw presses) χρησιμοποιούνται σε προηγμένες τεχνολογικά περιοχές, όπου η επαρκής παροχή πρώτων υλών δικαιολογεί τη συνεχή λειτουργία. Τα κοχλιωτά πιεστήρια ασκούν πολύ μεγαλύτερες πιέσεις (από 137 έως 300 MPa) από τα υδραυλικά πιεστήρια επεξεργασίας μεμονωμένων παρτίδων, με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη ανάκτηση ελαίου (Peterson *et al.*, 1983; Bockisch, 1998).

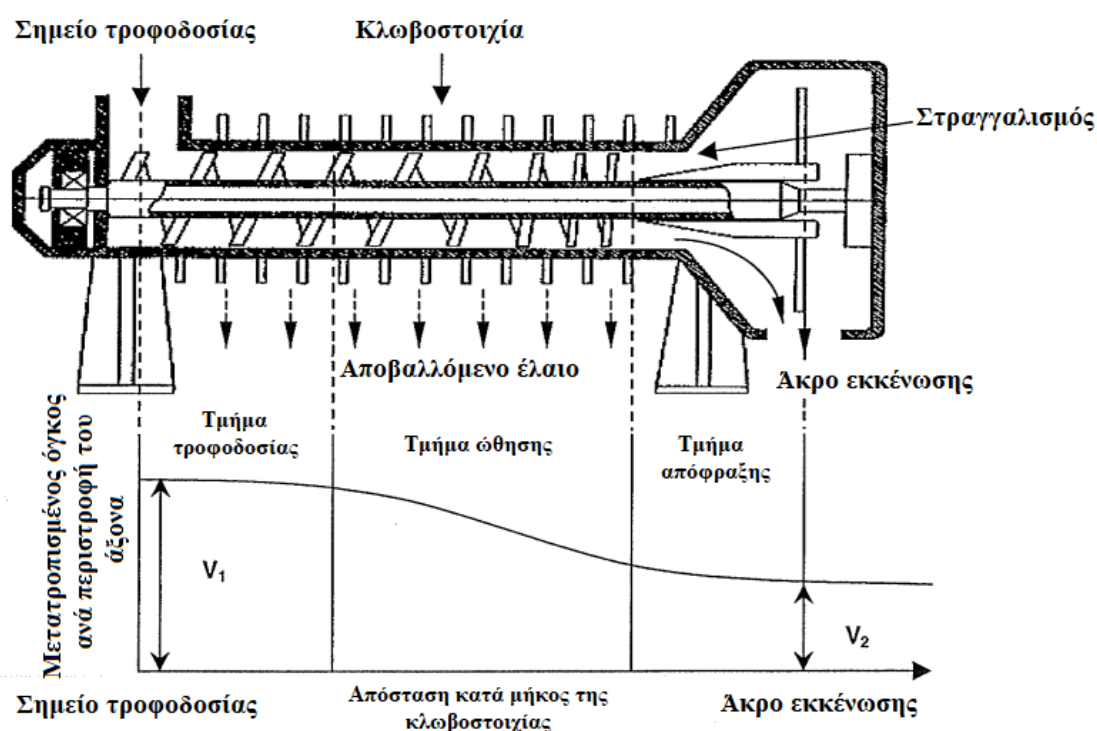
Επιπλέον, τα κοχλιωτά πιεστήρια, έχουν μεγάλες ικανότητες επεξεργασίας ικανές να χειρίζονται από 40 kg/h έως 180 t/h πρώτης ύλης (Carr, 1997). Η κοχλιωτή έκθλιψη έχει επίσης αναγνωριστεί ως κατάλληλη διαδικασία για την εμπορική παραγωγή βιολογικών βρώσιμων ελαίων από νέες καλλιέργειες ελαιούχων σπόρων (Singh *et al.*, 2002 α).

3.1.2 Θεωρία

Θεωρητικά ένα κοχλιωτό πιεστήριο μπορεί να χωριστεί σε τρεις λειτουργίες, συμπεριλαμβανομένης της τροφοδοσίας (feeding), της ώθησης (ramming) και της συμπίεσης (plugging). Ένα κοχλιωτό πιεστήριο είναι ένα ατέρμονας κοχλίας που έχει σχεδιαστεί για τη συμπίεση σπόρων ή αλεσμένων νιφάδων σπόρων (τροφοδοσία) και την υποβολή αυτών των υλικών σε βαθμιαία αυξανόμενες πιέσεις μέσω μίας

κλωβοστοιχίας (barrel cage). Αυξάνοντας τη διάμετρο του άξονα του κοχλία ή/ και μειώνοντας το βήμα στους έλικες του κοχλία, αυξάνεται η πίεση σε όλο το μήκος της κλωβοστοιχίας. Στη συνέχεια σχηματίζεται ένα στένωμα (plug) συμπιεσμένου υλικού στο άκρο της διαδρομής (choking device) (Ward, 1976).

Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζεται μια τυπική διαδρομή συμπίεσης που σχετίζεται με τον όγκο (λόγος συμπίεσης = V_1/V_2) του υλικού που μετατοπίζεται κατά μήκος της απόστασης της κλωβοστοιχίας κατά την έκθλιψη (Ward, 1976).



Σχήμα 3.1. Καμπύλη συμπίεσης που σχετίζεται με τον όγκο (αναλογία συμπίεσης = V_1/V_2) του υλικού που μετατοπίζεται κατά μήκος της απόστασης της κλωβοστοιχίας, κατά την κοχλιωτή έκθλιψη (Hilton, 1999; Ward, 1976)

Ο στραγγαλισμός, που προκαλεί αντίθλιψη, συμβάλλει στην αύξηση της πίεσης στο υλικό. Η αντίθλιψη μπορεί να ελεγχθεί μεταβάλλοντας το μέγεθος του στομίου, από το οποίο εκκενώνεται το υλικό. Σε όλη αυτή τη συνεχή διαδικασία, το έλαιο συλλέγεται από μικρά ανοίγματα (για να περιοριστεί η διέλευση των στερεών κατά την έκθλιψη) κατά μήκος της κλωβοστοιχίας (Carr, 1997).

3.1.3 Ψυχρή έκθλιψη

Η ψυχρή έκθλιψη περιλαμβάνει την εκχύλιση ελαίου χωρίς εξωτερική εφαρμογή ή εσωτερική παραγωγή θερμότητας. Τα έλαια που έχουν θερμοκρασίες μικρότερες των 60°C κατά την έκθλιψη, ταξινομούνται ως έλαια «ψυχρής έκθλιψης» (Bockisch, 1998). Τις περισσότερες φορές, τα έλαια ψυχρής έκθλιψης είναι έλαια που έχουν εκχυλιστεί χωρίς στάδιο προέψησης (precooking). Όπως συζητήθηκε προηγουμένως, η έψηση (cooking) είναι μια κοινή προεπεξεργασία για τους ελαιούχους σπόρους πριν από την αποβολή του ελαίου, η οποία χρησιμοποιεί θερμότητα για να βοηθήσει στη ρήξη των κυττάρων που περιέχουν το έλαιο και να προωθήσει τη συνένωση σταγονιδίων του ελαίου, μειώνοντας το ιξώδες (Carr, 1997).

Ακόμη και χωρίς το στάδιο προέψησης, οι τυπικές πιέσεις λειτουργίας (περίπου 40 MPa) μπορούν να ανεβάσουν τις θερμοκρασίες στους 170°C (Bockisch, 1998). Αν και η έψηση και οι υψηλότερες πιέσεις μπορούν να δημιουργήσουν υψηλότερες αποδόσεις ελαίου, η θέρμανση μπορεί να προκαλέσει θερμική υποβάθμιση των θερμοευαίσθητων συστατικών. Έτσι, η ψυχρή έκθλιψη είναι εφικτή μόνο εάν είναι αποδεκτές πολύ χαμηλότερες αποδόσεις.

Τα έλαια ψυχρής έκθλιψης από φρέσκους και καλής ποιότητας σπόρους, συχνά δεν απαιτούν περαιτέρω εξευγενισμό για την απομάκρυνση της θολότητας, του χρώματος ή της γεύσης (Carr, 1997). Σήμερα, η ψυχρή έκθλιψη είναι μια δημοφιλής μέθοδος εκχύλισης για την παραγωγή ελαίων, όπως από τον λιναρόσπορο και τον σπόρο κάνναβης, που έχουν γίνει δημοφιλή προϊόντα στη βιομηχανία λειτουργικών τροφίμων και θρεπτικών ουσιών.

Η παραγωγή υπερβολικής θερμότητας κατά την έκθλιψη, έχει αναγνωριστεί από καιρό ως ένα προβληματικό ζήτημα, που προκαλεί υποβάθμιση των εξαγόμενων ελαίων (Dunning, 1953).

Διάφορα συστήματα υδρόψυξης, όπως κοχλίες και κλωβοστοιχίες υδρόψυξης, έχουν εφαρμοστεί για τον έλεγχο των υψηλών θερμοκρασιών κατά την έκθλιψη.

3.1.4 Προ-έκθλιψη (pre-pressing)

Η προ-έκθλιψη χρησιμοποιείται συνήθως ως προκαταρκτικό στάδιο της εκχύλισης. Η μηχανική κοχλιωτή έκθλιψη, ήταν το κύριο μέσο εκχύλισης φυτικών

ελαίων μέχρι τη δεκαετία του 1950, όταν η εισαγωγή της εκχύλισης με διαλύτη ενσωμάτωσε τα κοχλιωτά πιεστήρια σε μια λειτουργία προ-έκθλιψης για χρήση σε σπόρους υψηλής περιεκτικότητας σε έλαιο (Bredeson 1978).

Υπάρχει μια γενική συμφωνία ότι η προ-έκθλιψη ακολουθούμενη από εκχύλιση με διαλύτη δίνει καλύτερη συνολική οικονομία όταν υποβάλλονται σε επεξεργασία σπόροι υψηλής περιεκτικότητας σε έλαιο. Η τυπική επεξεργασία περιλαμβάνει την τροφοδοσία περικαλυμμάτων σπόρων σε μια σειρά κοχλιωτών πιεστηρίων, για να ληφθεί μια ήπια λειτουργία έκθλιψης (3 έως 4 MPa), που μειώνει την περιεκτικότητα σε έλαιο κάτω από ένα 20% (Bockisch, 1998). Έτσι, αυτό το βήμα αφαιρεί το μεγαλύτερο μέρος του ελαίου, αποφεύγοντας την υπερβολική πίεση, την κατανάλωση ενέργειας, τη χρήση διαλυτών (εκχύλιση με διαλύτη), καθώς και τις ακραίες θερμοκρασίες (Carr, 1997).

Ορισμένα πιεστήρια ή συσκευές εξώθησης (extruders) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ενοποίηση μικροσκοπικών περικαλυμμάτων σε μεγάλα θραύσματα για μία καλή διήθηση του διαλύτη κατά την εκχύλιση με διαλύτη (Carr, 1997). Αυτά τα πιεστήρια έχουν σχεδιαστεί για να μιμούνται μια διαδικασία εξώθησης, μειώνοντας τελικά την περιεκτικότητα σε υπολειμματικό έλαιο στην πίτα (κατά 2%), ενώ εξοικονομούν ενέργεια με την παράλειψη βημάτων προεπεξεργασίας, όπως η σύνθλιψη, το ξεφλούδισμα και η προετοιμασία. Ωστόσο, η απαίτηση ισχύος για αυτά τα τροποποιημένα συστήματα, είναι περίπου διπλάσια από εκείνη των συμβατικών πιεστηρίων (Bockisch, 1998).

3.1.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα έκθλιψης

Έχουν αναγνωριστεί αρκετά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα στα συνεχούς λειτουργίας ή τα συστήματα έκθλιψης μεμονωμένης παρτίδας. Τα συστήματα παρτίδας με μικρότερη δυναμικότητα έχουν κοινωνικοοικονομική σημασία, καθώς θεωρούνται μια πολύτιμη δραστηριότητα σε επίπεδο εξοχικής αγροικίας και παρέχουν επικερδή απασχόληση (Singh and Bargale, 2000). Ωστόσο, οι έντονες απαιτήσεις εργατικού δυναμικού και οι χαμηλές αποδόσεις ελαίου καθιστούν αυτά τα πιεστήρια ασύμφορα (Carr, 1997; Bockisch, 1998).

Τα κοχλιωτά πιεστήρια συνεχούς λειτουργίας επιτρέπουν υψηλότερες αποδόσεις ελαίου μέσω σημαντικά υψηλότερων πιέσεων από τα αντίστοιχα συστήματα μεμονωμένης παρτίδας (υδραυλικό πιεστήριο). Όταν χρησιμοποιούνται ως λειτουργία

προ-εκχύλισης αντιμετωπίζονται με θετικό τρόπο ως ουσιαστικό μέρος των περισσότερων σύγχρονων εγκαταστάσεων εκχύλισης με διαλύτη (Carr, 1997; Bockisch, 1998). Ωστόσο, τα συνεχή συστήματα απαιτούν ειδικευμένους μηχανικούς για τη λειτουργία τους.

Οι πετυχημένες επιχειρήσεις κοχλιωτών πιεστηρίων συχνά βασίζονται στην ικανότητα του χειριστή, καθιστώντας δύσκολη την επίτευξη αυτοματοποίησης και σταθερής απόδοσης. Επιπλέον, η αντιμετώπιση προβλημάτων και η εκ νέου ρύθμιση για διαφορετικούς ελαιούχους σπόρους μπορεί να είναι δύσκολη, ειδικά εάν οι χειριστές είναι άπειροι. Τα κοχλιωτά πιεστήρια είναι επίσης μεγάλοι καταναλωτές ενέργειας. Πρέπει να δοθεί μεγάλη προσοχή στον σχεδιασμό των διαμορφώσεων των πιεστηρίων και των συναρμολογήσεων των κοχλιών, για να διασφαλιστεί ότι δεν θα σπαταληθεί ενέργεια. Για αυτούς τους λόγους, το κόστος λειτουργίας και συντήρησης της έκθλιψης μπορεί να είναι υψηλό (Stainsby, 1988).

Η έκθλιψη είναι επίσης τελικά αυτοϋπονομευτική. Κατά τη διάρκεια της έκθλιψης, οι τριχοειδείς στήλες, που περιέχουν το έλαιο στενεύουν και κόβονται, κλείνοντας τελικά τη ροή του ελαίου, θέτοντας ένα όριο στη χαμηλότερη επιτεύξιμη περιεκτικότητα σε υπολειμματικό έλαιο (Johnson, 1997). Επιπλέον, η έκθλιψη δεν είναι επιλεκτική (λεπτομέρειες στην Υποενότητα 3.3.2) και το αποβαλλόμενο έλαιο περιέχει υψηλά επίπεδα ακαθαρσιών (κυρίως μη πηγμένων πρωτεϊνών ή άλλων μικρών κλασμάτων αιωρούμενων στερεών) και πρέπει να θερμανθεί και να φιλτραριστεί για βρώσιμη χρήση (Can, 1997).

Ανεξάρτητα από το εάν χρησιμοποιούνται συστήματα μεμονωμένης παρτίδας ή συνεχούς λειτουργίας, η λειτουργική απλότητα καθιστά την έκθλιψη μια προτιμώμενη τεχνολογία εκχύλισης σε πολλές τεχνολογικά αμφισβητούμενες περιπτώσεις (Bredeson, 1978).

Επιπλέον, τα μηχανικά πιεστήρια αποδίδουν ένα υλικό πλούσιο σε πρωτεΐνες χωρίς χημικά (Singh and Bargale, 2000).

3.1.6 Έρευνα

Η μηχανική έκθλιψη των ελαιούχων σπόρων έχει μελετηθεί και αξιολογηθεί εκτενώς. Έρευνες έχουν διεξαχθεί σε πολλές κοινές και εξειδικευμένες ελαιούχες καλλιέργειες, όπως η σόγια, η ελαιοκράμβη, η jojoba, το σμέουρο, η αγριοκράμβη, το πεπόνι, το νιγηριανό φιστίκι (conophor nut) και το αράπικο φιστίκι (ground nut), με

περιεκτικότητα σε έλαιο που κυμαίνεται από 23% έως 60% (Bargale *et al.*, 1999; Adeeko and Ajibola, 1990; Abu-Arabi *et al.*, 2000; Oomah *et al.*, 2000; Singh and Bargale, 2000; Singh *et al.*, 2002 α, β).

Χρησιμοποιώντας ένα εργαστηριακό υδραυλικό πιεστήριο, ο Koo (1942) και οι Khan and Hanna (1984), έδειξαν ότι η περιεκτικότητα σε υγρασία, η πίεση, η θερμοκρασία και ο χρόνος έκθλιψης, είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση του ελαίου από τους σπόρους. Οι αποδόσεις ελαίου γενικά αυξάνονταν με την αύξηση της θερμοκρασίας, της πίεσης και του χρόνου έκθλιψης.

Οι Singh *et al.* (1984) υπέδειξαν ότι η περιεκτικότητα σε υγρασία είχε τη μεγαλύτερη επίδραση στην απόδοση ελαίου, χρησιμοποιώντας μια τεχνική έκφρασης (expression technique). Τα δεδομένα για αρκετούς ελαιούχους σπόρους (βαμβακόσπορος, ελαιοκράμβη, φιστίκι, καρύδι δέντρου tung (με καταγωγή από την Κίνα) και σπόρους σουσαμιού), έδειξαν ότι υπάρχει ένα βέλτιστο εύρος περιεκτικότητας σε υγρασία (2% με 13% σε υγρή βάση), για την επίτευξη μιας μέγιστης απόδοσης ελαίου (Koo, 1942; Dunning, 1956; Bockisch, 1998).

Ο Bockisch (1998) υποστήριξε ότι το υπολειμματικό έλαιο στο εκχυλισμένο υλικό αυξάνεται απότομα για περιεκτικότητες υγρασίας μικρότερες του 2,5% (σε υγρή βάση), σαν αποτέλεσμα της απώλειας ελαστικότητας των σπόρων. Οι Sivala *et al.* (1991) έδειξαν μια μείωση στην ανάκτηση ελαίου (με τη χρήση της μεθόδου υδραυλικού πιεστήριου) από πίτυρο ρυζιού για περιεκτικότητες υγρασίας μεγαλύτερες του 11% (σε υγρή βάση). Οι Singh *et al.* (2002 α) έδειξαν ότι η ανάκτηση ελαίου με κοχλιωτό πιεστήριο αυξήθηκε σε 3,5% (σε υγρή βάση) για περιεκτικότητες σε υγρασία των σπόρων σε ποσοστό 82,5%.

Σε μια άλλη μελέτη, η ανάκτηση ελαίου από ένα κοχλιωτό πιεστήριο, αυξήθηκε σημαντικά από 69% σε 80,9% και από 67,7% σε 78,9% για σπόρους που είχαν υποστεί και που δεν είχαν υποστεί έψηση αντίστοιχα, καθώς η περιεκτικότητα σε υγρασία μειώθηκε από 10,1% σε 3,7% (σε υγρή βάση) (Singh *et al.*, 2002 β). Ο ρυθμός έκθλιψης βρέθηκε να μειώνεται από 5,81 kg/h σε 5,17 kg/h και από 6,09 kg/h σε 5,19 kg/h για σπόρους που είχαν υποστεί και που δεν είχαν υποστεί έψηση αντίστοιχα, καθώς η περιεκτικότητα σε υγρασία μειώθηκε επίσης από 10,1% σε 3,7% (σε υγρή βάση). Επιπλέον, παρατηρήθηκε μείωση της περιεκτικότητας σε υγρασία και αυξημένη περιεκτικότητα σε ιζήματα στο εκχυλισμένο έλαιο από 0,9% σε 7,8% και από 1,1% σε 5,4% (μάζα ξηρών στερεών ανά μάζα αφιλτράριστου ελαίου) για σπόρους που είχαν υποστεί και που δεν είχαν υποστεί έψηση αντίστοιχα.

Οι Dedio and Dorrell (1977) εκχύλισαν έλαιο από ολόκληρους σπόρους λιναριού, χρησιμοποιώντας ένα υδραυλικό πιεστήριο. Οι προκαταρκτικές μελέτες έδειξαν ότι πιέσεις και χρόνοι συμπίεσης μεγαλύτεροι από 88,5 MPa και 3 min αντίστοιχα, αύξησαν ελαφρά μόνο την ποσότητα του ελαίου που εκχυλίζεται.

Σε μια μελέτη με βαμβακόσπορο, ο Hickox (1953) ανέφερε ότι ο πρόσθετος χρόνος έψησης ή/ και η αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 15 min και 105°C αντίστοιχα, είχαν μικρή επίδραση στην ποσότητα της υπολειπόμενης πίτας ελαίου, χρησιμοποιώντας ένα υδραυλικό πιεστήριο (υπό την προϋπόθεση ότι η θερμοκρασία του υλικού αυξήθηκε σε ένα σημείο στο οποίο συνέβη κατάρρευση των κυτταρικών τοιχωμάτων) (Hickox 1953).

Οι Singh *et al.* (2002 α) έδειξαν ότι η ανάκτηση ελαίου αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου έψησης σε ένα μέγιστο της τάξης του 75,9% στους 100°C και στα 12 min, έναντι 70,9% για τους σπόρους που δεν είχαν υποστεί έψηση και 70,6% στους 120°C και στα 20 min. Η έψηση εξώθησης (extrusion cooking) πριν την κοχλιωτή έκθλιψη, παρείχε μια βολική μέθοδο για τη θέρμανση και τελικά τη διάσπαση του ιστού σε μια λειτουργία ενός μόνο βήματος. Επιπλέον, το 90% του διαθέσιμου ελαίου θα μπορούσε να ανακτηθεί από δείγματα σόγιας που είχαν υποστεί έψηση εξώθησης και κοχλιωτή έκθλιψη (Bargale *et al.*, 1999).

Η μικρής κλίμακας σε επίπεδο αγροικίας έκθλιψη (χωρίς προετοιμασία του ελαιοποιήσιμου υλικού) ψυχρών, ολόκληρων σπόρων (ηλίανθου και ελαιοκράμβης), παρήγαγε πίτα με 13% έως 18% υπολειμματικό έλαιο (Ward, 1984).

Το μέγεθος των σωματιδίων είναι επίσης γνωστό ότι επηρεάζει την ανάκτηση ελαίου. Σημειώθηκαν υψηλές αποδόσεις εκχύλισης από χοντροαλεσμένους ηλιοσπορους (μέγεθος σωματιδίων της τάξης των 0,8814 mm) σε ολόκληρα, αποφλοιωμένα ή λεπτοαλεσμένα δείγματα συμπιεσμένα σε σύστημα κυλίνδρου και εμβόλου (barrel and plunger system) (Singh *et al.*, 1984).

Οι Hutchens (1949), Bernardini (1976) και Bredeson (1978) προτείνουν την προ-έκθλιψη ως αποτελεσματική διαδικασία προκαταρκτικής εκχύλισης για σπόρους με ενδιάμεση έως υψηλή περιεκτικότητα σε έλαιο, όπως ο λιναρόσπορος, οι σπόροι σουσαμιού και τα φιστίκια. Ο Bredeson (1983) υποστηρίζει ότι μια εργασία προ-έκθλιψης για σπόρους σόγιας μπορεί να αυξήσει την ικανότητα μιας δεδομένης μονάδας εκχύλισης με διαλύτη από 50% σε 100% λόγω της αυξημένης πυκνότητας και του πορώδους του εξωθημένου υλικού.

Σε μια λειτουργία προ-έκθλιψης πιλοτικής κλίμακας, οι Carlson *et al.* (1993) υπέβαλαν σπόρο cuphea που είχε υποστεί προετοιμασία (περίπου από 79°C έως 93°C και υγρασία 2,9% σε υγρή βάση) με πίεση στην περιοχή από 4,83 MPa έως 5,87 MPa. Μειώνοντας τον ρυθμό ροής του σπόρου από 75 kg/h σε 65 kg/h και στη συνέχεια σε 22 kg/h (χαμηλότερη ταχύτητα), ο σπόρος έδωσε πίτα με υπολειμματικές περιεκτικότητες ελαίου της τάξης του 17,1%, 13,8% και 8,5% (σε ξηρή βάση) αντίστοιχα. Σχεδόν το 20% του ελαίου ανακτήθηκε, χρησιμοποιώντας τη διαδικασία της προ-έκθλιψης (Carlson *et al.*, 1993).

Οι Wang and Johnson (2001) ερεύνησαν τη έκθλιψη και την εκχύλιση με διαλύτη (εξάνιο) για σπόρους σόγιας και βρήκαν ότι τα εκχυλισμένα έλαια ήταν σημαντικά διαφορετικά διότι τα έλαια από την έκθλιψη περιείχαν λιγότερες τοκοφερόλες και οξειδώθηκαν περισσότερο κατά τη διάρκεια της επακόλουθης διύλισης.

Οι Oomah *et al.* (2000) βρήκαν επίσης χαμηλότερη περιεκτικότητα σε τοκοφερόλη για τα έλαια ψυχρής έκθλιψης, έναντι της εκχύλισης με εξάνιο. Αν και ο λόγος αυτής της διαφοράς ήταν ασαφής, αναφέρθηκε ότι η παρουσία μη λιπιδικού υλικού στο ψυχρής έκθλιψης έλαιο, μπορεί να συνέβαλε στην αραίωση της συγκέντρωσης των τοκοφερολών.

3.1.7 Εφαρμογές στο ιπποφαές

Η έρευνα για την ανάκτηση ελαίων από το ιπποφαές με χρήση τεχνολογιών έκθλιψης είναι ουσιαστικά ανύπαρκτη. Ωστόσο, οι Yang and Kallio (2002 α) υποστηρίζουν ότι η έκθλιψη δεν είναι κατάλληλη μέθοδος απομόνωσης του ελαίου από τους σπόρους ιπποφαούς, λόγω της χαμηλής απόδοσης και της υψηλής τιμής της πρώτης ύλης.

3.2 Εκχύλιση με διαλύτη

3.2.1 Ιστορικό και εφαρμογές

Η εκχύλιση με διαλύτη είναι η διαδικασία διαχωρισμού υγρού από ένα σύστημα στερεού-υγρού, χρησιμοποιώντας έναν διαλύτη (Gurnham and Masson, 1946). Τα

φυτικά έλαια μπορούν να διαχωριστούν από τις πρωτεΐνες και τους υδατάνθρακες, χρησιμοποιώντας έναν διαλύτη. Το εξάνιο έχει χρησιμοποιηθεί στο εμπόριο ως διαλύτης. Ωστόσο, άλλοι διαλύτες, όπως η αιθανόλη, η ισοπροπανόλη και το μεθυλενοχλωρίδιο, θεωρούνται ως πολλά υποσχόμενοι εναλλακτικοί διαλύτες (Johnson and Lusas, 1983).

Η εκχύλιση με διαλύτη χρησιμοποιείται γενικά όταν επιθυμείται περιεκτικότητα σε υπολειμματικό έλαιο μικρότερη του 2% (Bockisch, 1998). Κατά γενικό κανόνα, υλικά με χαμηλή περιεκτικότητα σε έλαιο (<20%), όπως η σόγια, ο βαμβακόσπορος, ο σπόρος σταφυλιού και το πίτυρο ρυζιού, υπόκεινται σε διεργασίες εκχύλισης κατά παρτίδες ή διεργασίες εκχύλισης με διαλύτη, συνεχούς λειτουργίας. Υλικά που περιέχουν υψηλότερη περιεκτικότητα σε λάδι (>20%), όπως η ελαιοκράμβη, τα φιστίκια και ο ηλιόσπορος, συνήθως επεξεργάζονται σε δύο στάδια, ξεκινώντας με τις αρχικές εργασίες προ-έκθλιψης, που ακολουθούνται από την εκχύλιση με διαλύτη (Bernardini, 1976).

Αν και η εκχύλιση με διαλύτη μπορεί να εφαρμοστεί απευθείας σε υλικά υψηλότερης περιεκτικότητας σε έλαιο, είναι συνήθως πιο οικονομικό να μειώνεται πρώτα η περιεκτικότητα σε έλαιο κάτω από 20%, χρησιμοποιώντας μια διαδικασία προ-έκθλιψης (Bockisch, 1998).

3.2.2 Θεωρία

Η εκχύλιση με διαλύτη εξηγείται από τη θεωρία της διάλυσης (dissolution) και βασίζεται στους νόμους της θερμοδυναμικής. Η διάλυση κατά την εκχύλιση περιλαμβάνει δύο ενδόθερμες και μία εξώθερμη διαδικασία. Απαιτείται πρώτα ενέργεια για τη διάλυση της διαλυμένης ουσίας (ελαίου) σε μεμονωμένα μόρια. Η ποσότητα ενέργειας είναι μικρή όταν τα μόρια της διαλυμένης ουσίας είναι μη πολικά. Επιπλέον, απαιτείται ενέργεια για τη διάλυση των διαμοριακών δεσμών του διαλύτη, για την υποδοχή της διαλυμένης ουσίας. Τέλος, μια εξώθερμη αντίδραση προκύπτει από αλληλεπίδραση διαλυμένης ουσίας-διαλύτη, που προκαλεί ισορροπία του διαλύματος. Έτσι, η εκχύλιση με διαλύτη είναι μια χημική διαδικασία, που στοχεύει στην ανάκτηση ελαίου, χρησιμοποιώντας έναν διαλύτη (Johnson and Lusas, 1983).

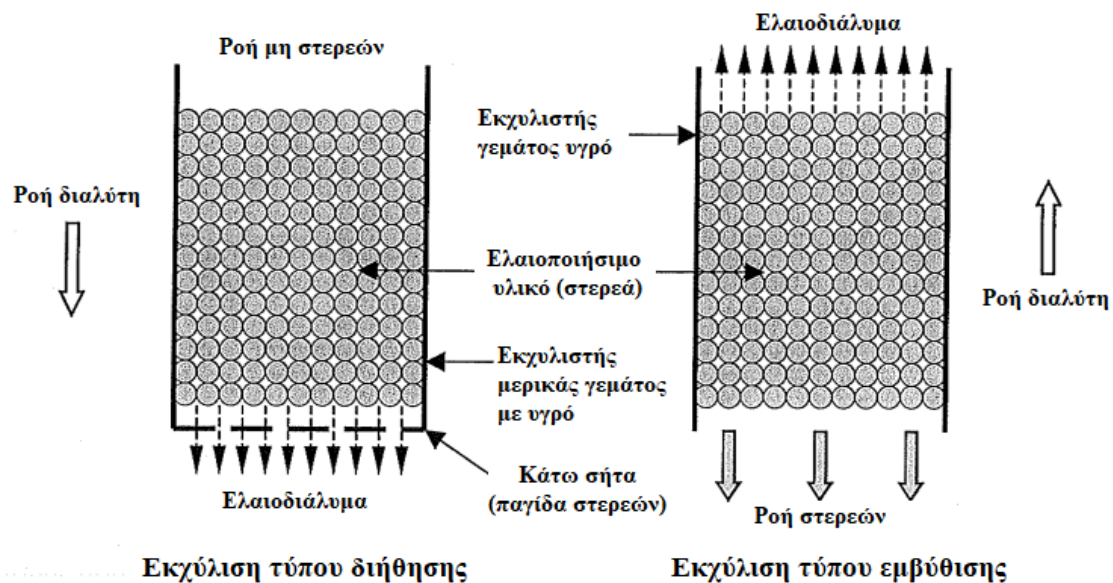
Η διάλυση των υλικών μπορεί να προβλεφθεί από τη φύση της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη. Οι μη πολικές διαλυμένες ουσίες είναι γενικά πιο διαλυτές σε

μη πολικούς διαλύτες (Johnson and Lusas, 1983). Έτσι, τα βρώσιμα έλαια που είναι μη πολικά, διαλυτοποιούνται εύκολα από μη πολικούς διαλύτες, όπως το εξάνιο και ο πετρελαϊκός αιθέρας. Αντίθετα, είναι ευρέως γνωστό ότι το νερό που είναι ένα πολικό μόριο, δεν διαλύει τα έλαια.

Βασικά, η εκχύλιση με διαλύτη περιλαμβάνει την εισαγωγή ενός ελαιοποιήσιμου υλικού σε ένα λουτρό διαλύτη (Kemper, 1997). Ο διαλύτης στη συνέχεια αφήνεται να εμποτιστεί στη δομή του υλικού για να συνδεθεί με το έλαιο. Κατά τη συμπίκνωση του ελαίου στον διαλύτη, σχηματίζοντας ένα διάλυμα που αναφέρεται ως ελαιοδιάλυμα ή συμπίκνωμα (*miscella*), το έλαιο μεταναστεύει έξω από το υλικό στο λουτρό του διαλύτη. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου το έλαιο και ο διαλύτης έρθουν σε ισορροπία εντός του σωματιδίου και του γύρω ελαιοδιαλύματος.

Η εκχύλιση με διαλύτη πραγματοποιείται είτε με διεργασία εμβύθισης είτε με διαδικασία διήθησης. Αυτές οι διεργασίες μπορούν να επεξεργαστούν από 100 έως 4.000 τόνους ανά ημέρα (t/d) σπόρων (Bockisch, 1998). Η εμβύθιση περιλαμβάνει τη βύθιση του ελαιοφόρου υλικού σε έναν διαλύτη (Σχήμα 3.2). Απαιτείται συχνή ανάδευση, που συχνά πραγματοποιείται με τη χρήση κοχλιομεταφοράς (*screw conveyor*), για να εξασφαλιστεί ότι αντικαθίσταται ο τοπικά συμπτυκνωμένος διαλύτης (που περιέχει έλαιο).

Ωστόσο, η ανάδευση μπορεί να προκαλέσει μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του υλικού, η οποία μπορεί αργότερα να προκαλέσει αύξηση του κόστους εξευγενισμού του ελαίου, καθώς τα λεπτά σωματίδια πρέπει να αφαιρεθούν από το ελαιοδιάλυμα. Η διαδικασία εμβύθισης διεξάγεται συνήθως σε υλικά με υψηλή περιεκτικότητα σε ίνες και χαμηλή συγκέντρωση ελαίου. Επίσης, η εμβύθιση είναι ιδανική για υλικά που είναι δύσκολο να υποστούν προετοιμασία ή για υλικά που είναι σε θρυμματισμένη μορφή (λεπτά σωματίδια ή σκόνη) (Bernardini, 1976).



Σχήμα 3.2. Σχηματική απεικόνιση της ροής του διαλύτη σε έναν εκχυλιστή διήθησης και εμβύθισης (Milligan, 1976)

Η διήθηση περιλαμβάνει τη μόνιμη διαβροχή του ελαιοποιήσιμου υλικού με έναν ρέοντα διαλύτη (συνήθως υπό την επίδραση της βαρύτητας). Αυτή η διαδικασία διασφαλίζει ότι ο τοπικά κορεσμένος διαλύτης αντικαθίσταται συνεχώς με νέο χωρίς έλαιο, διαλύτη. Ένα πλεονέκτημα της διήθησης είναι ότι το ελαιοποιήσιμο υλικό δεν χρειάζεται ανάδευση. Ωστόσο, τα υλικά σε μορφή σκόνης δεν μπορούν να διαχειριστούν σε εκχυλιστές διήθησης, καθώς τα λεπτά σωματίδια μπορούν να εμποδίσουν τη ροή του διαλύτη. Μερικές φορές εφαρμόζεται πελλετοποίηση (pelletizing) των λεπτών σωματιδίων, αν και συχνά είναι αναποτελεσματική και πολύ δαπανηρή (Bernardini, 1976).

Όπως συζητήθηκε προηγουμένως, οι σπόροι προετοιμάζονται για εκχύλιση με διαλύτη, συνδυάζοντας επεξεργασίες, όπως η θραύση (cracking), η θέρμανση και η νιφαδοποίηση ή με προετοιμασία, όπως με κοχλιωτή προ-έκθλιψη, άλεση και νιφαδοποίηση. Αν και αυτές οι διεργασίες έχουν σχεδιαστεί για να παραμορφώνουν και να θραύουν τα κύτταρα που περιέχουν έλαιο με σκοπό να εξασφαλίσουν τη μέγιστη απόδοση ελαίου, παίζουν σημαντικό ρόλο στο να επιτρέπουν την ταχεία διήθηση (ή εμβύθιση) και την αποστράγγιση του διαλύτη (Bredeson, 1983). Παράγοντες, όπως η ομοιομορφία του μεγέθους των σωματιδίων, η παρουσία ολόκληρων σπόρων ή μεγάλων σωματιδίων μη θρυμματισμένου σπόρου, η περιεκτικότητα σε έλαιο, η υγρασία, η πυκνότητα και το πορώδες, επηρεάζουν τη ροή του διαλύτη μέσω του υλικού (Ward, 1984).

Μετά την εκχύλιση, το έλαιο ανακτάται από το ελαιοδιάλυμα με απόσταξη. Το ελαιοδιάλυμα και το εκχυλισμένο υλικό αποδιαλυτοποιούνται προσεκτικά για να δώσουν ένα βρώσιμο ποιοτικό έλαιο, κατάλληλο υλικό τροφοδοσίας και επαναχρησιμοποιήσιμο διαλύτη.

Αν και η ανάκτηση του διαλύτη είναι σημαντική από οικονομική άποψη, οι ανησυχίες για την υγεία που προκύπτουν από τη χρήση διαλυτών, δικαιολογούν την απαίτηση ώστε τα εκχυλισμένα έλαια και τα άλευρα να είναι απαλλαγμένα από τοξικές χημικές ουσίες (Myers, 1983). Τα ελαιοδιαλύματα διήθησης και εμβύθισης περιέχουν σημαντικές ποσότητες διαλύτη, περίπου 70% έως 80% και 87% έως 93%, αντίστοιχα. Έτσι, η απόσταξη είναι μια ενεργοβόρα διαδικασία (Bockisch, 1998).

Ο εξευγενισμός των ελαίων που εκχυλίζονται με διαλύτες, είναι ένα σημαντικό ζήτημα. Μερικά έλαια, όπως αυτά που εξάγονται από τη σόγια και την ελαιοκράμβη περιέχουν 2% έως 3% «κόμμι» (gums), δηλαδή μη λιπαρά υλικά, τα οποία είναι κυρίως φωσφολιπίδια (φωσφατίδια). Τα υλικά αυτά μπορούν να καθιζάνουν σε δεξαμενές αποθήκευσης, προκαλώντας υψηλές απώλειες εξευγενισμού και επομένως πρέπει να αφαιρεθούν. Η αποκομμίωση (degumming) είναι μια διαδικασία που μετατρέπει τα φωσφατίδια σε ενυδατωμένα κόμμι, τα οποία είναι αδιάλυτα στο νερό και μπορούν να διαχωριστούν με φυγοκέντριση (Carr, 1997).

3.2.3 Επιλογή διαλύτη

Πολλοί διαλύτες είναι διαθέσιμοι για την εκχύλιση ελαίων από φυτικά υλικά. Ωστόσο, μερικοί είναι πιο κατάλληλοι από άλλους. Πολλά σημεία πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την επιλογή ενός διαλύτη (Johnson and Lusas, 1983):

1. Ικανότητα ενός διαλύτη να χρησιμοποιείται σε υπάρχοντα εξοπλισμό με χαμηλό κόστος τροποποίησης της συσκευής και λειτουργική κερδοφορία.
2. Χρήση διαλυτών υψηλής ισχύος, αποτελεσματικών σε χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, ειδικά για τα ευαίσθητα στη θερμότητα συστατικά ανάκτησης, όπως τα έλαια.
3. Οι διαλύτες πρέπει να είναι μη τοξικοί για τους εργαζόμενους στα εργοστάσια και τους καταναλωτές (ανθρώπους και ζώα), όταν το έλαιο ή το άλευρο χρησιμοποιείται ως τροφή ή ζωοτροφή.
4. Εκλεκτικότητα του διαλύτη: είναι επιθυμητό να χρησιμοποιείται ένας διαλύτης που εκχυλίζει μόνο τριγλυκερίδια (στοχευμένο έλαιο), χωρίς ανεπιθύμητα

συστατικά, όπως φωσφατίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα (FFAs), κεριά και χρωστικές ουσίες. Όταν η επιλεκτικότητα είναι χαμηλή, το κόστος εξευγενισμού μπορεί να είναι σημαντικό.

5. Μη αναφλεξιμότητα για μείωση του δυναμικού κινδύνου από πυρκαγιές και εκρήξεις.
6. Οι διαλύτες πρέπει να είναι σταθεροί στη θερμότητα, το φως και το νερό και δεν πρέπει να αντιδρούν με το έλαιο, το αλεύρο ή τον εξοπλισμό, καθώς αυτές οι αντιδράσεις μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα τοξικότητας.
7. Θα πρέπει να χρησιμοποιούνται διαλύτες υψηλής καθαρότητας για την εξασφάλιση ομοιόμορφης λειτουργίας και εκχύλισης.
8. Η χαμηλή διαλυτότητα του νερού με τον διαλύτη είναι επιθυμητή, αφού συνήθως χρησιμοποιείται ατμός για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων διαλύτη από το έλαιο και το αλεύρο. Επιπλέον, εάν η διαλυτότητα είναι χαμηλή, ο διαχωρισμός του νερού από τον διαλύτη μπορεί να ενισχυθεί.
9. Η πτητικότητα του διαλύτη δεν πρέπει να είναι πολύ υψηλή, καθώς μπορεί να συμβάλει σε εκτεταμένες απώλειες εξάτμισης.
10. Ο διαλύτης πρέπει να είναι οικονομικά διαθέσιμος σε επαρκή ποσότητα.

Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν την απόδοση εκχύλισης με διαλύτη. Ο Bockisch (1998) συνόψισε μερικούς από τους κύριους παράγοντες που συμβάλλουν στην ανάκτηση του ελαίου, όπως η θερμοκρασία και ο χρόνος εκχύλισης, η περιεκτικότητα σε σωματίδια (ελαιοποιήσιμο υλικό) και το μέγεθος των σωματιδίων. Υψηλότερη θερμοκρασία είναι απαραίτητη για την εκχύλιση, επειδή μπορεί να μειώσει το ιξώδες και να αυξήσει τη διαλυτότητα του ελαίου. Η προσθήκη θερμότητας μπορεί να αυξήσει την ανάκτηση ελαίου του περικαλύμματος ελιάς από 78% στους 20°C σε σχεδόν 90% στους 50°C. Ο χρόνος εκχύλισης είναι επίσης σημαντικός γιατί η διάλυση του ελαίου και η διάχυση του διαλύτη δεν είναι στιγμιαία. Δεδομένου ότι πολλοί εκχυλιστές διήθησης δεν έχουν μηχανικά μέσα για να καταστήσουν το έλαιο διαθέσιμο, απαιτείται χρόνος για να επιτραπεί στον διαλύτη να διηθήσει (leach) το έλαιο ή να επιτραπεί στο έλαιο να συνδεθεί με τον διαλύτη (Christensen, 1983).

Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις ελαίου, απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος παραμονής (επαφή διαλύτη με το σωματίδιο) (Tranchino and Melle, 1984). Όπως

αναφέρθηκε προηγουμένως, η προετοιμασία χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της περιεκτικότητας σε υγρασία των σπόρων.

Η υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία (το νερό είναι πολικό), εμποδίζει τη διάλυση των σωματιδίων και τη διείσδυση του διαλύτη. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία προκαλεί λεπτό θρυμματισμό των σωματιδίων, αναστέλλοντας τη διήθηση του διαλύτη. Οι Karlovic *et al.* (1992), έδειξαν ότι οι ανακτήσεις ελαίου διπλασιάστηκαν όταν η περιεκτικότητα σε υγρασία του φύτρου καλαμποκιού μειώθηκε από 12% σε 8% (σε υγρή βάση).

Τέλος, το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει την επιτυχία της εκχύλισης. Τα σωματίδια πρέπει να επιτρέπουν την επαρκή διήθηση του διαλύτη, ενώ παράλληλα να ελαχιστοποιούν τη διάχυση του διαλύτη. Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων αυξάνει την επιφάνεια, μειώνει τα μήκη των μονοπατιών διείσδυσης του διαλύτη, καταλήγοντας τελικά σε αυξημένους ρυθμούς μεταφοράς του ελαίου στον διαλύτη (Nieh and Snyder, 1991 α). Από την άλλη, οι Diosady *et al.* (1983) έχουν βρει ότι η άλεση με διαλύτη, μια μέθοδος κατά την οποία διαλύτης προστίθεται στους σπόρους κατά τη διάρκεια της άλεσης, βελτιώνει τη συνολική απόδοση εκχύλισης.

3.2.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα εκχύλισης με διαλύτη

Αν και η εκχύλιση με διαλύτη έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή μαζικών ποσοτήτων ελαίου, εντούτοις παρουσιάζει αρκετά μειονεκτήματα (Anand *et al.*, 2000).

Η εκχύλιση με διαλύτη τυπικά απαιτεί τη χρήση τοξικών, ακριβών και επιβλαβών χημικών ουσιών (εξάνιο), τα οποία μπορούν να παραμείνουν μέσα στο εκχυλισμένο έλαιο. Επιπλέον, οι υψηλές θερμοκρασίες επεξεργασίας μπορούν να οδηγήσουν σε αποικοδόμηση του εκχυλισμένου ελαίου. Ο διαχωρισμός του ελαίου και η ανάκτηση του διαλύτη με απόσταξη, είναι μια ενεργοβόρα διαδικασία και συχνά απαιτείται εκτεταμένη διύλιση (αποκομμίωση) για την παραγωγή εμπορεύσιμων τελικών προϊόντων. Τέλος, η εκχύλιση με διαλύτη, όπως και η έκθλιψη, δεν είναι επιλεκτική.

3.2.5 Έρευνα

Η βιβλιογραφία έχει δείξει ότι η εκχύλιση με διαλύτη έχει αναγνωριστεί ευρέως στη βιομηχανία ως μια αποτελεσματική και οικονομική τεχνολογία για την ανάκτηση

ελαίων από ελαιούχους σπόρους. Μερικοί παραδοσιακοί ελαιούχοι σπόροι που έχουν υποστεί επεξεργασία με χρήση αυτής της τεχνολογίας είναι η σόγια, ο βαμβακόσπορος, ο ηλιόσπορος, το αράπικο φιστίκι, ο σπόρος φοινικιάς, η ελαιοκράμβη και ο σπόρος αγριοκράμβης (Hutchins, 1976; Stein and Glaser, 1976; Carlson *et al.*, 1985).

Επιπλέον, η συγκεκριμένη τεχνολογία έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στον ερευνητικό τομέα για τον αναλυτικό προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε έλαιο στους σπόρους (Taylor *et al.*, 1993). Έχουν αναφερθεί διάφορες αναλυτικές μέθοδοι. Ωστόσο, οι πιο συνηθισμένες βασίζονται σε εκχύλιση Soxhlet (διήθηση διαλύτη μέσω κλίνης ελαιοποιήσιμου υλικού) ξηρών δειγμάτων, χρησιμοποιώντας πετρελαϊκό αιθέρα, εξάνιο ή διαιθυλαιθέρα ως διαλύτη εκχύλισης (Sahasrabudhe and Smallbone, 1983; Tulbentçi, 1986; Lyon and Becker, 1987; Brühl and Matthäus, 1999). Αυτή η μέθοδος προτιμάται λόγω της απλότητάς της και επειδή εκχυλίζονται λίγα μη λιπιδικά συστατικά. Άλλα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν την πλήρη εξάλειψη των προβλημάτων γαλακτώματος και τον μειωμένο χρόνο για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε έλαιο (εύρος από 16 h έως 22 h για εκχύλιση Soxhlet έως 4 h για εκχυλιστή Goldfish (τροποποιημένο σύστημα εκχύλισης Soxhlet)) (Lyon and Becker, 1987; Cross, 1990; Labconco Corporation, 1997).

Το εξάνιο έχει χρησιμοποιηθεί από καιρό ως διαλύτης για την εξαγωγή ελαίου από ελαιούχους σπόρους. Ωστόσο, λόγω πρόσφατων ανησυχιών για την υγεία και το περιβάλλον, το εξάνιο υφίσταται αυξημένο κυβερνητικό έλεγχο (Conkerton *et al.*, 1995). Άλλοι διαλύτες εκχύλισης, όπως το επτάνιο και το ισοεξάνιο είναι υποσχόμενοι και πιθανοί αντικαταστάτες του εξανίου. Οι Wan *et al.* (1995 α) αναφέρουν ότι αν και 100% ελαίου ανακτήθηκε από βαμβακόσπορο χρησιμοποιώντας εξάνιο στους 55°C, το επτάνιο ήταν ανταγωνιστικό στην ανάκτηση του 95,9% του ελαίου, υπό παρόμοιες συνθήκες λειτουργίας. Η εξαγωγή βαμβακέλαιου με χρήση ισοεξανίου αύξησε την ημερήσια απόδοση κατά 20%, ενώ η εξοικονόμηση ενέργειας των εργοστασίων αυξήθηκε κατά 40% σε σύγκριση με τη χρήση εξανίου (Wan *et al.*, 1995 β). Επιπλέον, οι Abu-Arabi *et al.* (2000) σημειώνουν ότι ο πετρελαϊκός αιθέρας ήταν οικονομικά ελκυστικός, καθώς ήταν συγκριτικά φθηνότερος (16 \$/L) από το εξάνιο (36 \$/L) για την εκχύλιση ελαίου jojoba.

Άλλοι διαλύτες, όπως η αιθανόλη και η ισοπροπανόλη, έχουν διερευνηθεί. Ωστόσο, κανένας δεν είναι επί του παρόντος οικονομικά βιώσιμος ως κατάλληλος αντικαταστάτης (Wan *et al.*, 1995 α).

Θα πρέπει να ειπωθεί ότι διαφορετικοί διαλύτες έχουν διαφορετική ικανότητα διάλυσης, υπαγορεύοντας την ποσότητα των μη λιπαρών υλικών που εκχυλίζονται με το έλαιο (Attah and Ibemesi, 1990). Σε αντίθεση με το εξάνιο, η αιθανόλη έχει αποδειχθεί αποτελεσματική στην απομάκρυνση τοξικών ενώσεων, όπως η γκοσσυπόλη (τοξική ένωση για τα μονογαστρικά ζώα) και η αφλατοξίνη (μια τοξίνη που παράγεται από το μούχλα του σαπροτροφικού και παθογόνου μύκητα *Aspergillus flavus* L.) από ελαιοποιήσιμα υλικά (Johnson *et al.*, 1986; Abraham *et al.*, 1993; Hron *et al.*, 1992, 1994).

Επιπλέον, η εκχύλιση με αιθανόλη έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή σταθεροποιημένων προϊόντων καστανού ρυζιού που παράγουν λάδι καλής ποιότητας (Champagne *et al.* 1992). Η εκχύλιση με αιθανόλη μπορεί να αφαιρέσει τα ελεύθερα λιπαρά οξέα και τα προϊόντα οξειδωσης των λιπιδίων, εξαλείφοντας έτσι τις δυσάρεστες οσμές και τις δυσάρεστες γεύσεις. Η υδατική αιθανόλη έχει την τάση να εκχυλίζει πρόσθετα μη τριγλυκεριδικά υλικά, όπως φωσφολιπίδια από το αλεύρι σόγιας (Nieh and Snyder 1991 β).

Πέραν της εκχύλισης μη ελαιούχων συστατικών, ο Kwiatkowski (2002) έχει διαπιστώσει ότι το νερό έχει επίσης εκχυλιστεί από το φρέσκο καλαμπόκι. Κατά την εκχύλιση ελαίου, οι Baker and Sullivan (1983) και Abraham *et al.* (1993), έχουν εξηγήσει ότι για περιεκτικότητα σε υγρασία μεγαλύτερη από 3%, η αιθανόλη εκχυλίζει την υγρασία από το βαμβακόσπορο και τις νιφάδες σόγιας αντίστοιχα. Αυτό με τη σειρά του, μειώνει τη διαλυτότητα του ελαίου στον διαλύτη και μειώνει τη συνολική απόδοση εκχύλισης ελαίου (Abraham *et al.*, 1993).

3.2.6 Εφαρμογές στο ιπποφαές

Οι πληροφορίες σχετικά με την εκχύλιση ελαίου ιπποφαούς με διαλύτη είναι σπάνιες. Η εκχύλιση Soxhlet με πετρελαϊκό αιθέρα έχει καταγραφεί ως αναλυτική μέθοδος για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε έλαιο καρπών ιπποφαούς (Berezhnaya *et al.*, 1989).

Οι Mamedov *et al.* (1991) ανέφεραν εύρος περιεκτικότητας σε έλαιο από 17,0% έως 21,8% (σε υγρή βάση) καρπών αποξηραμένων στον αέρα, χρησιμοποιώντας πετρελαϊκό αιθέρα. Η περιεκτικότητα σε έλαιο των αποξηραμένων υπολειμμάτων πολτού (αποξηραμένων στους 50°C έως 60°C) μετά την εκχύλιση του χυμού (με

έκθλιψη), βρέθηκε να είναι της τάξης του 22,6% (σε υγρή βάση), επίσης χρησιμοποιώντας πετρελαϊκό αιθέρα (Aslanov and Novruzov, 1976).

Σε πολλές περιπτώσεις, ο πετρελαϊκός αιθέρας αποστάχθηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα (rotary evaporator) με θερμοκρασία λουτρού νερού από 40°C έως 50°C (Mamedov *et al.*, 1981).

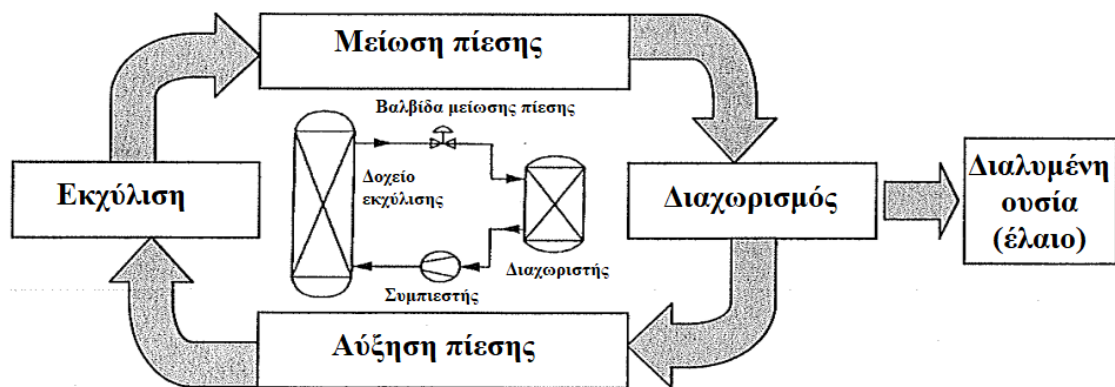
Οι Yang and Kallio (2002 α) έχουν υποστηρίξει ότι η εκχύλιση με διαλύτη δεν είναι κατάλληλη μέθοδος, κυρίως επειδή τα επιβλαβή υπολείμματα διαλύτη μπορούν να παραμείνουν στο εκχυλισμένο έλαιο και επειδή αυξάνουν τη ρύπανση του περιβάλλοντος.

3.3 Εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό (Supercritical Fluid Extraction (SCFE))

3.3.1 Ιστορικό και εφαρμογές

Η τεχνολογία εκχύλισης με υπερκρίσιμο ρευστό (SCFE) είναι μια διαδικασία διαχωρισμού που χρησιμοποιεί τις ιδιότητες των υπερκρισίων ρευστών (supercritical fluids, SCF) για την εξαγωγή πολύτιμων ενώσεων ή την αφαίρεση ακαθαρσιών από τις πρώτες ύλες. Οι συμβατικές εφαρμογές περιλαμβάνουν την εξαγωγή καφεΐνης από τον καφέ, νικοτίνης από τον καπνό και βασικών γεύσεων και αρωμάτων από τον λυκίσκο, τα φρούτα και τα μπαχαρικά (Johnson, 1997).

Τα κύρια εξαρτήματα ενός συστήματος SCFE περιλαμβάνουν ένα δοχείο εκχύλισης ονομαστικής πίεσης, μια βαλβίδα μείωσης της πίεσης, έναν διαχωριστή και έναν συμπιεστή (αντλία). Οι εκχυλίσεις πραγματοποιούνται στο δοχείο εκχύλισης, όπου ένας διαλύτης, ενώ βρίσκεται σε επαφή με μια μήτρα διαλυμένης ουσίας (ελαιοποιήσιμο υλικό), συμπιέζεται και διατηρείται σε υψηλή πίεση. Μείωση της πίεσης του συστήματος, προκαλεί την κατακρήμνιση της διαλυμένης ουσίας (έλαιο) και τον διαχωρισμό από τον διαλύτη (McHugh and Krukonis, 1986). Ο αποσυμπιεσμένος διαλύτης επαναδρομολογείται πίσω στον συμπιεστή για επαναχρησιμοποίηση. Στο Σχήμα 3.3 παρουσιάζονται τα βασικά στάδια που εμπλέκονται σε ένα τυπικό σύστημα SCFE.

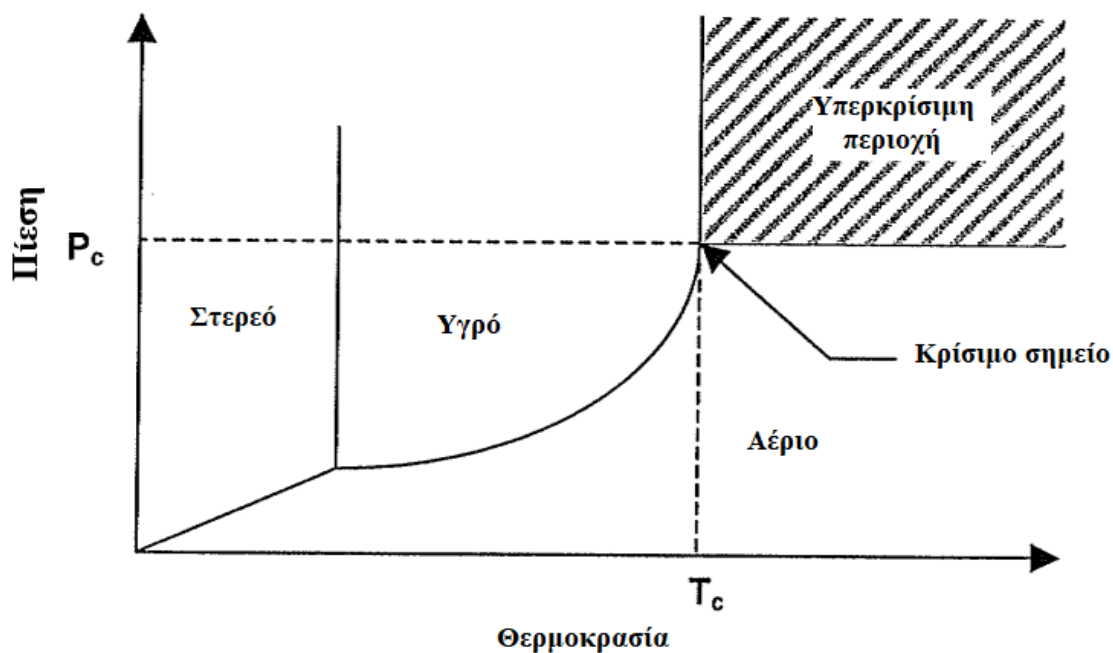


Σχήμα 3.3. Στάδια διαδικασίας ενός τυπικού συστήματος SCFE (McHugh and Krukonis, 1986; King, 1997)

3.3.2 Θεωρία

Η εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό είναι παρόμοια με τη συμβατική εκχύλιση με διαλύτη, καθώς το έλαιο μπορεί να «πλυθεί» από ελαιοποιήσιμα υλικά, χρησιμοποιώντας έναν διαλύτη. Ωστόσο, η SCFE διαφέρει από τη συμβατική εκχύλιση με διαλύτη στο ότι ο διαλύτης είναι ένα ρευστό πάνω από το κρίσιμο σημείο του (Bulley *et al.*, 1984).

Το κρίσιμο σημείο ορίζεται από την κρίσιμη πίεση (P_c) και την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) στην οποία μια μεμονωμένη ουσία δεν βρίσκεται πλέον σε υγρή ή αέρια κατάσταση. Σε αυτό το σημείο επιτυγχάνεται η υπερκρίσιμη κατάσταση και η ουσία αποκτά υπερκρίσιμες ιδιότητες. Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα φάσης και μια υπερκρίσιμη περιοχή, για μια μεμονωμένη ουσία.



Σχήμα 3.4. Διάγραμμα φάσης που δείχνει την υπερκρίσιμη περιοχή για μια μεμονωμένη ουσία (Sihvonen *et al.*, 1999)

Όταν μια ουσία έχει συμπιεστεί και θερμανθεί πάνω από το κρίσιμο σημείο της, το προκύπτον ρευστό μπορεί να διαλυτοποιήσει σημαντικές ποσότητες ελαίου, που διαφορετικά θα ήταν αδιάλυτες στην ίδια ουσία, αν ήταν στη συνήθη υγρή ή αέρια κατάσταση (Johnson, 1997).

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζεται λίστα κρίσιμων θερμοκρασιών και πιέσεων για ορισμένα ρευστά, που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές SCFE (Mchugh and Krukoni, 1986):

Πίνακας 3.1. Κρίσιμα σημεία ορισμένων ρευστών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές SCFE (Mchugh and Krukoni, 1986)

Ρευστό	Κριτική θερμοκρασία (°C)	Κριτική πίεση (MPa)
Αιθυλένιο	9,3	5,0
Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)	31,1	7,4
Αιθάνιο	32,2	4,9
Προπάνιο	96,7	4,2
Αμμωνία	132,5	11,3
Βενζόλιο	289,0	4,9
Τολουόλιο	318,6	4,1
Νερό	374,2	22,0

Η πυκνότητα, η διάχυση (diffusivity) και το ιξώδες είναι οι κύριες φυσικοχημικές ιδιότητες που συμβάλλουν στην απόδοση εκχύλισης των υπερκρίσιμων ρευστών. Τα υπερκρίσιμα ρευστά έχουν τις πυκνότητες των υγρών μορφών τους, αλλά τη διάχυση και το ιξώδες των αερίων τους (Πίνακας 3.2) (Rizvi *et al.*, 1986).

Πίνακας 3.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες ρευστών σε διαφορετικές καταστάσεις (Rizvi *et al.*, 1986)

Φάση του ρευστού	Πυκνότητα (g/cm ³)	Διάχυση (cm ² /s)	Ιξώδες (g/cm·s)
Αέριο			
P=0,1013 MPa, T=15-30°C	(0,6 - 2) x 10 ⁻³	0,1 - 0,4	(1 - 3) x 10 ⁻⁴
Υγρό			
P=0,1013 MPa, T=15-30°C	0,6 - 1,6	(0,2 - 2) x 10 ⁻⁵	(0,2 - 3) x 10 ⁻²
Υπερκρίσιμο ρευστό			
P=P _c , T=T _c	0,2 - 0,5	0,7 x 10 ⁻³	(1 - 3) x 10 ⁻⁴
P=4P _c , T=4T _c	0,4 - 0,9	0,2 x 10 ⁻³	(3 - 9) x 10 ⁻⁴

Η διαλυτική ικανότητα ενός υπερκρίσιμου ρευστού μπορεί να σχετίζεται με την πυκνότητά του στην περιοχή κοντά στο κρίσιμο σημείο και εξαρτάται από την πίεση. Μικρές αυξήσεις της πίεσης πάνω από το κρίσιμο σημείο, αυξάνουν πολύ την πυκνότητα ενός υπερκρίσιμου ρευστού και μπορούν να συσχετιστούν με τη διαλυτική του ικανότητα (McHugh and Krukoni, 1986). Έτσι, όταν ένα ρευστό βρίσκεται σε κατάσταση υψηλής συμπίεσης, προσλαμβάνει αντίστοιχη υψηλή πυκνότητα, παρόμοια με αυτή των υγρών διαλυτών (Πίνακας 3.1).

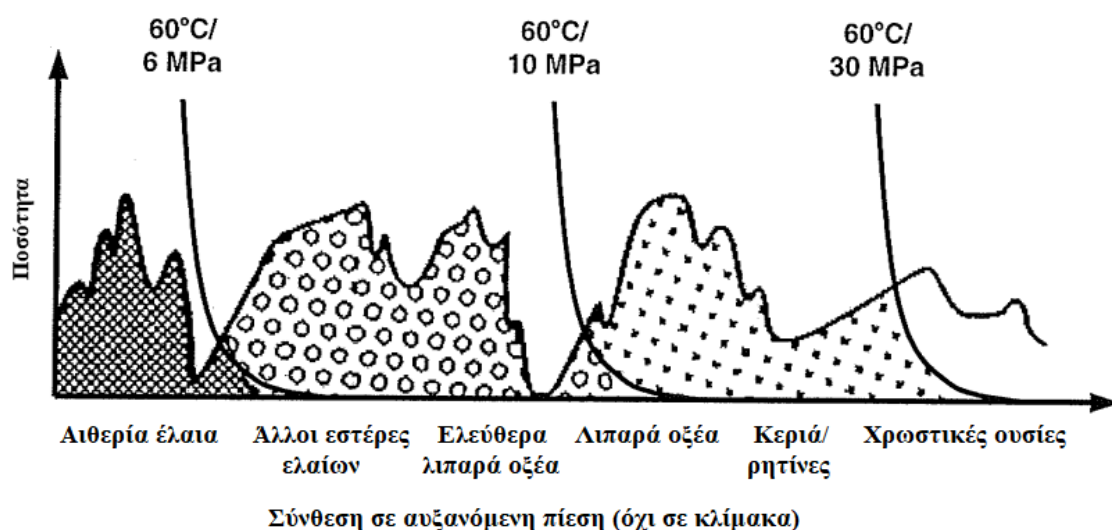
Έχοντας πυκνότητα παρόμοια με τα υγρά, τα υπερκρίσιμα ρευστά, όπως ακριβώς και τα υγρά, έχουν την ικανότητα να διαλυτοποιούν ποικιλία υλικών (King, 1997). Η διαλυτική ικανότητα ενός υπερκρίσιμου ρευστού αυξάνεται επίσης με την αύξηση της θερμοκρασίας, αν και σε πολύ υψηλότερες πιέσεις.

Σε αντίθεση με τους υγρούς διαλύτες, τα υπερκρίσιμα ρευστά έχουν διάχυση πιο κοντά στα αέρια, διευκολύνοντας την ταχεία μεταφορά μάζας διαλυμένων ουσιών (έλαιο) από μια μήτρα διαλυμένης ουσίας (ελαιοποιήσιμο υλικό). Επιπλέον, μπορούν να επιτευχθούν ιξώδη παρόμοια με τα αέρια, τα οποία παρέχουν μια αξιολογη δεισδυτική ικανότητα στο υπερκρίσιμο ρευστό σε μια μήτρα διαλυμένης ουσίας, αυξάνοντας επίσης την απόδοση της εκχύλισης (Rizvi *et al.* 1986).

Η μεταβολή της πυκνότητας, παρόμοια με την αλλαγή των υγρών διαλυτών στη συμβατική εκχύλιση, αλλάζει την επιλεκτικότητα (selectivity) ενός υπερκρίσιμου ρευστού. Η επιλεκτικότητα αναφέρεται στην ικανότητα ενός διαλύτη να αφαιρεί μόνο τα επιθυμητά συστατικά από μια μήτρα διαλυμένης ουσίας. Έτσι, αν το έλαιο είναι το υλικό-στόχος, είναι επιθυμητό να εκχυλίζονται μόνο τριγλυκερίδια και να αφήνονται ανεπιθύμητα συστατικά όπως φωσφατίδια, ελεύθερα λιπαρά οξέα, κηροί και χρωστικές ουσίες στο άλειρο. Καθώς η πυκνότητα ενός υπερκρίσιμου ρευστού εξαρτάται από την πίεση, αλλάζοντας την πίεση μπορούν να ληφθούν επιλεκτικές εκχυλίσσεις (Σχήμα 3.5) (Johnson, 1997).

Σε συνθήκη εκχύλισης 60°C/30 MPa αποδίδει ένα έλαιο, που περιλαμβάνει αιθέρια έλαια, εστέρες ελαίων, ελεύθερα λιπαρά οξέα, άλλα λιπαρά έλαια, κηροί/ρητίνες και χρωστικές (όλα αυτά τα συστατικά βρίσκονται αριστερά από τη γραμμή θερμοκρασίας και πίεσης στο διάγραμμα), ενώ η κατάσταση εκχύλισης 60°C/10 MPa αποδίδει μόνο αιθέρια έλαια.

Όταν η επιλεκτικότητα είναι χαμηλή (συνθήκη που είναι εγγενής στις εργασίες έκθλιψης και η οποία συχνά παρατηρείται στη συμβατική εκχύλιση με διαλύτη (χρήση ενός μόνο διαλύτη, που δεν μπορεί να αλλοιώσει τις ιδιότητες), το κόστος του περαιτέρω εξευγενισμού είναι υψηλό (Johnson, 1997).



Σχήμα 3.5. Σωρευτική σύνθεση και ποσότητες συστατικών που περιέχουν έλαιο και που ανακτώνται από την SCFE-CO₂ σε αυξανόμενες πιέσεις (Brogle, 1982)

Η παρέμβαση/τροποποίηση των οργανικών τροποποιητών (που ονομάζονται και συνδιαλύτες (entrainers)) και του μεγέθους των σωματιδίων, επηρεάζουν την

απόδοση της εκχύλισης. Η διαλυτική ικανότητα ενός υπερκρίσιμου ρευστού, μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη οργανικών τροποποιητών. Η αιθανόλη είναι ένας κοινός οργανικός τροποποιητής, που χρησιμοποιείται σε εφαρμογές SCFE (Montanari *et al.*, 1999). Οι οργανικοί τροποποιητές μπορούν να μειώσουν τους χρόνους εκχύλισης και να αυξήσουν την επιλεκτικότητα και τις αποδόσεις, ενώ χρησιμοποιούν ηπιότερες συνθήκες εκχύλισης (χαμηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες). Ωστόσο, η ενσωμάτωση οργανικών τροποποιητών οδηγεί σε αυξημένο κόστος κεφαλαίου, που σχετίζεται με πρόσθετες απαιτήσεις εξοπλισμού (Sihvonen *et al.*, 1999).

Η αποτελεσματικότητα της εκχύλισης εξαρτάται επίσης από τον χρόνο επαφής μεταξύ του υπερκρίσιμου ρευστού και των ελαιοποιήσιμων σωματιδίων (Bulley *et al.*, 1984). Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων με άλεση, αυξάνει τις αποδόσεις εκχύλισης ελαίου μέσα από την αύξηση της αναλογία επιφάνειας προς όγκο. Αυξάνει έτσι την περιοχή επαφής του υπερκρίσιμου ρευστού με το ελαιοποιήσιμο υλικό (del Valle and Uquiche, 2002).

3.3.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα εκχύλισης με υπερκρίσιμο ρευστό

Πολλά πλεονεκτήματα της διαδικασίας SCFE έχουν συνοψιστεί από τους Anand *et al.* (2000). Πρώτον, η ικανότητα χρήσης μη τοξικών διαλυτών καθιστά την SCFE τεχνολογία επιλογής για τη βιομηχανία τροφίμων. Οι χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας εμποδίζουν την ποιοτική υποβάθμιση των θερμικά ευαίσθητων υλικών βιολογικής βάσης. Επιπλέον, ένα περιβάλλον χωρίς οξυγόνο που διατηρείται κατά την εκχύλιση, αποτρέπει την οξείδωση του εξαγόμενου υλικού (Chen and Ling, 2000).

Με μικρές αλλαγές στην πίεση ή/και τη θερμοκρασία, οι διαλύτες μπορούν να ανακτηθούν εύκολα και οικονομικά, καθιστώντας την SCFE ενεργειακά αποδοτική. Σε αντίθεση με την έκθλιψη ή τη συμβατική εκχύλιση με διαλύτη, η επιλεκτικότητα μπορεί να ελεγχθεί για στοχευμένες εκχυλίσσεις. Προϊόντα υψηλής καθαρότητας μπορούν να επιτευχθούν με μικρό εξευγενισμό. Ως φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία, η SCFE είναι απαλλαγμένη από κινδύνους επιβλαβών απορριμμάτων. Δεδομένης της λιγότερης εργασίας, του χρόνου, της χρήσης διαλυτών, του χώρου και επομένως του κόστους λειτουργίας που απαιτείται για τις εκχυλίσσεις, η SCFE μπορεί να είναι ανταγωνιστική σε ορισμένες εφαρμογές με τις συμβατικές εργασίες εκχύλισης με διαλύτη (Johnson, 1997).

Οι Manninen *et al.* (1997) έχουν αναφέρει ότι οι υψηλές πιέσεις (30 MPa), που σχετίζονται με τη διαδικασία SCFE, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή προϊόντων βρώσιμων ελαίων χωρίς μικροοργανισμούς και σπόρια, ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα ειδικά για βιομηχανίες που ελέγχονται από αυστηρούς κανονισμούς και οδηγίες στην επεξεργασία τροφίμων.

Ένα μειονέκτημα που περιορίζει τη χρήση της SCFE είναι το υψηλό κόστος κεφαλαίου. Ο ακριβός εξοπλισμός υψηλής πίεσης (εκτίμηση το 1987 σε 100.000 \$ για πιλοτική κλίμακα και πάνω από 1.000.000 \$ για εμπορική) είναι ο κύριος αποτρεπτικός παράγοντας για την εμπορική χρήση της μεθόδου (Friedrich and Pryde, 1984; Swientek, 1987; Sihvonen *et al.*, 1999). Επιπλέον, μεγάλο μέρος της έρευνας για τη SCFE έχει παραμείνει αποκλειστική και ασυνεχής, εμποδίζοντας την αποδοχή της στη βιομηχανία επεξεργασίας τροφίμων (Swientek, 1987).

Επιπλέον, τα περισσότερα συστήματα SCFE είναι μικρής κλίμακας και ταυτόχρονα συστήματα παρτίδας. Ένα σημαντικό ερώτημα είναι το πώς θα γίνεται συνεχής τροφοδοσία και εκκένωση (έλαιο και εκχυλισμένο αλεύρο), ενώ η SCFE θα λειτουργεί σε υψηλές πιέσεις. Αυτό το πρόβλημα αμφισβητεί εάν τα συστήματα SCFE είναι εφικτά για κλιμακωμένες εκχύλισεις, που θα μπορούν να χρησιμοποιούνται ως ανταγωνιστική τεχνολογία για την εκχύλιση ελαίου (Johnson, 1997).

3.3.4 Έρευνα

Αν και η θεωρία της υπερκρίσιμης κατάστασης είναι γνωστή για περισσότερα από 150 χρόνια, η εφαρμογή της στην εκχύλιση έχει διερευνηθεί μόλις τις τελευταίες τρεις δεκαετίες (Sihvonen *et al.*, 1999). Η εφαρμογή της τεχνολογίας SCFE άρχισε να διερευνάται ακόμη πιο πρόσφατα στον τομέα των ελαιούχων σπόρων και άλλων φυτικών υλικών (Johnson 1997).

Το κίνητρο για την ανάπτυξη της τεχνολογίας SCFE ήταν αποτέλεσμα του αυξημένου ενεργειακού κόστους στις παραδοσιακές τεχνολογίες εκχύλισης, του αυξημένου κρατικού ελέγχου και των κανονισμών για βιομηχανικούς διαλύτες (εξάνιο), της αυστηρής νομοθεσίας για τον έλεγχο της ρύπανσης, της ζήτησης για βελτιωμένες πρακτικές διάθεσης απορριμμάτων και της αυξημένης ζήτησης απόδοσης και κέρδους από υλικά, που οι παραδοσιακές τεχνικές εκχύλισης μπορεί να μην πληρούν (McHugh and Krukonis 1986).

Η τεχνολογία SCFE έχει εφαρμοστεί ευρέως (Anand *et al.* 2000). Ωστόσο, πρόσφατες ερευνητικές δραστηριότητες έχουν επικεντρωθεί στον τομέα των τροφίμων και της Γεωργίας στην εκχύλιση και ανάλυση φυτοφαρμάκων και λιπιδίων (έλαια και λίπη) (Rozzi and Singh, 2002).

Πρόσφατα, η SCFE έχει καταστεί μια σημαντική τεχνολογία εκχύλισης λόγω των απαιτήσεων της ιατρικής και της βιομηχανίας τροφίμων για εξαιρετικά αγνά και φυσικά προϊόντα. Επιπλέον, ένα αυξημένο παγκόσμιο ενδιαφέρον για τα ανατολικά φάρμακα έχει οδηγήσει στη ζήτηση για «φυσικά» παρασκευασμένα προϊόντα (Chen and Ling, 2000). Έτσι, ένας αυξανόμενος αριθμός βιομηχανιών έχουν ενδιαφερθεί για υπερκρίσιμες τεχνικές (Sihvonen *et al.*, 1999).

Πολλές ενώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί σε υπερκρίσιμες διεργασίες. Ωστόσο, το CO₂ είναι ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος διαλύτης εκχύλισης (Sihvonen *et al.*, 1999). Αντιμετωπισμένο θετικά από τη φαρμακευτική, τη διατροφική βιομηχανία και τη βιομηχανία τροφίμων, το CO₂, ένα μη πολικό μόριο, είναι άφθονο, φθινό, ανανεώσιμο, μη τοξικό, μη διαβρωτικό, μη εύφλεκτο, μη εκρηκτικό, φιλικό προς το περιβάλλον και έχει χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο για την εκχύλιση θερμικά ευαίσθητων ενώσεων, όπως τα βρώσιμα έλαια (Sihvonen *et al.*, 1999; Chiu *et al.*, 2002; Rozzi and Singh, 2002).

Υπάρχουν πολυάριθμες δημοσιεύσεις σχετικά με τη χρήση της SCFE-CO₂ για την εξαγωγή βρώσιμων ελαίων και άλλων συστατικών από φυτικά υλικά. Τα εκχυλισμένα έλαια περιλαμβάνουν το έλαιο πεκάν (Maness *et al.*, 1995), το έλαιο από περίβλημα ελιάς (de Lucas *et al.*, 2002), το έλαιο καρυδιάς (Oliveira *et al.*, 2002), το έλαιο λιναρόσπορου (Bozan and Temelli, 2002), το έλαιο από πίτυρο κεχριού (Devittori *et al.*, 2000), το έλαιο από πίτυρο ρυζιού (Kuk and Dowd, 1998; Xu and Godber, 2000), το έλαιο από σπόρους σέλινου (Papamichail *et al.*, 2000), το έλαιο σπόρων σταφυλιού (Gómez *et al.*, 1996; Lee *et al.*, 2000), το έλαιο σπόρων αγριοβατόμουρου (Manninen *et al.*, 1997), το έλαιο των σπόρων της πόας *Nigella damascena* L. (Dauksas *et al.*, 2002), το έλαιο των σπόρων της πόας *Dimorphotheca pluvialis* L. (Muuse *et al.*, 1994), το έλαιο των σπόρων περίλλας (Kim *et al.*, 1996; Kim *et al.*, 1998), το έλαιο σπόρων μοσχοκάρυδου (Spricigo *et al.*, 1999), το έλαιο από το φιστίκι (Goodrum and Kilgo, 1987), το έλαιο από το φιστίκι Αιγίνης (Palazoglu and Balaban, 1998), το έλαιο από νιφάδες σόγιας, σπόρους ελαιοκράμβης και φυτόρο καλαμποκιού (Taylor *et al.*, 1993), το έλαιο μέντας (Platin *et al.*, 1994), το έλαιο των σπόρων βαμβακιού (List *et al.*, 1984; Kuk and Hron, 1994), το έλαιο σόγιας (Mangold,

1983; Friedrich and Pryde, 1984; Montanari *et al.*, 1999), το έλαιο ηλιόσπορου (Kiriamiti *et al.*, 2001), το έλαιο από σπόρους τριανταφυλλιάς (del Uquiche, 2002; Szentmihalyi *et al.*, 2002), το έλαιο μαύρου πιπεριού (Feneira and Meireles, 2002), το έλαιο από φύτρο σιταριού και σπόρους βόραγου (Gómez and de la Ossa, 2000, 2002) και το έλαιο της ρίζας του τζίνσενγκ (Wang *et al.*, 2001). Άλλα φυτικά συστατικά, όπως εκχυλίσματα από φασκόμηλο (Djarmati *et al.*, 1991), φλαβονοειδή από φύλλα γκίνγκο (Chiu *et al.*, 2002) και λυκοπένιο από τομάτες (Rozzi *et al.*, 2002) έχουν επίσης ανακτηθεί, χρησιμοποιώντας την SCFE-CO₂.

Αρκετές από αυτές τις μελέτες έχουν επιτύχει απόδοση ελαίου παρόμοια ή υψηλότερη από αυτή της εκχύλισης με διαλύτη, χρησιμοποιώντας εξάνιο, πετρελαϊκό αιθέρα ή διαιθυλαιθέρα (Kuk and Hron, 1994; Maness *et al.*, 1995; Gómez *et al.*, 1996; Gómez and de la Ossa 2000, 2002). Οι Wang *et al.* (2001), Chiu *et al.* (2002) και Dauksas *et al.* (2002) έχουν αναφέρει ότι υψηλότερες αποδόσεις ελαίου μπορούσαν να επιτευχθούν με τη χρήση οργανικών τροποποιητών, όπως αιθανόλη. Η πίεση έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στην απόδοση του ελαίου, ενώ η θερμοκρασία έχει μικρή ή καθόλου επίδραση (Palazoglu and Balaban, 1998; Lee *et al.*, 2000; Dauksas *et al.*, 2002).

Επιπλέον, η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων με την άλεση, αυξάνει τις αποδόσεις ελαίου (Goodrum and Kilgo 1987; Kim *et al.*, 1996; Spricigo *et al.*, 1999). Τα εξαγόμενα έλαια της SCFE στην περίπτωση αυτή ήταν συνήθως «εξευγενισμένης» ποιότητας, επομένως συχνά δεν απαιτούνταν περαιτέρω εξευγενισμός (List *et al.*, 1984; Gómez *et al.*, 1996). Τα έλαια αναφέρθηκαν ότι είναι διαυγή με ανοιχτό χρώμα, χωρίς φωσφατίδια και έχουν υψηλά επίπεδα τοκοφερόλης και α-λινολενικού (Kim *et al.*, 1996; Kuk and Dowd, 1998; Brühl and Matthäus, 1999; Montanari *et al.*, 1999; Devittori *et al.*, 2000; Bozan and Temelli, 2002; Oliveira *et al.*, 2002).

Οι Ibanez *et al.* (2002) έχουν αναφέρει ότι η εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό είναι αποτελεσματική στην απομόνωση και τη συγκέντρωση θρεπτικών ενώσεων υψηλής αξίας, όπως στερόλες και τοκοφερόλες, από ελαιόλαδο χαμηλής ποιότητας. Επιπλέον, η SCFE έχει αναφερθεί ως κατάλληλος αντικαταστάτης για τις παραδοσιακές εκχυλίσσεις, που χρησιμοποιούν οργανικούς διαλύτες, καθώς το κόστος που σχετίζεται με την απόρριψη των διαλυτών και την έκθεση του προσωπικού του εργαστηρίου σε τοξικούς και εύφλεκτους διαλύτες, θα μπορούσε να εξαλειφθεί (Friedrich and Pryde, 1984).

Ενώ η πλειονότητα των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας SCFE επικεντρώνεται στη βιομηχανία τροφίμων, φαρμακευτικών προϊόντων και χημικών, η τεχνολογία SCFE έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε άλλους τομείς, όπως η προστασία του περιβάλλοντος (Sihvonen *et al.*, 1999). Σε μια ανασκόπηση ερευνητικών άρθρων μεταξύ 1999 και 2000, οι Aozzi and Singh (2002), έδειξαν ότι τα φυτοφάρμακα (ακολουθούμενα από λιπίδια) ήταν οι κορυφαίες αναλυόμενες ουσίες που εκχυλίστηκαν, χρησιμοποιώντας τεχνικές SCFE.

Έχουν επίσης διεξαχθεί αρκετές μελέτες για την απομόνωση φυτοφαρμάκων και άλλων χημικών υπολειμμάτων από μολυσμένα φρούτα, λαχανικά, εδάφη, βιολογικούς ιστούς και άλλα υλικά (Halvosen *et al.*, 2000; Kreuzig *et al.*, 2000; Motohashi *et al.*, 2000; Tavlarides *et al.*, 2000; Norman and Panton, 2001; Prados-Ghassempour *et al.*, 2002; Nerín *et al.*, 2002; Rosales *et al.*, 2003). Οι Lang and Wai (2001), έχουν ακόμη αναφέρει ότι εκτός από την εξαγωγή επιθυμητών ενώσεων από φυτά, η SCFE έχει χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση φυτοφαρμάκων και υπολειμμάτων ρύπων από φυσικά προϊόντα.

3.3.5 Εφαρμογές στο ιπποφαές

Η SCFE έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλά μέρη του κόσμου για την ανάκτηση ελαίων ιπποφαούς. Ωστόσο, υπάρχει μια περιορισμένη έρευνα για τον προσδιορισμό των παραμέτρων εκχύλισης (πίεση, θερμοκρασία, μέγεθος σωματιδίων, και ούτω καθεξής), που χρησιμοποιούνται για την προμήθεια αυτών των ελαίων. Επιπλέον, ελάχιστες πληροφορίες είναι γνωστές για τις επιπτώσεις που έχουν οι παράμετροι λειτουργίας στην απόδοση και τη θρεπτική ποιότητα των ελαίων ιπποφαούς. Πέραν αυτής της έλλειψης πληροφοριών, η έρευνα στον τομέα αυτό έχει διεξαχθεί σε άλλες χώρες και σε διάφορες γλώσσες, αυξάνοντας το επίπεδο δυσκολίας για τη διεθνή ανταλλαγή αυτής της γνώσης.

Οι Stastová *et al.* (1996), μελέτησαν τον ρυθμό εκχύλισης ελαίου, χρησιμοποιώντας την SCFE-CO₂ σε αποξηραμένους σπόρους και πολτό τριών ποικιλιών ιπποφαούς. Οι πιέσεις και οι θερμοκρασίες λειτουργίας κυμαίνονταν από 9,6 MPa έως 27 MPa και από 25°C έως 60°C αντίστοιχα. Τα βασικά επίπεδα ελαίου προσδιορίστηκαν με διαδικασία εκχύλισης Soxhlet, χρησιμοποιώντας εξάνιο. Βέλτιστες διαλυτότητες αναφέρθηκαν για σπόρους (6,5 έως 7,4 mg ελαίου/g CO₂ ή

0,65% έως 0,74%) και για το πολτό (7,9 έως 8,6 mg ελαίου/g CO₂ ή 0,79% έως 0,86%) ελαίων για πίεση λειτουργίας και θερμοκρασία 27 MPa και 40°C αντίστοιχα. Δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη αλλαγή στη σύνθεση του ελαίου κατά τη διάρκεια της εκχύλισης.

Οι Shaftan *et al.* (1979) έδειξε ότι το έλαιο μπορούσε να ανακτηθεί από τον πολτό υποφαούς που είχε στεγνώσει στον αέρα με την SCFE-CO₂, λειτουργώντας σε πίεση και θερμοκρασία 5,7 MPa και 20°C (υποκρίσιμη εκχύλιση) αντίστοιχα. Επιτεύχθηκε χαμηλή απόδοση εκχυλίσματος CO₂ (7,5% σε υγρή βάση). Βρέθηκαν υψηλότερα επίπεδα απαραίτητων λιπαρών οξέων (essential fatty acids (EFAs)) και τοκοφερολών.

Επιπλέον, οι Shaftan *et al.* (1986) ανέφεραν εκχυλίσες ελαίου από ένα αποξηραμένο, αλεσμένο μείγμα σπόρων και πολτού υποφαούς (όπως αναφέρεται στους Stastová *et al.*, 1996). Το εύρος απόδοσης ελαίου ήταν της τάξης του 4% με 8% (σε υγρή βάση) μετά από 3 έως 3,5 ώρες, με την ίδια πίεση και θερμοκρασία λειτουργίας. Άλλοι ανέφεραν εξαγωγή ελαίου πολτού υποφαούς σε σύστημα πιλοτικής κλίμακας, όπου οι εκχυλίσες πραγματοποιήθηκαν σε μια περίοδο 1,5 ώρας, με πίεση λειτουργίας 30 MPa και θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από 40°C έως 60°C (Manninen *et al.*, 1997). Δεν καταγράφηκαν αποδόσεις ελαίου.

Η SCFE έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την εκχύλιση και την προετοιμασία ελαίων για κλινικές μελέτες. Αλλά και πάλι δεν έγιναν περαιτέρω αναφορές σχετικά με τις παραμέτρους εκχύλισης και τις αποδόσεις ελαίου (Yang *et al.*, 1999; Xing *et al.*, 2002).

Η FLAVEX Naturextrakte GmbH (στο Rehlingen, Γερμανία), μια εταιρεία που ειδικεύεται στην εκχύλιση φυτικών ενεργών συστατικών, έχει εξαγάγει έλαιο υποφαούς σε πίεση 35 MPa και θερμοκρασία 40°C (Stastová *et al.*, 1996). Η απόδοση ελαίου ήταν 16,5% (σε υγρή βάση) αν και δεν αναφέρθηκε από ποιο μέρος (από σπόρους ή πολτό) εξήχθη το έλαιο. Το έλαιο στη συνέχεια αναλύθηκε, χρησιμοποιώντας χρωματογραφία υπερκρίσιμου ρευστού. Το εκχύλισμα περιείχε υψηλά επίπεδα παλμιτελαϊκού οξέος, γεγονός που μπορεί να υποδεικνύει ότι το έλαιο εξήχθη από τον πολτό και όχι από σπόρους.

Μια άλλη μελέτη που διεξήχθη από την FLAVEX έδειξε μια περιεκτικότητα σε έλαιο σπόρων και πολτού (ολόκληροι αποξηραμένοι σπόροι) της τάξης του 8% και 12,5% αντίστοιχα, που εκχυλίστηκαν στους 45°C με πίεση 32 MPa. Τα έλαια σπόρων

περιείχαν υψηλά επίπεδα λινελαϊκού και λινολενικού οξέος, ενώ τα έλαια πολτού περιείχαν υψηλότερα επίπεδα παλμιτελαϊκού οξέος (Quirin and Gerard, 1995). Παρατηρήθηκε μια δυσάρεστη οσμή από το έλαιο πολτού. Ωστόσο, λόγω της σταθερότητάς του, υπήρχε η δυνατότητα να αποσμηθεί χωρίς απώλεια ποιότητας.

Οι Quirin and Gerard (1995) υπέδειξαν επίσης ότι το έλαιο πολτού που εκχυλίστηκε με CO₂ περιείχε υπολείμματα φυτοφαρμάκων. Αν και τα υπολείμματα βρέθηκαν να υπάρχουν σε μικρές ποσότητες, υπάρχει ανησυχία ότι ορισμένα φυτοφάρμακα μπορούν να βρεθούν παντού σήμερα.

Έχει προταθεί ότι με τη βελτιστοποίηση της SCFE, θα μπορούσε να επιτευχθεί ασηπτικό έλαιο και επαρκής απόδοση (Yang and Kallio, 2002). Άλλα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν τη δυνατότητα προσαρμογής της σύνθεσης των εξαγόμενων ελαίων με την προσεκτική επιλογή των παραμέτρων λειτουργίας της διαδικασίας εκχύλισης.

Ενώ η SCFE-CO₂ είναι η κοινή μέθοδος εκχύλισης ελαίων υποφαούς, το υψηλό κόστος της πρώτης ύλης και το υψηλό κόστος παραγωγής της διαδικασίας SCFE οδηγούν σε μια υψηλή τιμή (160 έως 300 \$/kg) σε έλαια, ενώ το έλαιο των σπόρων είναι πιο ακριβό από το έλαιο πολτού.

3.4 Εκχύλιση με νερό

3.4.1 Ιστορικό και εφαρμογές

Η εκχύλιση με νερό (υγρή εκχύλιση ή/και υδατική εκχύλιση), περιλαμβάνει τη χρήση νερού ως βοήθημα επεξεργασίας για τον φυσικό διαχωρισμό του ελαίου από τα φυτικά υλικά (Hagenmaier, 1997). Σε αντίθεση με τις ξηρές διεργασίες, όπως η τεχνολογία εκχύλισης με διαλύτη ή η SCFE, η εκχύλιση με νερό βασίζεται στην αδιαλυτότητα και όχι στη διάλυση του ελαίου. Αν και το έλαιο μπορεί να εκχυλιστεί από ελαιούχους σπόρους, χρησιμοποιώντας υδατικές διεργασίες, η εκχύλιση ελαίου από ελαιούχους καρπούς, όπως για παράδειγμα από τους φοίνικες και τις ελιές, είναι πιο συνηθισμένη (Hagenmaier, 1997; Bockisch, 1999).

Έτσι, η εκχύλιση με νερό έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την ανάκτηση ελαίων από υλικά που είναι υγρά (δηλαδή με υψηλή περιεκτικότητα σε νερό (>50%)), εξαλείφοντας μια αρχική διαδικασία ξήρανσης (Hagenmaier, 1997). Η εκχύλιση με νερό προηγείται των σύγχρονων διεργασιών ανάκτησης ελαίου, όπως η έκθλιψη και η εκχύλιση με διαλύτη. Ένα από τα παλαιότερα παραδείγματα (πάνω από 2.000 ετών)

είναι η υγρή επεξεργασία κόκκων σόγιας για την παρασκευή τόφου (Hagenmaier, 1997).

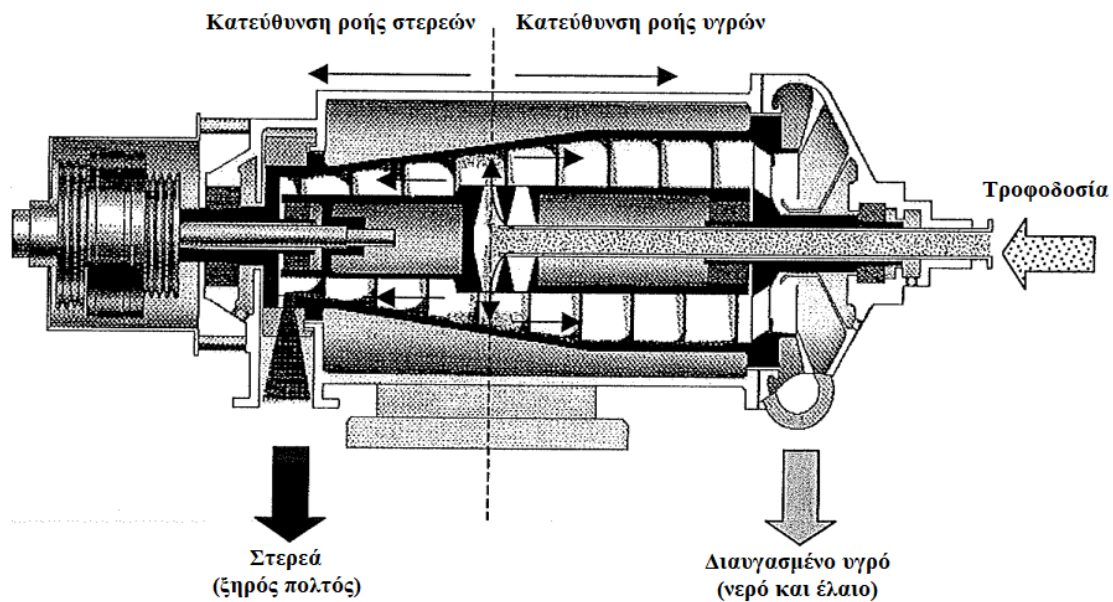
Σε αντίθεση με τους ελαιούχους σπόρους που μπορούν να αποθηκευτούν και να μεταφερθούν εύκολα, τα έλαια πολτού πρέπει να παράγονται κοντά στην παραγωγή του καρπού. Για τον λόγο αυτό, εκτός από το ότι έχει εντελώς διαφορετική μήτρα σε σύγκριση με τους ελαιούχους σπόρους, η παραγωγή ελαίου πολτού έχει αναπτυχθεί ως ανεξάρτητη τεχνολογία (Hagenmaier, 1997).

Η παραγωγή ελαιόλαδου συζητείται εδώ για τον σκοπό της εξήγησης των διεργασιών, που σχετίζονται με την εκχύλιση με νερό. Οι ελιές, παρόμοια με το ιπποφάες, περιέχουν έλαιο στον πολτό, καθώς και στον πυρήνα. Ωστόσο, η επεξεργασία της ελιάς γίνεται κυρίως για την εκχύλιση ελαίου πολτού μετά την αφαίρεση των πυρήνων. Παραδοσιακά, ο καρπός αρχικά θρυμματίζεται σε μύλους και τοποθετείται σε σακούλες ή πλαίσια για συμπίεση. Ο συμπιεσμένος πολτός (χυμός που περιέχει έλαιο) αφήνεται να κατακαθίσει από τη βαρύτητα και το έλαιο στη συνέχεια αποβουτυρώνεται ή μεταφέρεται από την κορυφή (Bockisch, 1998).

Σήμερα, τα υψηλής ισχύος υδραυλικά πιεστήρια και οι φυγοκεντρικοί διαχωριστές, έχουν βελτιώσει δραστικά τις ικανότητες επεξεργασίας ελαίου (Bockisch, 1998).

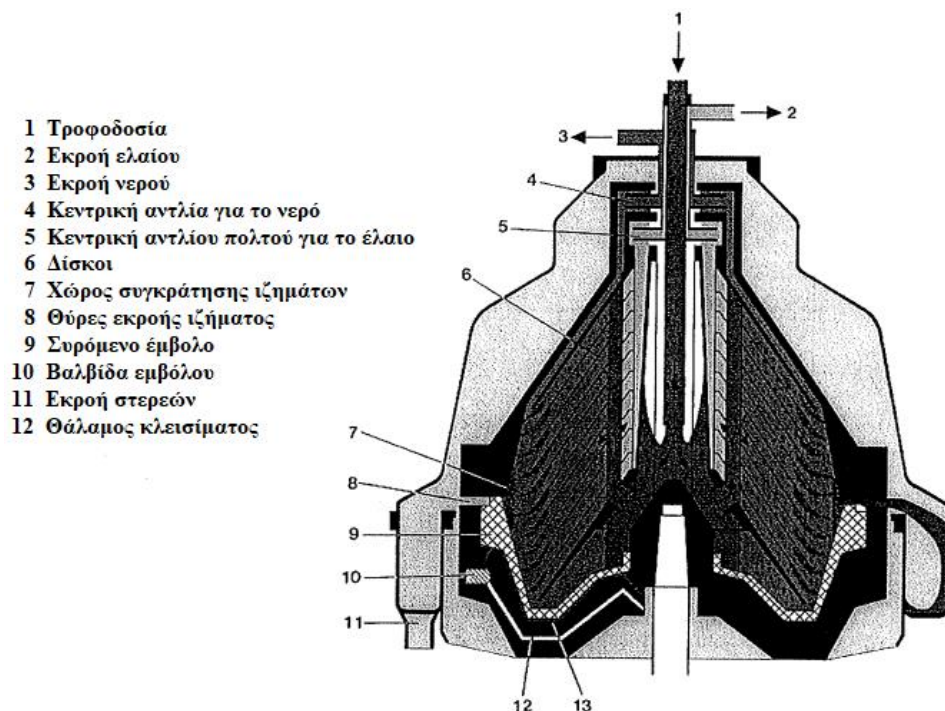
3.4.2 Θεωρία

Επί του παρόντος, υπάρχουν δύο μέθοδοι για την εξαγωγή του ελαιόλαδου, δηλαδή η έκθλιψη και ο διαχωρισμός μέσω φυγοκεντρικών μηχανών. Η έκθλιψη γίνεται σε παρτίδες, έως 250 kg/παρτίδα σε 2 ώρες. Οι φυγοκεντρικές μηχανές προσφέρουν ένα πλεονέκτημα έναντι της έκθλιψης, καθώς είναι μια συνεχής λειτουργία. Επιπλέον, επιτρέπουν την επίτευξη μεγαλύτερων φυγοκεντρικών επιταχύνσεων, αυξάνοντας σημαντικά τον ρυθμό ανάκτησης ελαίου σε σχέση με πρότερους διαχωριστές (separators) πυκνότητας ή διαχωριστές βαρύτητας (Bockisch, 1998). Ορισμένες φυγοκεντρικές μηχανές, όπως οι διαχωριστήρες (decanters), μπορούν να εξάγουν έλαιο από υγρό πολτό (τροφοδοσία) σε ένα βήμα (Σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6. Διαχωρισμός στερεών και υγρών κλασμάτων με χρήση φυγόκεντρου διαχωριστήρα (Bott and Schötiler, 1989)

Τέτοιες μηχανές μπορούν να εξάγουν απευθείας έλαιο χωρίς προ-έκθλιψη. Επιπλέον, ορισμένοι διαχωριστήρες μπορούν να διαχωρίσουν το υλικό τροφοδοσίας σε τρεις φάσεις, συμπεριλαμβανομένου του ξηρού πολτού, του νερού και του ελαίου. Η διαύγαση με χρήση φυγόκεντρου διαχωριστή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εξευγενισμό του ελαίου, αφαιρώντας τα υπολείμματα στερεών και το νερό (Σχήμα 3.7).



Σχήμα 3.7. Διαύγαση ελαίου (αφαίρεση νερού και υπολειμματικών στερεών) με φυγόκεντρο διαχωριστή (Bott και Schötiler, 1989)

Εάν η εκχύλιση γίνεται με χρήση φυγοκεντρητών (όπου διαχωριστήρες και διαχωριστές χρησιμοποιούνται από κοινού), μπορεί να επιτευχθεί ικανότητα επεξεργασίας άνω των 32.500 kg/h πρώτης ύλης (Bockisch, 1998).

3.4.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα εκχύλισης με νερό

Η οξείδωση του ελαίου είναι μια σημαντική ανησυχία στην επεξεργασία της εκχύλισης με νερό. Ένζυμα, όπως η λιπάση και η λιποξυγενάση που υπάρχουν στην πρώτη ύλη, απελευθερώνονται κατά τη σύνθλιψη και προκαλούν υδρόλυση (των γλυκεριδίων) και οξείδωση αντίστοιχα. Ένα άλλο μειονέκτημα της επεξεργασίας της εκχύλισης με νερό, είναι η απόρριψη των διαφόρων ρευμάτων αποβλήτων, η ατελής ανάκτηση ελαίου και το υψηλό κόστος του εξοπλισμού υγιεινής που απαιτείται κατά την παραγωγή προϊόντων διατροφής (Hagenmaier, 1997).

Ωστόσο, πολλά οφέλη συνοδεύουν αυτή τη διαδικασία. Η επεξεργασία της εκχύλισης με νερό είναι από καιρό κατάλληλη για εργασίες μικρής κλίμακας, χαμηλής τεχνολογίας.

Σε αντίθεση με πολλούς διαλύτες, το νερό έχει το πλεονέκτημα ότι είναι μη τοξικό και μη εύφλεκτο. Η διεργασία της εκχύλισης με νερό μπορεί να προσαρμοστεί για να φιλοξενήσει πολλές πολύπλοκες λειτουργίες βιοδιεργασίας, όπως η ζύμωση, η παστερίωση και η χρήση ενζύμων για την υποβοήθηση της ανάκτησης ελαίου (Hagenmaier, 1997).

3.4.4 FRIOLEX®

Το FRIOLEX® (Fresh OIL Extraction) είναι μια κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας διαδικασία ανάκτησης ελαίου, που χρησιμοποιεί διαλύτες για την ενίσχυση της ανάκτησης ελαίου. Το FRIOLEX® είναι μια διαδικασία εκχύλισης με νερό που περιλαμβάνει το φυσικό διαχωρισμό του ελαίου από τα ελαιοποιήσιμα υλικά, χρησιμοποιώντας ένα φυγόκεντρο διαχωριστήρα σε συνδυασμό με αλκοόλη (αιθανόλη), που αποτελεί έναν παράγοντα εκχύλισης για τρόφιμα (Schmulgen, 2000). Οι υπολειμματικές ακαθαρσίες που υπάρχουν στο διαχωρισμένο ακατέργαστο έλαιο απομακρύνονται, χρησιμοποιώντας φυγόκεντρους διαχωριστές. Η αιθανόλη χρησιμοποιείται ως διακόπτης γαλακτώματος (emulsion breaker) για την ενίσχυση της ανάκτησης ελαίου. Έτσι, αυτή η διαδικασία είναι επωφελής, καθώς δεν

χρησιμοποιούνται επιβλαβείς διαλύτες, όπως το εξάνιο. Το FRIOLEX® είναι κατάλληλο για την εκχύλιση ελαίων υψηλής αξίας, όπως αυτά από σπόρους, καρπούς και άλλες πηγές (Πίνακας 3.3). Μέχρι σήμερα, τα έλαια από ιπποφάες δεν έχουν εξαχθεί με τη μέθοδο FRIOLEX®.

Η διαδικασία FRIOLEX® μπορεί να αναλυθεί στις ακόλουθες λειτουργίες (Σχήμα 3.8):

1. Άλεση ή λεπτή διάσπαση της πρώτης ύλης
2. Προσθήκη και ανάμειξη νερού και αλκοόλης (αιθανόλης)
3. Χρόνος αντίδρασης για να επιτραπεί η εκχύλιση του ελαίου από τα κύτταρα της πρώτης ύλης και τη συνένωση σε μεγαλύτερα σταγονίδια
4. Διαχωρισμός ελαίου με φυγόκεντρο διαχωριστήρα
5. Εξευγενισμός και ξήρανση του ελαίου
6. Ξήρανση στερεών (ανάκτηση νερού και αλκοόλης).

Πίνακας 3.3. Ελαιοποιήσιμα υλικά που έχουν δοκιμαστεί με τη διαδικασία FRIOLEX® (Schmulgen, 2000)

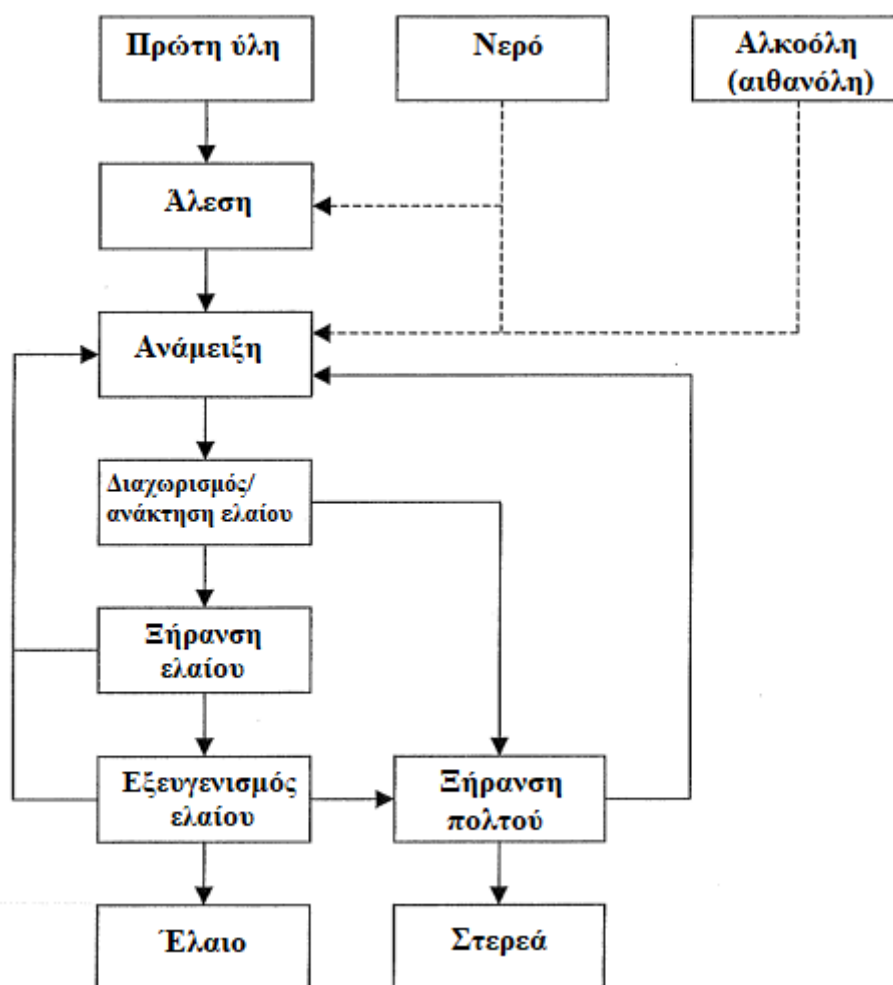
Σπόροι	Καρποί	Άλλες πηγές
Μπλε παπαρούνα	Αμύγδαλο	Φλούδα μήλου
Βόραγο*	φιστίκι Βραζιλίας	Κάστανο
Κακάο*	Κάσιους και κέλυφος	Μουρουνέλαιο
Ελαιοκράμβη*	Φουντούκι	Φύτρο καλαμποκιού*
Κολιάνδρο	Αράπικο φιστίκι	Κρόκος αυγού
Αγριοκράμβη	Purging croton	Λυκίσκος
Κάπαρη	Βούτυρο καριτέ - καρύδι	Jojoba*
Λινάρι*	Καρύδια	Λούπινα*
Σταφύλι*	Καρύδι κέδρου	Ελιά*
Γκρέιπφρουτ		Φλοιός ρυζιού*
Κάνναβη*		Σολομός
Ακτινίδιο		Φύτρο σιταριού
Ψευδολινάρι		
Σπόρος πεπονιού		
Σπόροι μελίας*		
Νυχτολούλουδο*		
Κολοκύθα*		
Μύρτιλο		
Καρποί κυνοροδέας		

Ηλιόσπορος με υψηλή
περιεκτικότητα σε έλαιο*
Μουστάρδα*
Σπόροι σόγιας

*Υλικά δοκιμασμένα σε πιλοτικά ή βιομηχανικά συστήματα

Έχουν αναγνωριστεί αρκετά πλεονεκτήματα της διαδικασίας FRIOLEX®. Το πιο σημαντικό είναι ότι μπορούν να επιτευχθούν υψηλές ανακτήσεις ελαίου (Schmulgen, 2000).

Οι ανακτήσεις ελαίου κυμαίνονται από 90% έως 99% (σε υγρή βάση) της περιεκτικότητας σε έλαιο, ανάλογα με το προϊόν. Δοκιμές πιλοτικής κλίμακας έχουν δείξει ότι η ανάκτηση ελαίου από την κάνναβη, είναι περίπου 90% έναντι ενός 65% για την ψυχρή έκθλιψη. Αν και οι αποδόσεις είναι υψηλότερες από την ψυχρή έκθλιψη, οι αποδόσεις δεν είναι τόσο υψηλές όσο οι διαδικασίες που βασίζονται σε διαλύτες.

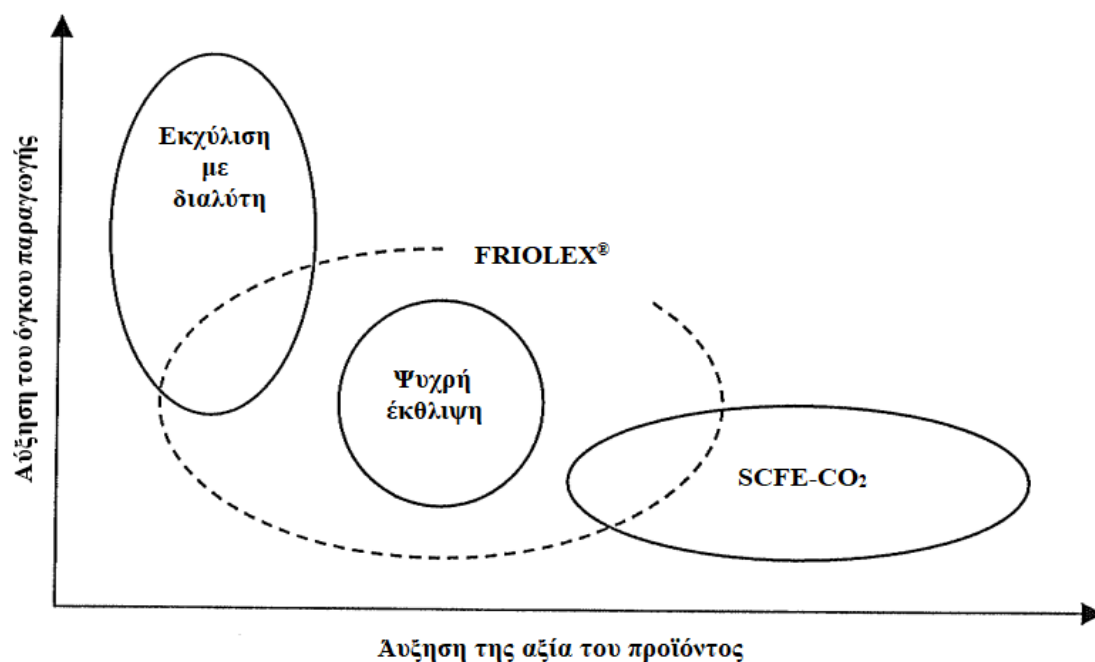


Σχήμα 3.8. Διάγραμμα ροής λειτουργίας μονάδας FRIOLEX® (Hruschka, 2000)

Το FRIOLEX[®] θεωρείται ως μια διαδικασία που μπορεί να επιτύχει αποδόσεις ελαίου παρόμοιες με αυτές των συμβατικών συστημάτων εκχύλισης με διαλύτη (εξάνιο), παράγοντας ένα έλαιο παρόμοιας ποιότητας με αυτά των ελαίων ψυχρής έκθλιψης. Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζεται η θέση της διαδικασίας FRIOLEX[®] σε σχέση με άλλες κοινές τεχνολογίες εκχύλισης ελαίου.

Το FRIOLEX[®] μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε ελαιοποιήσιμα υλικά με χαμηλή περιεκτικότητα σε έλαιο (>12%), ενώ δεν απαιτεί προ-ξήρανση των υλικών. Επιπλέον, οι θερμοκρασίες επεξεργασίας είναι χαμηλές (45°C έως 65°C) και δεν χρησιμοποιούνται επιβλαβείς διαλύτες, όπως το εξάνιο, καθιστώντας αυτή την τεχνολογία κατάλληλη για την εξαγωγή ελαίων υψηλής αξίας. Έχουν γίνει ισχυρισμοί, που υποδεικνύουν ότι τα προϊόντα ελαίου είναι πολύ σταθερά (η οξείδωση αποφεύγεται με κάλυψη με άζωτο κατά την εκχύλιση), χωρίς γαλάκτωμα, χωρίς αποικοδόμηση βιταμινών και με χαμηλή περιεκτικότητα σε φωσφατίδια.

Τέλος, η διαδικασία FRIOLEX[®] είναι σχετικά φθηνή για υψηλές αποδόσεις παραγωγής (1.000 kg/h πρώτης ύλης).



Σχήμα 3.9. Σχετική θέση της διαδικασίας FRIOLEX[®] έναντι των κοινών τεχνολογιών εκχύλισης ελαίου (Schmulgen 2000)

Έρευνες έχουν δείξει ότι η παλινδρόμηση (reflux) με διαλύτες, σε συνδυασμό με τη φυγοκέντριση βελτιώνει την ανάκτηση ελαίου (Sahasrabudhe and Smallbone, 1983). Οι Nieh and Snyder (1991 β) έχουν δείξει ότι το ελαιοδιάλυμα εξανίου, όταν

εκπλύθηκε με αιθανόλη, ενίσχυσε τον διαχωρισμό του απολιπαθέντος αλεύρου κατά τη διάρκεια της φυγοκέντρισης.

Η αλλαγή του pH έχει επίσης αποδειχθεί ότι βελτιώνει την ανάκτηση ελαίου. Κατά τη διάρκεια της φυγοκέντρισης, οι Bizimana *et al.* (1993) έχουν αναφέρει αύξηση της ανάκτησης ελαίου από 65,77% σε 71,45% όταν το pH ενός μείγματος νερού/αβοκάντο αλλάζει από 4,0 σε 5,5.

3.4.5 Εφαρμογές στο ιπποφαές

Οι πληροφορίες σχετικά με τις μεθόδους φυγοκέντρισης και του διαχωριστήρα για την ανάκτηση ελαίων από ιπποφαές δεν είναι επαρκώς τεκμηριωμένες. Ωστόσο, οι Yang and Kallio (2002 α) έχουν υποδείξει ότι η φυγοκέντριση και ο διαχωριστήρας είναι αποτελεσματικές μέθοδοι για τον διαχωρισμό του ελαίου από το κλάσμα του χυμού των καρπών του ιπποφαούς. Επιπλέον, οι Beveridge *et al.* (1999) έχουν προτείνει ότι θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν φυγόκεντροι διαχωριστήρες για την ταυτόχρονη απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και του ελαίου από την υδατική φάση ενός χυμού του ιπποφαούς, που έχει υποστεί έκθλιψη.

3.5 Ενζυμικά υποβοηθούμενη εκχύλιση (Enzyme Assisted Extraction)

Η συμβατική επεξεργασία ελαιούχων σπόρων περιλαμβάνει τη νιφαδοποίηση, την έψηση και τη σύνθλιψη για να σπάσει τα κυτταρικά τοιχώματα με αποτέλεσμα το έλαιο να απελευθερώνεται πιο εύκολα κατά την εκχύλιση. Ωστόσο, ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για τη ρήξη των κυτταρικών τοιχωμάτων σε κυτταρικό επίπεδο είναι η χρήση ενζύμων (Owusu-Ansah, 1997).

3.5.1 Ενζυμικά υποβοηθούμενη έκθλιψη

Τα ένζυμα χρησιμοποιούνται στη διαδικασία προεπεξεργασίας πριν από την έκθλιψη του ελαίου. Μετά τη νιφαδοποίηση, προστίθενται ένζυμα που υδρολύουν τα κυτταρικά τοιχώματα του ελαιοποιήσιμου υλικού, προκαλώντας τα κυτταρικά τοιχώματα να γίνουν πιο πορώδη. Σαν αποτέλεσμα, χρησιμοποιούνται ένζυμα για τη βελτίωση των εργασιών έκθλιψης του ελαίου.

Οι θερμοκρασίες που σχετίζονται με την έκθλιψη με τη βοήθεια ενζύμων είναι χαμηλότερες από αυτές των συμβατικών εργασιών έκθλιψης με αποτέλεσμα ένα έλαιο με καλύτερα ποιοτικά χαρακτηριστικά. Ωστόσο, το κόστος παραγωγής ενζύμων και οι μεγάλες περίοδοι επώασης (incubation) κατά την εκχύλιση είναι αποθαρρυντικοί περιορισμοί (Owusu-Ansah, 1997).

3.5.2 Ενζυμικά υποβοηθούμενη εκχύλιση με διαλύτη

Τα ένζυμα προστίθενται στο ενυδατωμένο, νιφάδοποιημένο ελαιοποιήσιμο υλικό. Μετά τον επιθυμητό χρόνο αντίδρασης (που προσδιορίζεται πειραματικά), οι νιφάδες ξηραίνονται σε ένα επιθυμητό περιεχόμενο υγρασίας και το έλαιο εκχυλίζεται, χρησιμοποιώντας διαλύτες. Το κύριο πλεονέκτημα των ενζύμων στην εκχύλιση με διαλύτη είναι η αύξηση της απόδοσης ανάκτησης ελαίου και η μείωση της ποσότητας του διαλύτη, που χρησιμοποιείται κατά την εκχύλιση. Και πάλι, οι μεγάλες περίοδοι επώασης, το υψηλό κόστος των ενζύμων και η πρόσθετη ενέργεια που απαιτείται για την ξήρανση είναι ορισμένοι αποτρεπτικοί παράγοντες αυτής της τεχνολογίας (Owusu-Ansah, 1997).

3.5.3 Ενζυμικά υποβοηθούμενη εκχύλιση με νερό

Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει την προσθήκη ενζύμων για την απομόνωση ελαίου από λεπτά αλεσμένα υλικά στο νερό. Στη συνέχεια χρησιμοποιείται φυγοκέντριση για τον διαχωρισμό του ελαίου από υδατική και στερεή φάση. Για την υποβοηθούμενη από ένζυμα εκχύλιση σπορέλαιου ελαιοκράμβης, η συγκέντρωση ορισμένων ανεπιθύμητων ενώσεων [γλυκοσινολίδια (glycosynolates), ταννίνες (tannins), σιναπίνη (sinapine) και φυτικά οξέα] στο εκχυλισμένο άλευρο μειώνεται. Έτσι, μεγαλύτερες ποσότητες του αλεύρου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές ζωοτροφών. Ο κύριος περιορισμός αυτής της τεχνολογίας είναι οι χαμηλότερες αποδόσεις ελαίου. Συνήθως, το 18% έως 25% του διαθέσιμου ελαίου παραμένει δεσμευμένο στο λεπτό πρωτεϊνούχο τμήμα κατά την τελική φυγοκεντρική διάγνωση του ελαίου (Owusu-Ansah, 1997).

3.5.4 Έρευνα

Αρκετές μελέτες έχουν επισημάνει τη χρήση ενζύμων στην επεξεργασία σπόρων πεπονιού, ελιών και φιστικιών (Fullbrook, 1983; Neidleman and Geigert, 1984; James, 1985; Sharma *et al.*, 2002). Οι Sosulski and Sosulski (1993) έχουν αναφέρει υπολειμματική περιεκτικότητα σε έλαιο σε πίτα έκθλιψης από επεξεργασμένους με ένζυμα σπόρους ελαιοκράμβης της τάξης του 7,4% σε σύγκριση με έναν έλεγχο ψυχρής έκθλιψης της τάξης του 16,8%. Η ποιότητα του ελαίου ήταν κατώτερη από την ψυχρή έκθλιψη, ωστόσο καλύτερη από το έλαιο που εκχυλίστηκε με διαλύτη. Η ενζυματική προεπεξεργασία του Χιλανού φουντουκιού πριν από την ψυχρή έκθλιψη μείωσε το υπολειπόμενο έλαιο άλευρου κατά 9,5% (Zúñiga *et al.*, 2003).

Η ενζυμικά υποβοηθούμενη επεξεργασία είναι δαπανηρή λόγω της παραγωγής των βιοκαταλυτών, περιορίζοντας αυτή την εφαρμογή τεχνολογίας στην παραγωγή πολύτιμων ελαίων, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται στα καλλυντικά και τα φαρμακευτικά προϊόντα (Zúñiga *et al.*, 2003).

Η ενζυμικά υποβοηθούμενη εκχύλιση με νερό, έχει χρησιμοποιηθεί σε καρύδα, πίτουρο ρυζιού και φιστίκια (Man *et al.*, 1997; Hanmoungjai *et al.*, 2001; Sharma *et al.*, 2002), παρουσιάζοντας βελτιωμένες αποδόσεις ανάκτησης ελαίου. Οι Beveridge *et al.* (2002) έχουν υποδείξει τη χρήση ενζύμων κατά την εκχύλιση χυμού από καρπούς υποφαούς. Επιπλέον, αρκετές εταιρείες στη Γερμανία χρησιμοποιούν προεπεξεργασίες με ένζυμα, για να βελτιώσουν τις αποδόσεις εκχύλισης ελαίων από υποφαές (Utioh, 2002).

3.6 Ποιότητα ελαίου

Η διαδικασία που χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του ελαίου από τα ελαιοποιήσιμα υλικά έχει άμεση επίδραση στην ικανότητα εκχύλισης και στην ποιότητα του ελαίου (Bargale *et al.*, 1999). Είναι σημαντικό να αποφεύγονται επιβλαβείς παράγοντες, όπως οι μεγάλοι χρόνοι επεξεργασίας, η επαφή με οξυγόνο, η υψηλή θερμοκρασία, το φως και άλλοι καταλύτες οξείδωσης, εάν πρόκειται να ληφθούν υψηλής ποιότητας έλαια. Επιπλέον, η αρχική ποιότητα των ελαιούχων σπόρων θα πρέπει να είναι πολύ υψηλή και η επεξεργασία πρέπει να είναι συνεχής και γρήγορη (Ohlson, 1976).

Η επεξεργασία που σχετίζεται με την εκχύλιση φοινικελαίου περιλαμβάνει μια διαδικασία επεξεργασίας εκχύλισης με νερό, που περιλαμβάνει στάδια αποστείρωσης, εκχύλισης, διαύγασης και τελικού εξαγνισμού του ελαίου. Σαν αποτέλεσμα, μπορεί να αναμένεται απώλεια ελαίου από 5% έως 10% (σε υγρή βάση) με την ποιότητα του ελαίου να πάσχει ανάλογα με τις συνθήκες συγκομιδής και επεξεργασίας (George and Arumughan, 1992). Έτσι, οι συνθήκες επεξεργασίας και εκχύλισης, παίζουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση της εκχύλισης και στην τελική ποιότητα του ελαίου.

Η ποιότητα του ελαίου επηρεάζεται επίσης από τη μόλυνση άλλων ελαίων και ξένων υλικών, τη σταθεροποίηση του χρώματος από αυξημένες θερμοκρασίες, τις αυξήσεις των ελεύθερων λιπαρών οξέων και την οξείδωση (Burkhalter, 1976). Η ποσότητα των ελεύθερων λιπαρών οξέων είναι ένα μέτρο της ποιότητας του ακατέργαστου και εξευγενισμένου ελαίου. Εάν είναι πολύ υψηλή, θα πρέπει να αναζητηθούν μη βρώσιμες χρήσεις για το έλαιο (Cowan, 1976). Ο Ohlson (1976) έχει δείξει ότι υπήρχε διαφορά στην ποιότητα και τη σύνθεση του ελαίου όταν το έλαιο από σπόρους λευκής μουστάρδας εκχυλίστηκε, χρησιμοποιώντας διαφορετικούς διαλύτες. Έτσι, η ποιότητα και η σύνθεση του ελαίου μπορεί να διαφέρουν, ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο εκχύλισης.

3.6.1 Έρευνα

Αρκετές μελέτες έχουν δείξει τις επιπτώσεις που σχετίζονται με την επεξεργασία και την εκχύλιση ελαίων φρούτων και σπόρων στην ποιότητα του ελαίου (Roden and Ulliyot, 1985; Sarojini *et al.*, 1985; Eng and Tat, 1985; Gordon and Rahman, 1991; Giovacchino *et al.*, 1994; Chu, 1995; Kiritsakis *et al.*, 1998; Oomah and Mazza, 1998; Morales and Aparicio, 1999). Ενώ οι αυξημένες θερμοκρασίες μπορούν να αυξήσουν την απόδοση ελαίου, οι υψηλές θερμοκρασίες επεξεργασίας μπορούν να προκαλέσουν υποβάθμιση της ποιότητάς του.

Οι Yoon *et al.* (1987) έχουν υποδείξει μια αλλαγή χρώματος από ανοιχτό κίτρινο, σε σκούρο καφέ μετά τη θέρμανση του ελαίου από πίτουρο ρυζιού και του φοινικέλαιου στους 180°C για 50 ώρες. Επιπλέον, ανέφεραν μια υψηλότερη μείωση της περιεκτικότητας σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA) (λινελαϊκό οξύ) σε σύγκριση με την περιεκτικότητα σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα (MUFA) (ελαϊκό οξύ) και στα δύο έλαια.

Οι Hénon *et al.* (1997) έχουν επίσης δείξει την αποικοδόμηση του α-λινολενικού οξέος και σε πολύ πιο σκληρές συνθήκες (210°C για 86 ώρες). Οι υψηλές θερμοκρασίες κατά την επεξεργασία του ελαίου, είναι ασυνήθιστες αν και έχουν χρησιμοποιηθεί σε στάδια απόσπησης που διεξάγονται υπό κενό και άζωτο.

Οι τοκοφερόλες όπως η βιταμίνη E, μπορούν να περιορίσουν τη διαθεσιμότητα οξειδωτικών που αποσυνθέτουν τα PUFA. Έτσι, έχουν χρησιμεύσει στην αύξηση της σταθερότητας ορισμένων ελαίων, όπως το σογιέλαιο (Almonor *et al.*, 1998). Οι τοκοφερόλες είναι ασταθή αντιοξειδωτικά, που εκχυλίζονται κάτω από ήπιες συνθήκες και για τον λόγο αυτό αποτελούν καλούς δείκτες για πιθανές αλλοιώσεις των εκχυλισμένων ελαίων (Brühl and Mathäus, 1999).

Οι Jung *et al.* (1989) έχουν αναφέρει ότι ο εξευγενισμός του σογιέλαιου αφαίρεσε το 32% των τοκοφερολών (κυρίως γ- και δ-τοκοφερόλης), υποδεικνύοντας ότι το ακατέργαστο μη επεξεργασμένο έλαιο ήταν πιο σταθερό στην οξείδωση από το εξευγενισμένο έλαιο. Παρόμοια αποτελέσματα εξήχθησαν από μια μελέτη που διεξήχθη από τους Gordon and Rahman (1991) σχετικά με το έλαιο καρύδας. Ωστόσο, αν και οι τοκοφερόλες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση του ελαίου, η αύξηση των επιπέδων των τοκοφερολών πάνω από αυτά που απαντώνται φυσικά στο ακατέργαστο έλαιο, δεν εγγυάται πρόσθετη σταθεροποίηση.

Επί του παρόντος, υπάρχει μια αυξανόμενη ανησυχία σχετικά με τις επιπτώσεις της επεξεργασίας σε θρεπτικές ενώσεις. Έχουν διεξαχθεί μελέτες για τον προσδιορισμό της βλάβης που προκαλείται κατά την επεξεργασία και την εκχύλιση των θρεπτικών συστατικών. Το λυκοπένιο, μια θρεπτική ένωση που βρίσκεται στις τομάτες, σχετίζεται θετικά με τη μείωση του κινδύνου καρκίνου (Zanoni *et al.*, 1999). Οι μελέτες στοχεύουν στην πρόληψη της αποδόμησης του λυκοπενίου κατά την αποθήκευση, την επεξεργασία και την έκθεση της τομάτας σε οξυγόνο και υψηλές θερμοκρασίες (Zanoni *et al.*, 1999; Lewicki *et al.*, 2002).

Τα καροτενοειδή είναι άλλες σημαντικές ενώσεις κατά την επεξεργασία λόγω της αντιοξειδωτικής τους δράσης και της ευθύνης για τη μακροπρόθεσμη σταθερότητα των ελαίων (Szentmihályi *et al.*, 2002).

Οι ισοφλαβόνες, φαινολικές ενώσεις που βρίσκονται κυρίως στη σόγια, έχουν επίσης πιστοποιηθεί για δράσεις, που προάγουν την υγεία και υπάρχει ανάγκη προστασίας αυτών των συστατικών κατά την επεξεργασία (Jackson *et al.*, 2002). Οι Marín *et al.* (2002) μελέτησαν την επίδραση της επεξεργασίας στις αλλαγές στη θρεπτική σύνθεση των χυμών λεμονιού από διαφορετικά συστήματα εκχύλισης. Τα

φλαβονοειδή στον χυμό λεμονιού, με στόχο τις λειτουργικές τους ιδιότητες, βρέθηκε ότι έχουν ποικίλες συγκεντρώσεις ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη τεχνολογία εκχύλισης (Marín *et al.*, 2002).

3.6.2 Εφαρμογές στο ιπποφάες

Έχουν χρησιμοποιηθεί πολλές παράμετροι για την ποσοτικοποίηση της ποιότητας του εξαγόμενου ελαίου, όπως η τιμή του υπεροξειδίου, η τιμή του ιωδίου, η περιεκτικότητα σε υγρασία, το ειδικό βάρος, ο δείκτης διάθλασης και το ιξώδες. Ωστόσο, η ποιότητα του ελαίου από ιπποφάες έχει αξιολογηθεί κατά κύριο λόγο για τη διατροφική σύνθεση, όπως για τη συνολική περιεκτικότητα σε καροτενοειδή και τη σύνθεση λιπαρών οξέων.

Η συγκέντρωση καροτενοειδών εξαρτάται από την ποικιλία του φυτού και τις συνθήκες ανάπτυξης, καθώς και από την επίδραση της θερμοκρασίας, του φωτός και του χρόνου αποθήκευσης των καρπών. Ενώ η πλειονότητα των βιολογικά δραστικών ουσιών στα έλαια είναι λιπαρά οξέα, έχει προταθεί ότι η σύνθεση λιπαρών οξέων των ελαίων από ιπποφάες μπορεί να είναι ένα χρήσιμο χαρακτηριστικό για τον έλεγχο κατά την επεξεργασία (Mogilevskaya *et al.*, 1979).

Επιπλέον, αντιοξειδωτικά, όπως η α-τοκοφερόλη (βιταμίνη Ε) και η β-καροτίνη, που βρίσκονται στο έλαιο του πολτού και των σπόρων του ιπποφαούς, είναι άξια μέτρησης λόγω του ρόλου τους στην προστασία από τον καρκίνο και τις καρδιακές παθήσεις (Wang *et al.*, 1996).

3.7 Επισκόπηση της προετοιμασίας των σπόρων και του πολτού του ιπποφαούς

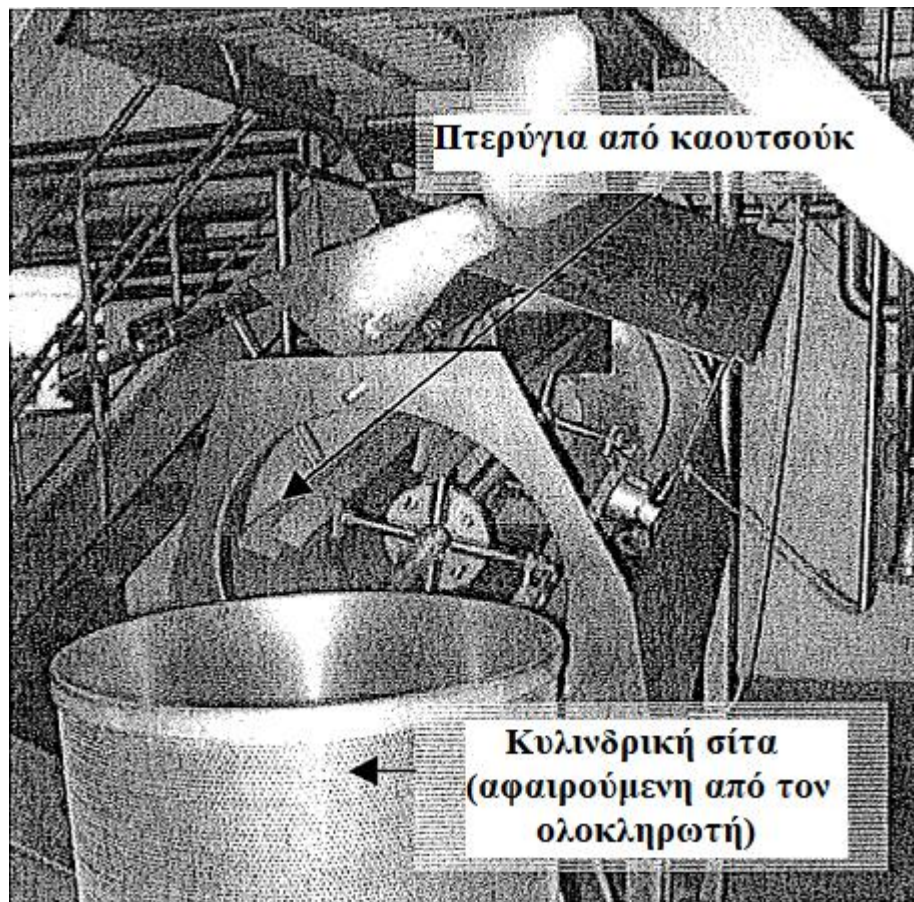
Διάφορες μέθοδοι εργαστηριακής και βιομηχανικής κλίμακας έχουν χρησιμοποιηθεί για τον διαχωρισμό των σπόρων από τον πολτό του ιπποφαούς. Οι Li and Schoeder (1999) αναφέρουν μια εργαστηριακή μέθοδο διαχωρισμού σπόρων με διάλυση (macerating) των αποψυγμένων καρπών σε ένα οικιακό μπλέντερ. Το διαβρεγμένο μείγμα αραιώνεται με νερό και χύνεται μέσω μιας σειράς κόσκινων για τη συλλογή των σπόρων.

Επεξεργαστές και γουδιά (mortar) τροφίμων έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για τη σύνθλιψη των αποψυγμένων καρπών πριν από την έκθλιψη για τη βελτίωση της εξαγωγής χυμού (Tang *et al.*, 2001; Süleyman *et al.*, 2001).

Οι Kallio *et al.* (2002 β) αναφέρουν μια άλλη μέθοδο διαχωρισμού των σπόρων από τον πολτό, με έκθλιψη των αποψυγμένων καρπών. Μετά την εκχύλιση του χυμού, η πίτα της έκθλιψης (που περιέχει σπόρους και πολτό) ξεπλένεται με απεσταγμένο νερό, για να αποσπαστούν οι σπόροι από τον πολτό. Οι σπόροι και ο πολτός στη συνέχεια ξηραίνονται σε θερμοκρασία δωματίου και διαχωρίζονται μηχανικά. Πρέπει να σημειωθεί ότι στη βιβλιογραφία, οι αποξηραμένοι σπόροι και ο πολτός, διαχωρίζονται συχνά μηχανικά. Ωστόσο, πολλές από τις μελέτες δεν έχουν υποδείξει και αναλύσει λεπτομερώς τον τύπο ή την τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τον μηχανικό διαχωρισμό.

Οι Beveridge (1999), Zhang *et al.* (1989 β) και Liu and Liu (1989), περιγράφουν πιθανές μεθόδους βιομηχανικής κλίμακας μετατροπής των αποψυγμένων καρπών σε αποξηραμένους σπόρους και πολτό. Αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν λειτουργίες μονάδας εκχύλισης χυμού (με συμβατική έκθλιψη με σχάρα και ύφασμα σε πιέσεις στην περιοχή από 3,7 kPa έως 5,3 kPa), που ακολουθούν αμέσως διαχωρισμό της πίτας της έκθλιψης σε σπόρους και πολτό, χρησιμοποιώντας έναν ολοκληρωτή (finisher). Ο ολοκληρωτής μπορεί να περιγραφεί ως ένα κυλινδρικό πλέγμα (το μέγεθος του ανοίγματος του πλέγματος είναι μικρότερο από το μέγεθος σπόρου) μέσα από το οποίο μπορεί να περάσει ο πολτός καρπού και όχι οι σπόροι (Σχήμα 3.10). Τα πτερύγια από καουτσούκ περιστρέφονται ενάντια στο κυλινδρικό πλέγμα, βοηθώντας στην αφαίρεση του πολτού. Συχνά, προστίθεται νερό στην πίτα της έκθλιψης μέσα στον ολοκληρωτή, για να βοηθήσει στον διαχωρισμό των σπόρων από τον πολτό.

Άλλες μέθοδοι διαχωρισμού περιλαμβάνουν την τραχεία διήθηση (rough filtration) με τη χρήση μιας σειράς κόσκινων (για την αφαίρεση των σπόρων και του πολτού) σε συνδυασμό με έναν φυγόκεντρο διαχωριστήρα (για την αφαίρεση του υπολειμματικού πολτού). Οι σπόροι και ο πολτός μπορούν στη συνέχεια να στεγνώσουν και να διαχωριστούν μηχανικά. Και πάλι, αυτές οι διαδικασίες απαιτούν το υλικό εισόδου να είναι υγρό, είτε φυσικά (από τον χυμό που περιέχεται μέσα στους καρπούς) είτε με την προσθήκη νερού.



Σχήμα 3.10. Ένας ολοκληρωτής με το κυλινδρικό πλέγμα να έχει αφαιρεθεί για είναι ορατά τα πτερύγια από καουτσούκ για το διαχωρισμό σπόρων/πολτού

Άλλες μέθοδοι διαχωρισμού της πίτας σε κλάσματα σπόρων και πολτού περιλαμβάνουν αρχικά ξήρανση σε θερμοκρασία δωματίου ή σε χαμηλή θερμοκρασία (50°C έως 60°C), που ακολουθείται από μηχανικό διαχωρισμό ή κοσκίνισμα (screening) με αέρα (Aslanov and Novruzov, 1976; Stastová *et al.*, 1996; Manninen *et al.*, 1997; Yang and Kallio, 2001, 2002 β). Ο τύπος του μηχανικού διαχωρισμού δεν έχει όμως για τις συγκεκριμένες μεθόδους διευκρινιστεί. Το κοσκίνισμα με αέρα παρείχε μείωση (δεν προσδιορίστηκε ποσοτικά) στον πολτό από το αρχικά διαχωρισμένο κλάσμα σπόρων. Ωστόσο, ήταν λιγότερο αποτελεσματικό στην αφαίρεση των σπόρων από το κλάσμα πολτού.

Εναλλακτικά, οι Berezhnaya *et al.* (1989) αναφέρουν μια μέθοδο για την εκχύλιση σπόρων από ολόκληρους σπόρους, χρησιμοποιώντας μια λεπίδα καρπών. Γίνεται μια σχισμή κατά μήκος του καρπού, από την οποία ο σπόρος μπορεί στη συνέχεια να ανακτηθεί με το χέρι. Αυτή η μέθοδος ταιριάζει σε μικρής κλίμακας, εργαστηριακές διαδικασίες δοκιμών, όπως η αναλυτική αξιολόγηση.

3.7.1 Εργαστηριακή μέθοδος εκχύλισης ελαίου

Η εκχύλιση με διαλύτη έχει θεωρηθεί το πιο κρίσιμο βήμα για την ανάλυση του συνολικού λίπους (λιπίδια ή έλαια), των ουδέτερων και πολικών λιπιδίων και της σύνθεσης λιπαρών οξέων (Sahasrabudhe and Smallbone, 1983). Τα μείγματα πολικών διαλυτών, όπως το χλωροφόρμιο και η μεθανόλη είναι χημικές ουσίες εκχύλισης ελαίων και έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς, όπου απαιτείται η γνώση της ολικής λιπιδικής σύνθεσης (Folch *et al.*, 1957; Bligh and Dyer, 1959; Sahasrabudhe and Smallbone, 1983; Khor and Chan, 1985). Ενώ πρακτικά, έλαια από ιπποφαές έχουν εκχυλιστεί χρησιμοποιώντας τη SCFE-CO₂, αυτά τα έλαια έχουν συνήθως εκχυλιστεί για αναλυτικούς σκοπούς με τροποποιημένη διαδικασία που περιγράφεται από τους Folch *et al.* (1957), χρησιμοποιώντας μείγμα διαλυτών χλωροφορμίου/μεθανόλης (Yang *et al.*, 1999; Yang and Kallio, 2002 α).

4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1 Συλλογή από σπόρους ιπποφαούς

Καρποί από την ποικιλία Indian-Summer (που είναι ένα στέλεχος σπόρων ιπποφαούς που αναπτύχθηκε από κοινού από ερευνητές από τη Διοίκηση Αποκατάστασης Φάρμας Λιβαδιών (Prairie Farm Rehabilitation Administration (PFRA)) και το Ερευνητικό Κέντρο Αγροδιατροφής του Ειρηνικού (Pacific Agri-Food Research Centre) του Καναδά, επιλέχθηκαν ως το πειραματικό υλικό λόγω της διαθεσιμότητας και του όγκου με τα οποία θα μπορούσαν να συγκομιστούν για την παρούσα έρευνα. Αρχικά, στόχος ήταν να χρησιμοποιηθούν καρποί του υποείδους *sinensis* για σύγκριση με την ποικιλία Indian-Summer. Ωστόσο, οι καρποί του συγκεκριμένου υποείδους δεν ήταν κατά την περίοδο της έρευνας οικονομικά διαθέσιμοι στην απαιτούμενη ποσότητα για πειραματισμούς.

Οι καρποί συλλέχθηκαν από ώριμους θάμνους (από οπωρώνες ηλικίας 15 ετών) σε φάρμες στην πόλη του Melville της επαρχίας Saskatchewan του Καναδά. Οι κατεψυγμένοι καρποί συγκομίστηκαν με το χέρι τον Νοέμβριο του 2001 και ξανά τον Νοέμβριο του 2002. Αμέσως μετά τη συγκομιδή, οι καρποί καθαρίστηκαν με το χέρι, για να αφαιρεθούν τα ορατά υπολείμματα (αποξηραμένα φύλλα, κλαδιά και κατεστραμμένοι καρποί) της συγκομιδής. Τα ελαφρύτερα υπολείμματα αφαιρέθηκαν με τη χρήση αντιανέμιου (wind screening).

Οι καθαρισμένοι καρποί στη συνέχεια συσκευάστηκαν σε παρτίδες των 50 kg (διπλή συσκευασία για να αποφευχθεί η διαρροή κατά την αποθήκευση και τη μεταφορά) και συσκευάστηκαν σε χαρτόκουτα. Οι καρποί παρέμειναν παγωμένοι (στους περίπου -15°C) από τη στιγμή που συγκομίστηκαν μέχρι τη στιγμή που έφτασαν στο Πανεπιστήμιο της Manitoba στην πόλη Winnipeg της επαρχίας Manitoba του Καναδά (περίπου 2 εβδομάδες αργότερα) μέσω λεωφορείου (περίπου 10 ώρες στη μεταφορά).

Οι καρποί στη συνέχεια αποθηκεύτηκαν σε καταψύκτη στους -25°C , για να αποφευχθεί η ξήρανση και η εξωτερική συμπύκνωση υγρασίας και υποβλήθηκαν σε επεξεργασία περίπου 2 με 3 μήνες αργότερα.

4.2 Προετοιμασία πειραματικού υλικού

Ολόκληροι κατεψυγμένοι καρποί προετοιμάστηκαν με βάση την υπό αξιολόγηση τεχνολογία εκχύλισης, συμπεριλαμβανομένης της εκχύλισης με διαλύτη, της εκχύλισης με υπερκρίσιμο υγρό με διοξείδιο του άνθρακα (SCFE-CO₂), της κοχλιωτής συμπίεσης και της εκχύλισης με νερό.

Η εκχύλιση με διαλύτη, η SCFE-CO₂ και η κοχλιωτή έκθλιψη απαιτούσαν ξηρούς σπόρους και αποξηραμένο πολτό για την εκχύλιση ελαίων σπόρων και πολτού αντίστοιχα (το έλαιο πολτού ορίζεται συλλογικά ως έλαιο από τον πολτό και τη φλούδα σε συνδυασμό). Έτσι, αναπτύχθηκε μια διαδικασία διαχωρισμού και συλλογής αποξηραμένων σπόρων και πολτού. Επιπλέον, η φύση της διαδικασίας της εκχύλισης με νερό απαιτούσε το υλικό έναρξης να είναι υγρό (ολόκληροι αποψυγμένοι καρποί).

4.2.1 Εργαστηριακή προετοιμασία σπόρων και πολτού για εκχύλιση

Μια μέθοδος για την παραγωγή σπόρων και πολτού αναπτύχθηκε με βάση τροποποιήσεις της προσέγγισης δοκιμής και σφάλματος προηγούμενως διεξαχθεισών για το ιπποφάεζ ερευνών. Η χρήση φυγοκεντρικού διαχωριστήρα και συσκευής φινιρίσματος (finisher) για την παραγωγή σπόρων και πολτού αποκλείστηκε γρήγορα λόγω των υψηλών απαιτήσεων απόδοσης, οι οποίες δεν μπορούσαν να παρασχεθούν. Επιπλέον, η εργαστηριακή μέθοδος των Li and Schroeder (1999) και Kallio *et al.* (2002 β) για τον διαχωρισμό σπόρων και πολτού απορρίφθηκε λόγω της απαραίτητης προσθήκης νερού.

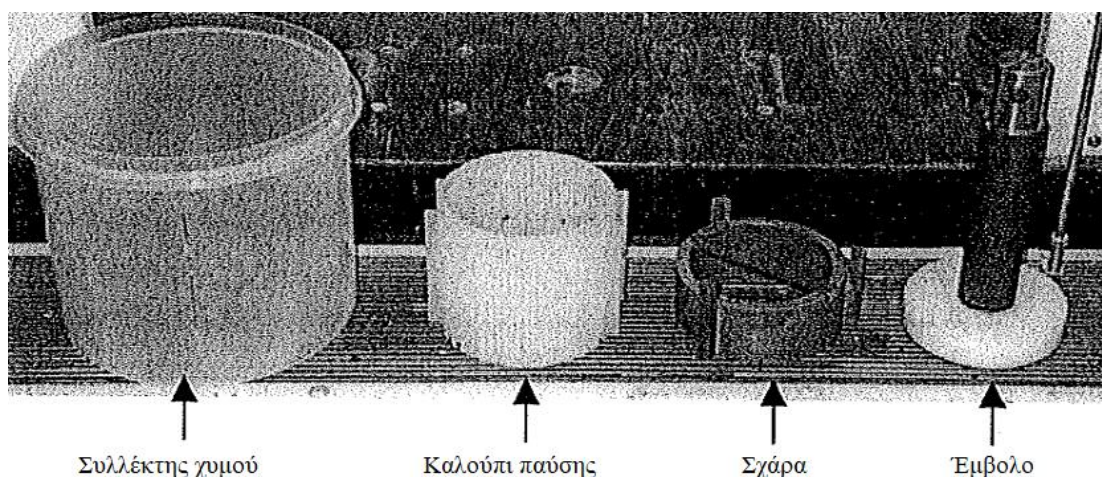
Η προσθήκη νερού οδηγούσε στην αύξηση της πολυπλοκότητας της καταγραφής μιας ισορροπίας μάζας σε όλη τη διαδικασία διαχωρισμού. Έτσι, η προσθήκη νερού αποφεύχθηκε για να απλοποιηθεί η επεξεργασία και οι υπολογισμοί του ισοζυγίου μάζας. Επιπλέον, για την απλοποίηση της διαδικασίας σε εργαστηριακό επίπεδο, το στάδιο της σύνθλιψης ή της διάλυσης των καρπών δεν πραγματοποιήθηκε.

Τα κρίσιμα βήματα για τον διαχωρισμό των σπόρων από τον πολτό τελικά περιλάμβαναν την απόψυξη των καρπών, την εκχύλιση χυμού, την ξήρανση της πίτας έκθλιψης, την άλεση (threshing) και τον μηχανικό διαχωρισμό των αποξηραμένων σπόρων και του πολτού. Μια εργαστηριακή εγκατάσταση επέτρεψε την προσέγγιση δοκιμής και σφάλματος για την εξομοίωση αυτών των κρίσιμων βημάτων σε εξοπλισμό εργαστηριακής κλίμακας. Οι καρποί από τη συγκομιδή του Νοεμβρίου 2001 ήταν αυτοί

που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη της εργαστηριακής διαδικασίας σε εξοπλισμό εργαστηριακής κλίμακας.

4.2.1.1 Εκχύλιση χυμού

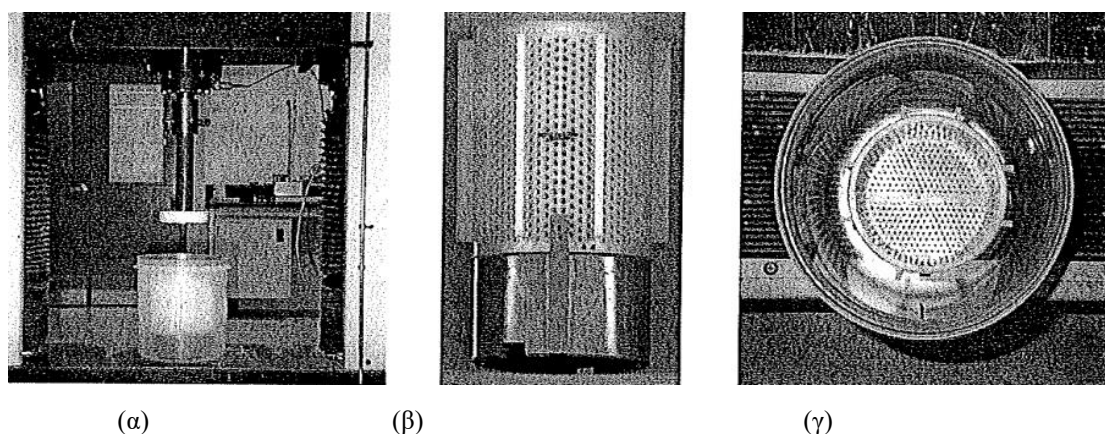
Μικρές ποσότητες καρπών (περίπου 10 κιλά ανά παρτίδα) από τη συγκομιδή του Νοεμβρίου 2001 αφαιρέθηκαν, όπως χρειαζόταν από τον καταψύκτη (-25°C). Παρτίδες 0,3 έως 0,5 kg καρπών αφέθηκαν να ξεπαγώσουν (μονό στρώμα καρπών) σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου μισή ώρα σε δίσκους αλουμινίου (μήκους 30 cm, πλάτους 20 cm και βάθους 2 cm). Ένα απλά πιεστήριο καρπών συναρμολογήθηκε για την εξαγωγή του χυμού από τους καρπούς. Τα εξαρτήματα του πιεστηρίου περιλάμβαναν ένα δοχείο χυμού, ένα καλούπι παύσης (cheesemold), μια σχάρα στήριξης και ένα έμβολο (Σχήμα 4.1).



Σχήμα 4.1. Εξαρτήματα του πιεστηρίου για την εξαγωγή του χυμού από τους καρπούς του ιπποφαούς

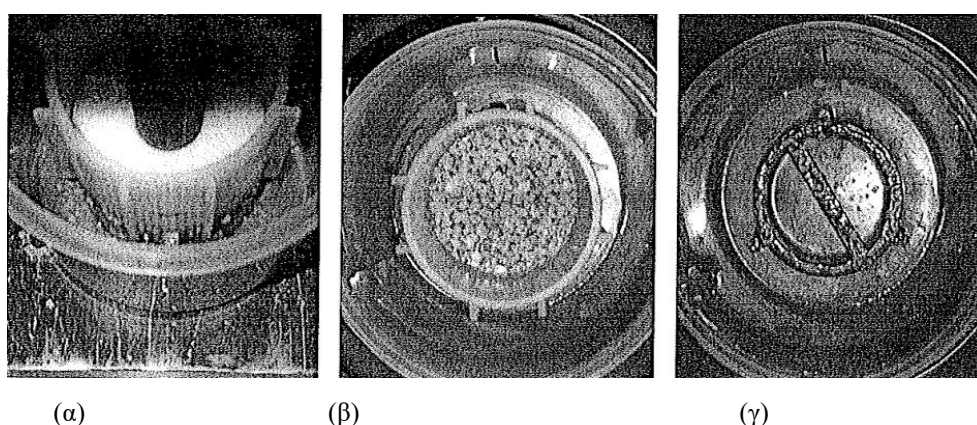
Ένα ψηλό, ημιδιαφανές πλαστικό δοχείο (ύψους 0,20 m και διαμέτρου 0,19 m) επέτρεψε την εύκολη θέαση της εξαγωγής χυμού, διατηρώντας παράλληλα επαρκή χωρητικότητα για τη συλλογή και την πρόληψη του πιτσιλίσματος του χυμού. Μια μακριά, στενή σχισμή (περίπου 100 mm x 3 mm αντίστοιχα) κόπηκε κατά μήκος της πλευράς του δοχείου για τη θέαση του βάθους του εμβόλου. Το καλούπι παύσης (110 mm εσωτερικού βάθους και 105 mm εσωτερικής διαμέτρου) ήταν ιδανικό για να στεγάσει τους αποψυγμένους καρπούς κατά τη διάρκεια της έκθλιψης. Επιπλέον, το καλούπι οδηγούσε στη διήθηση του χυμού μέσω ανοιγμάτων 1 mm, για να συγκρατήσει τους σπόρους και τον πολτό.

Κατά την έκθλιψη, χρησιμοποιήθηκε σχάρα για τη στήριξη και την ανύψωση του καλουπιού πάνω από τον χυμό. Η διάταξη καλουπιού και σχάρας τοποθετήθηκε μέσα στο δοχείο χυμού. Το έμβολο (διαμέτρου 100 mm) χρησιμοποιήθηκε για τη συμπίεση των καρπών. Το έμβολο χειριζόταν μια μηχανή συμπίεσης γενικής χρήσης (τύπου ATS Universal Testing Machine, μοντέλου 141OCC, της εταιρείας Applied Test Systems Incorporated, χωρητικότητας 4.536 kg). Στο Σχήμα 4.2 απεικονίζεται η διάταξη του πιεστηρίου των καρπών του ιπποφαούς.



Σχήμα 4.2. α) Διάταξη πιεστηρίου καρπών με καλούπι και σχάρα, β) διάταξη καλουπιού και σχάρας και γ) κάτοψη της διάταξης καλουπιού και σχάρας μέσα στο δοχείο χυμού

Το Σχήμα 4.3 δείχνει το πιεστήριο των καρπών σε λειτουργία με την πίτα μέσα στο καλούπι και τον χυμό, που συλλέγεται μέσα στο δοχείο χυμού μετά το την έκθλιψη.



Σχήμα 4.3. α) Πιεστήριο καρπών κατά τη λειτουργία εξαγωγής χυμού, β) πίτα μέσα στο καλούπι μετά την έκθλιψη και γ) συλλογή χυμού μέσα στο δοχείο χυμού

4.2.1.2 Ξήρανση

Η πίτα έκθλιψης στη συνέχεια συλλέχθηκε και θρυμματίστηκε σε ταψί (0,38 m x 0,25 m) δίνοντας ένα στρώμα ξήρανσης περίπου 20 mm. Μετά η πίτα έκθλιψης στέγνωσε σε φούρνο στους 50°C για 24 ώρες.

Σημειώνεται ότι από εδώ και μπρος η πίτα έκθλιψης (που περιέχει ένα μείγμα σπόρων και πολτού) που ανακτήθηκε μετά την εκχύλιση του χυμού και η πίτα έκθλιψης μετά την ξήρανση θα αναφέρεται ως «υγρή» και «ξηρή» πίτα αντίστοιχα.

4.2.1.3 Διαχωρισμός

Η ξηρή πίτα αφαιρέθηκε από το ταψί και αδειάστηκε σε ένα blender (τύπου Osterizer, μοντέλου 1R47897, τάσης 120 V και συχνότητας 60 Hz της εταιρείας Sunbeam Corporation) σε παρτίδες περίπου 20 g. Το blender χρησίμευσε ως συσκευή άλεσης, για να απομακρύνει απαλά τους σπόρους από τον πολτό και να αφαιρέσει τις μεμβράνες ή τις φλούδες των λευκών σπόρων, που ενθυλακώνουν τους σπόρους.

Για να διασφαλιστεί ότι οι σπόροι δεν θα καταστραφούν κατά την άλεση, οι λεπίδες του blender καλύφθηκαν με μικρά τμήματα (1,5 cm) χειρουργικής σωλήνωσης (σωλήνωση εργαστηρίου Nalgene/foodgrade, 8007 μη τοξική, αυτόκλειστη, εσωτερικής διαμέτρου 32 mm και εξωτερικής διαμέτρου 64 mm).

Επιπλέον, το blender λειτούργησε σε λειτουργία «ανάδευσης» (χαμηλότερη ρύθμιση περιστροφών ανά λεπτό (RPM), αν και δεν καθορίστηκε από τον κατασκευαστή η ακριβής ρύθμιση RPM) για σύντομα χρονικά διαστήματα (1 sec έως 3 sec), επανειλημμένα για 10 έως 15 κύκλους. Πραγματοποιήθηκε περιοδικός οπτικός έλεγχος του υπό άλεση μείγματος για να αποτραπεί πιθανή βλάβη των σπόρων (σπασμένοι ή αποφλοιωμένοι σπόροι), καθώς και του βαθμού διαχωρισμού των σπόρων από τον πολτό.

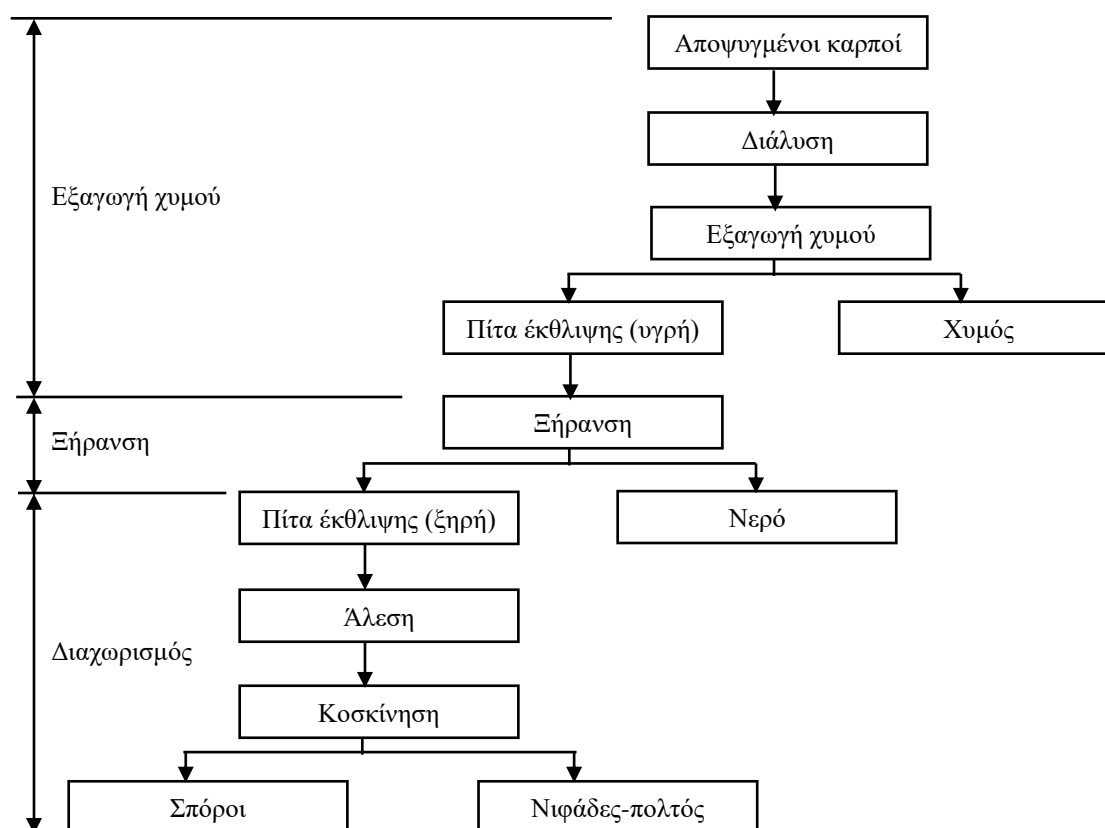
Μια σειρά από τυπικά πλέγματα δοκιμής χρησιμοποιήθηκαν για τον διαχωρισμό των σπόρων από τον πολτό. Με δοκιμή και σφάλμα, τα πλέγματα διευθετήθηκαν (ανοίγματα του πάνω και κάτω επιπέδου g-mesh (ή 2,00 mm) και 12-mesh (ή 1,52 mm) αντίστοιχα, για τη συλλογή τριών κλασμάτων, συμπεριλαμβανομένων: α) πολτού, υπολειμμάτων και μερικών σπόρων (πάνω από το

πάνω πλέγμα), β) πολτού και μερικών σπόρων (πάνω από το κάτω πλέγμα) και γ) πολτού (κάτω δίσκος συλλογής).

Τα κλάσματα α) και β) αδειάστηκαν στο blender και υπέστησαν άλεση ξανά. Το μείγμα διαχωρίστηκε ξανά στα κόσκινα για να παραχθούν καθαρότερα κλάσματα (σπόροι χωρίς πολτό και πολτός χωρίς σπόρους). Ο συνδυασμός άλεσης και κοσκίνισης επαναλαμβανόταν 3 με 4 φορές. Από τη φυσική φύση του αποξηραμένου πολτού, αυτό το κλάσμα θα αναφέρεται από εδώ και μπρος κλάσμα νιφάδων-πολτού.

4.2.2 Ανάπτυξη πιλοτικής διαδικασίας

Μια πιλοτική διαδικασία για την παραγωγή σπόρων και νιφάδων-πολτού αναπτύχθηκε με εργαστηριακές μεθόδους κλιμάκωσης. Η συγκεκριμένη διαδικασία ήταν απαραίτητη για την παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων υλικού (αποξηραμένων σπόρων και πολτού) που απαιτούνταν για πειραματισμούς. Η πιλοτική διαδικασία περιλάμβανε βήματα με τη σειρά της διάλυσης, εκχύλισης χυμού, ξήρανσης και κοσκίνισης (sieving) (Σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.4. Πιλοτική διαδικασία που περιλαμβάνει τα στάδια εκχύλισης χυμού, ξήρανσης και διαχωρισμού για την παραγωγή σπόρων και νιφάδων-πολτού

Όλες οι δοκιμές εκχύλισης ελαίου διεξήχθησαν σε πειραματικό υλικό που ελήφθη από την πιλοτική διαδικασία. Το Κέντρο Ανάπτυξης Τροφίμων (Food Development Centre) της Manitoba παρείχε τον απαραίτητο χώρο και εξοπλισμό για την πιλοτική επεξεργασία των καρπών του ιπποφαούς.

4.2.2.1 Εκχύλιση χυμού

Οι καρποί της συγκομιδής του 2002 χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή πειραματικού υλικού για την εκχύλιση ελαίου. Όλοι οι καρποί αποψύχθηκαν αρχικά για 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20°C). Οι αποψυγμένοι καρποί στη συνέχεια αδειάστηκαν σε ένα μεγάλο δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα, όπου συνέχισαν να αποψύχονται για περίπου 2 ώρες πριν υποστούν επεξεργασία. Ενώ βρίσκονταν στο δοχείο, οι καρποί αναμίχθηκαν χειροκίνητα για περίπου 1 min με 20 min, για να εξασφαλιστεί η ομοιογένεια του δείγματος και να βοηθηθεί η απόψυξη. Ανάμειξη λάμβανε χώρα επίσης περιοδικά έως ότου να αδειάσει τελείως το δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα. Οι καρποί επιθεωρήθηκαν, σπάζοντάς τους απαλά στα δάχτυλα, για να διασφαλιστεί η ολοκλήρωση της απόψυξης.

Μετά την απόψυξη, οι καρποί μεταφέρθηκαν σε βιομηχανικό αναμικτήρα (τύπου Hobart Cutter Mixer, μοντέλου HCM300, ταχύτητας 1.140 RPM, της εταιρείας Hobart Corporation) εξοπλισμένο με πλαστικό εξάρτημα δύο λεπίδων (ζύμωση/ανάμειξη). Χρησιμοποιήθηκαν πλαστικές λεπίδες, για να διαλυθούν απαλά οι καρποί και να αποτραπεί η ζημιά των σπόρων. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε σε παρτίδες (5 έως 7 kg καρπών), ενώ ο αναμικτήρας διέλυε τους αποψυγμένους καρπούς για περίπου 30 sec. Ο σκοπός αυτού του βήματος ήταν να σκάσουν οι καρποί, για να βοηθηθεί η εκχύλιση χυμού. Ολοκληρώθηκε μια οπτική επιθεώρηση των μουσκεμένων καρπών, για να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα του αναμικτήρα και ο βαθμός διάλυσης.

Οι διαλυμένοι καρποί στη συνέχεια αδειάστηκαν από τον αναμικτήρα σε ένα πλαστικό δοχείο 15 L και μεταφέρθηκαν σε πιεστήριο φρούτων (τύπου Willmes Bladder Fruit Press, μοντέλου WP60/30, 60 L, της εταιρείας Koch Stainless Steel products Corporation) για συμπίεση και ανάκτηση χυμού. Η πίεση λειτουργίας του πιεστηρίου κυμαινόταν από 0,6 έως 0,9 MPa. Η έκθλιψη σταμάτησε μετά από 2 έως 5 min, όταν παρατηρήθηκε μικρή ή καθόλου στάλαξη.

Ένας κλωβός από ανοξείδωτο χάλυβα (με ανοίγματα 1,5 mm x 10,0 mm) επενδεδυμένος με ένα υφασμάτινο φίλτρο 120-mesh (ή 0,12 mm) συγκρατούσε την υγρή πίτα έκθλιψης μέσα στο πιεστήριο. Ο χυμός διηθήθηκε μέσω ενός κωνικού πλέγματος (με ανοίγματα 2,5 mm), συλλέχθηκε σε κάδους των 15 L (γεμάτοι κατά περίπου 15 kg) και αποθηκεύτηκε στους -25°C.

Τα υπολείμματα σπόρων και πολτού που πέρασαν μέσα από τον κλωβό και το φίλτρο του πιεστηρίου, συλλέχθηκαν από το κωνικό πλέγμα και προστέθηκαν στο πίσω μέρος του πιεστηρίου, για να ανακτηθεί επιπλέον χυμός. Το πιεστήριο γέμισε δύο φορές με διαλυμένους καρπούς, προτού αφαιρεθεί η υγρή πίτα έκθλιψης. Λόγω της χωρητικότητας του εξοπλισμού, η συμπίεση του έμβολου του πιεστηρίου γινόταν σε μικρές παρτίδες (5 έως 7 kg), για να εξασφαλιστεί η επαρκής εξαγωγή χυμού. Το άδειασμα και ο καθαρισμός του πιεστηρίου έγινε χειροκίνητα και η υγρή πίτα έκθλιψης συγκεντρώθηκε σε πλαστικούς κάδους.

Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στον καθαρισμό του εξοπλισμού επεξεργασίας (δοχεία από ανοξείδωτο χάλυβα, αναμικτήρας και πιεστήριο) για τη διατήρηση του χυμού και την αποφυγή απωλειών υγρής πίτας έκθλιψης. Χρησιμοποιήθηκαν βιομηχανικά σκεύη κουζίνας, συμπεριλαμβανομένης της σπάτουλας από καουτσούκ και κοχλιαρίων από ανοξείδωτο χάλυβα. Επιπλέον, δόθηκε μεγάλη προσοχή κατά τη μεταφορά του υλικού από τον αναμικτήρα στο πιεστήριο, για να αποφευχθεί η διαρροή του δείγματος.

4.2.2.2 Ξήρανση

Η υγρή πίτα έκθλιψης, που συλλέχθηκε από το παραπάνω πιεστήριο, θρυμματίστηκε σε πολλούς (3 έως 5) διάτρητους δίσκους ξήρανσης (μήκους 0,75 m, πλάτους 0,50 m και βάθους 0,05 m, με μια διάτρηση μεγέθους 10-mesh ή 1,91 mm), οδηγώντας σε ένα στρώμα ξήρανσης περίπου 20 mm. Η σχολαστική ανάμειξη εξασφάλισε ότι κάθε δίσκος περιείχε ένα ομοιογενές μέρος της υγρής πίτας έκθλιψης, που συλλέχθηκε από όλες τις παρτίδες της εκχύλισης χυμού. Η υγρή πίτα έκθλιψης ξηράθηκε στους 50°C για 24 ώρες σε αεριζόμενο φούρνο ξήρανσης (τύπου Gas Fired Variable Circulation Laboratory Dryer, ισχύος 1,8 kW και 20 δίσκων, της εταιρείας Proctor & Schwartz Corporation), για να αφαιρεθεί η υγρασία (απαίτηση για εκχύλιση με διαλύτη, την SCFE-CO₂ και την ψυχρή έκθλιψη) και βοηθηθεί ο διαχωρισμός.

4.2.2.3 Διαχωρισμός

Η ξηρή πίτα αφαιρέθηκε προσεκτικά από τους δίσκους ξήρανσης και αδειάστηκε στον βιομηχανικό αναμκτήρα σε παρτίδες περίπου 2 kg. Ο βιομηχανικός αναμκτήρας χρησίμευσε ως μονάδα άλεσης, για να διαχωρίσει απαλά τους σπόρους από τον πολτό και να αφαιρέσει (χρησιμοποιώντας το πλαστικό εξάρτημα ζύμωσης/ανάμειξης με δύο λεπίδες) τις φλούδες, που ενθυλακώνουν τους σπόρους.

Ο αναμκτήρας λειτουργούσε για μικρά χρονικά διαστήματα (περίπου 3 sec), επανειλημμένα για 10 έως 15 κύκλους. Αυτό έγινε για να διασφαλιστεί ότι οι σπόροι δεν θα καταστραφούν κατά την άλεση. Διεξήχθη μια περιοδική οπτική επιθεώρηση του αλεσμένου μείγματος, για να εκτιμηθεί η πιθανή ζημιά στους σπόρους (σκασμένοι ή αποφλοιωμένοι σπόροι), καθώς και ο βαθμός διαχωρισμού των σπόρων από τον πολτό.

Ένας δονητικός διαχωριστής πλέγματος (τύπου SWECO, μοντέλου LS24S444, 1.200 RPM, της εταιρείας Sweco Canada) εξοπλισμένος με μια διάταξη δύο πλεγμάτων συναρμολογήθηκε για τον διαχωρισμό των σπόρων από τις νιφάδες-πολτό. Διευθετήθηκαν πλέγματα (ανοίγματα του πάνω και κάτω επιπέδου 6-mesh (ή 3,35 mm) και 10-mesh (ή 1,91 mm) αντίστοιχα) για τη συλλογή τριών κλασμάτων, συμπεριλαμβανομένων α) των υπολειμμάτων με πολτό (μικρά κλαδιά και μεγάλες νιφάδες-πολτός πάνω από το πάνω πλέγμα), σπόρων με πολτό (πάνω από το κάτω πλέγμα) και γ) πολτού (ορατός χωρίς σπόρους και υπολείμματα).

Τα δύο κλάσματα των υπολειμμάτων με πολτό και των σπόρων με πολτό αδειάστηκαν στο αναμκτήρα και αλέστηκαν ξανά. Το μείγμα διαχωρίστηκε και πάλι με τον δονητικό διαχωριστή, για να παραχθούν καθαρότερα κλάσματα ή υπολείμματα και σπόροι χωρίς πολτό. Ο συνδυασμός άλεσης και διαχωρισμού επαναλήφθηκε 3 με 4 φορές.

4.2.2.4 Ταξινόμηση διαχωρισμένων κλασμάτων

Αφαιρέθηκε ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα από κάθε κλάσμα (4 κλάσματα περίπου 20 g), που περιελάμβανε δύο εμφανώς διακριτά συστατικά σε κάθε κλάσμα και πιο συγκεκριμένα α) σπόρους με λίγο πολτό, β) πολτό με μερικούς σπόρους, γ) υπολείμματα με λίγο πολτό και δ) ένα αδιαχώριστο μείγμα σπόρων και πολτού. Οι ταξινομήσεις των κλασμάτων αντιστοιχίστηκαν με τον υπολογισμό των ποσοστών (με βάση τη μάζα) των δύο ορατών συστατικών σε κάθε κλάσμα.

Έτσι, ένα συστατικό σε ένα κλάσμα με ποσοστό μεγαλύτερο του 50% ορίστηκε ως το κύριο συστατικό, για να περιγράψει το κλάσμα. Ομοίως, ένα συστατικό σε ένα κλάσμα με ποσοστό μικρότερο του 50% ορίστηκε ως το δευτερεύον συστατικό. Έτσι, τα τελικά κλάσματα, που συλλέχθηκαν μετά τον διαχωρισμό, ταξινομήθηκαν ως «σπόροι», «πολτός» (που αναφέρεται παντού στην παρούσα έρευνα ως νιφάδες-πολτός), «αδιαχώριστοι σπόροι και πολτός» και «υπολείμματα». Μόνο οι σπόροι και τα κλάσματα πολτού χρησιμοποιήθηκαν σε δοκιμές της εκχύλισης με διαλύτη, της SCFE-CO₂ και της κοχλιωτής έκθλιψης. Το αδιαχώριστο μείγμα και το κλάσμα υπολειμμάτων εξαιρέθηκαν από τον πειραματισμό και θεωρήθηκαν ως απώλειες διεργασίας.

Το κλάσμα των σπόρων καθαρίστηκε περαιτέρω με πεπιεσμένο αέρα, για να αφαιρεθούν τα υπολείμματα νιφάδων-πολτού, που δεν αφαιρέθηκαν με μηχανικό διαχωρισμό. Περαιτέρω καθαρισμός των νιφάδων-πολτού για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων σπόρων δεν πραγματοποιήθηκε, αφού αυτό το κλάσμα ήταν εμφανώς καθαρό (χωρίς σπόρους) μετά τον διαχωρισμό. Τα κλάσματα σπόρων και νιφάδων-πολτού αποθηκεύτηκαν στη συνέχεια στους -5°C, μέχρι να χρησιμοποιηθούν στα πειράματα εκχύλισης ελαίου, περίπου 1 με 4 μήνες αργότερα.

4.2.2.5 Υπολογισμός ισοζυγίου μάζας

Ένα ισοζύγιο μάζας, συμπεριλαμβανομένου των απωλειών υλικών, υπολογίστηκε και καταγράφηκε σε όλη την προετοιμασία του πειραματικού υλικού κατά την πιλοτική επεξεργασία. Το ισοζύγιο μάζας εκφράστηκε ως ποσοστό μάζας επεξεργασμένων υλικών σε σχέση με τη μάζα της αρχικής πρώτης ύλης (ολόκληροι αποψυγμένοι καρποί).

4.2.2.6 Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε υγρασία

Η περιεκτικότητα σε υγρασία προσδιορίστηκε βαρυμετρικά με ξήρανση σε φούρνο. Ακολουθώντας το Πρότυπο 59522 (του 2002) της Αμερικανικής Εταιρείας Γεωργικών Μηχανικών (American society of Agricultural Engineers (ASAE)) για τη μέτρηση της υγρασίας των μη αλεσμένων κόκκων και σπόρων, οι σπόροι του υποφαούς ξηράθηκαν στους 130°C για 4 ώρες. Η περιεκτικότητα σε υγρασία της

υγρής πίτας έκθλιψης, της ξηρής πίτας έκθλιψης, των νιφάδων-πολτού και των ολόκληρων καρπών προσδιορίστηκαν μετά από την ξήρανση στους 105°C για 24 ώρες, μια μέθοδος που υιοθετήθηκε από τους Tang and Tigerstedt (2001) για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε υγρασία ολόκληρων καρπών ιπποφαούς.

Ένα δείγμα υλικού 5 g (σπόροι, νιφάδες-πολτός, υγρή και ξηρή πίτα έκθλιψης και ολόκληροι καρποί) ζυγίστηκε και τοποθετήθηκε σε κυκλικό δίσκο αλουμινίου (διαμέτρου 55 mm και βάθους 15 mm). Μετά την ξήρανση, τα δείγματα αφαιρέθηκαν και τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα, για να κρυσώσουν. Περιεκτικότητα υγρασίας σε υγρή βάση (εκφρασμένη ως ποσοστό), στη συνέχεια υπολογίστηκε με τη διαίρεση της απώλειας βάρους (περιεκτικότητα δείγματος σε νερό) με το αρχικό βάρος.

Το περιεχόμενο υγρασίας των σπόρων και του πολτού ελέγχθηκε ξανά πριν από τις δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, της SCFE-CO₂ και της κοχλιωτής έκθλιψης. Όλες οι δοκιμές για τις περιεκτικότητες σε υγρασία πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν.

4.2.2.7 Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων πειραματικών υλικών

Η κατανομή σωματιδίων του πειραματικού υλικού συμπεριλαμβανομένων των σπόρων (ολόκληρων και αλεσμένων) και των νιφάδων-πολτού προσδιορίστηκε με ένα σύστημα κόσκινων σύμφωνα με τη μέθοδο 66-20 της Αμερικανικής Ένωσης των Χημικών των Δημητριακών (American Association of Cereal Chemists). Καναδικά τυποποιημένα κόσκινα (τύπου CAN/CGSB-8.1, διαμέτρου 20.3 cm, της εταιρείας W.S.Tyler) διευθετήθηκαν (No 6, 8, 10,12, 14,16, 18, 20, 25, S0, 35, 40,48 ή διαφράγματος 9, 9.5, 2.36, 2,00, 1.70, 1.40, 1.18, 1.00, 0.850, 0.710, 0.600, 0.500, 0.425, 0.325 mm αντίστοιχα) για να συλλέξουν το μέγεθος των σωματιδίων. Τα κόσκινα φορτώθηκαν σε δονητικό αναδευτήρα κόσκινου (τύπου RO-TAP, μοντέλου RX-29, 1.725RPM, τάσης 110V, της εταιρείας W.S. Tyler) και περίπου 50 g σπόρων (ολόκληροι ή αλεσμένοι) και 100 g πολτού τοποθετήθηκαν πάνω από το κόσκινο (No 6). Όλα τα δείγματα κοσκινίστηκαν για 5 λεπτά, ενώ οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν.

4.2.2.8 Δειγματοληψία και μείωση του μεγέθους του δείγματος

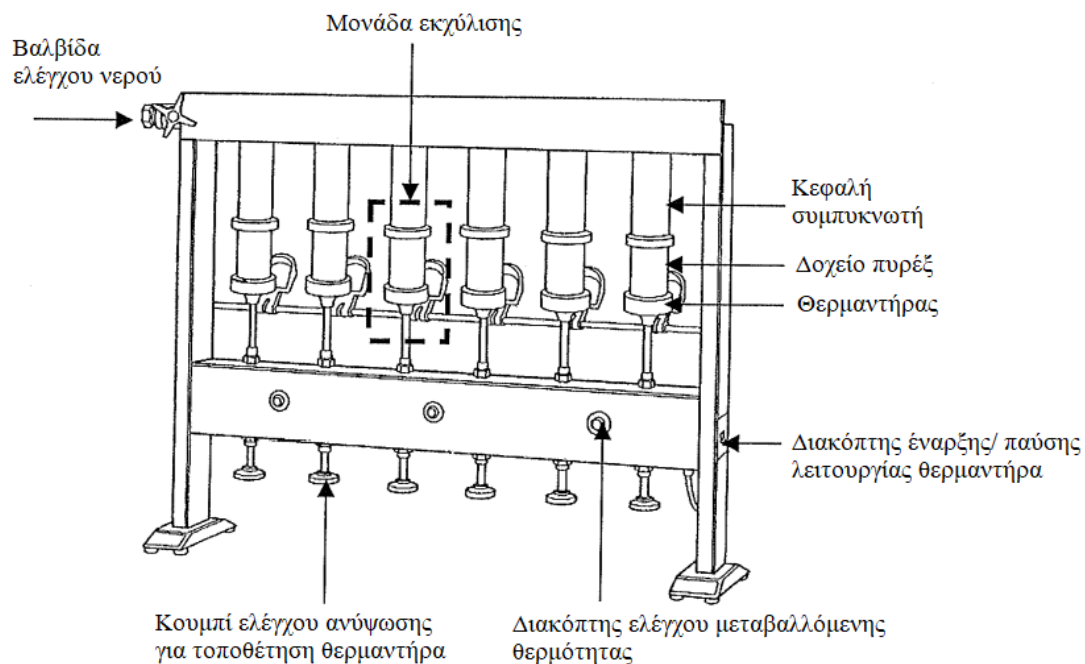
Στο πειραματικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε υγρασία και τις δοκιμές εκχύλισης έγινε δειγματοληψία σύμφωνα με τη μέθοδο της Association of Official Analytical Chemists 965.16 του 1999. Ελήφθησαν αντιπροσωπευτικά δείγματα από μεγαλύτερους όγκους πειραματικού υλικού, αδειάζοντας τον συνολικό όγκο (σπόροι, νιφάδες-πολτός, υγρή και ξηρή πίτα και ολόκληροι καρποί) σε έναν καθαρό, μεγάλο δίσκο από ανοξείδωτο χάλυβα (0,70 m x 0,40 m x 0,02 m). Το υλικό στη συνέχεια αναμίχθηκε επιμελώς, μορφοποιήθηκε σε σχήμα κώνου και χωρίστηκε σε τέταρτα. Τα διαγώνια τέταρτα απορρίφθηκαν και το υπόλοιπο υλικό αναμίχθηκε ξανά. Αυτό επαναλήφθηκε μέχρι να ληφθεί το επιθυμητό μέγεθος δείγματος.

4.3 Πειράματα εκχύλισης ελαίου

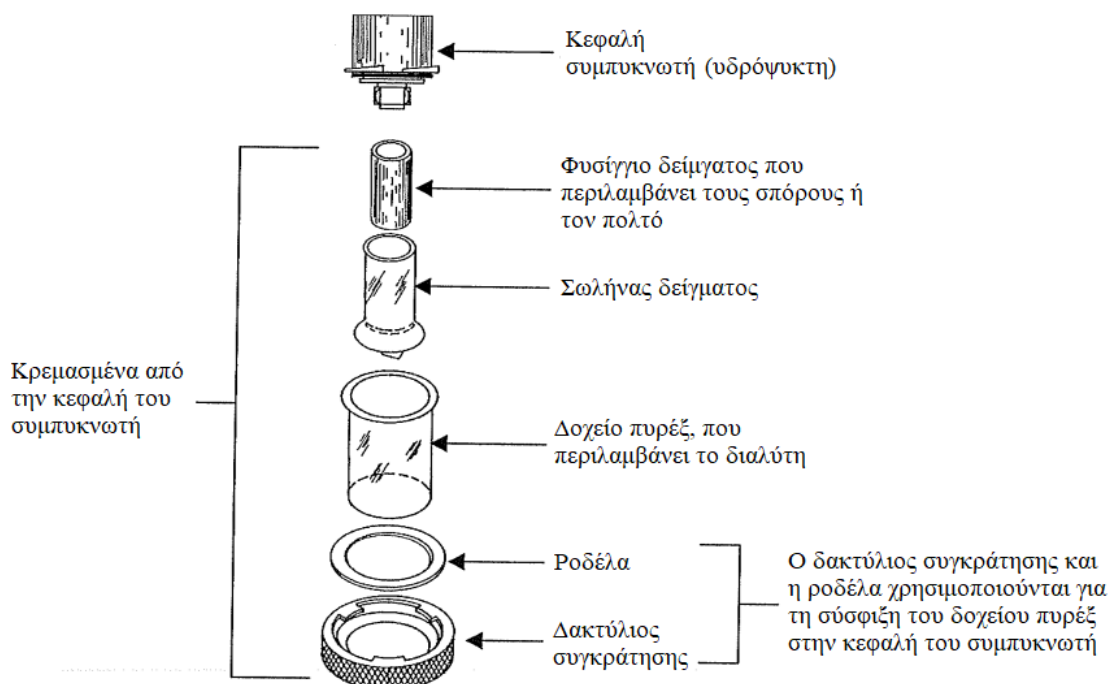
4.3.1 Εκχύλιση με διαλύτη

Δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη πραγματοποιήθηκαν σε σπόρους και νιφάδες-πολτό υποφαούς, χρησιμοποιώντας μια εργαστηριακή συσκευή εκχύλισης ελαίου Goldfish (συσκευή εκχύλισης ελαίου 6 μονάδων, τύπου Labconco Goldfish, μοντέλου 35001, τάσης 115 V, συχνότητας 50/60 Hz, έντασης ρεύματος 5,2 A, ισχύος 100W στον θερμαντήρα) (Σχήμα 4.5).

Οι εκχυλίσες διεξήχθησαν, χρησιμοποιώντας μια σειρά μονάδων εκχύλισης που περιλάμβαναν δοχεία pyrex ως θαλάμους διαλύτη. Το Σχήμα 4.6 δείχνει μια διευρυμένη άποψη μιας μεμονωμένης μονάδας εκχύλισης. Δείγματα σπόρων και νιφάδων-πολτού τοποθετήθηκαν μέσα σε φούσγες δειγμάτων και εισήχθησαν σε σωλήνες δείγματος. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν μεταξύ του υπό βρασμό διαλύτη (που περιέχεται μέσα στα δοχεία pyrex) και της κεφαλής του συμπυκνωτή. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, ο διαλύτης εξατμίστηκε και συμπυκνώθηκε στο εσωτερικό της κεφαλής του συμπυκνωτή, επιτρέποντας στο συμπύκνωμα να διεισδύσει μέσω του υλικού του δείγματος και να συλλεχθεί μέσα στο δοχείο pyrex.



Σχήμα 4.5. Συσκευή εκχύλισης ελαίου Goldfish



Σχήμα 4.6. Διευρυμένη άποψη μιας μονάδας εκχύλισης

Οι εκχυλίσεις διεξήχθησαν σύμφωνα με τη μέθοδο 02-01A της Αμερικανικής Ένωσης Χημικών Δημητριακών του 2000. Περίπου 50 g δείγματος αλέστηκαν (μόνο σπόροι) σε περιστροφικό μύλο (τύπου Stein Mill, μοντέλου M-2, της εταιρείας F. Stein Labs Incorporated). Η άλεση πραγματοποιήθηκε σε κύκλους 2 sec με 15 sec (με ένα διάλειμμα 1 sec μεταξύ των κύκλων άλεσης), για να αποφευχθεί η θέρμανση του

δείγματος και να διασφαλιστεί η επαρκής μείωση του μεγέθους των σωματιδίων για τη διήθηση του διαλύτη. Ένα δείγμα 5 g (σπόροι ή νιφάδες-πολτός) τοποθετήθηκε σε ένα κωνικό φύλλο διηθητικού χαρτιού Whatman (διαμέτρου 110 mm). Το δείγμα στη συνέχεια καλύφθηκε με ένα δεύτερο κωνικό φύλλο διηθητικού χαρτιού και εισήχθη στο φυσίγγιο του δείγματος.

Πετρελαϊκός αιθέρας (εργαστηριακής ποιότητας με περιοχή βρασμού από 40°C έως 6°C) προστέθηκε ως διαλύτης εκχύλισης (35 mL) σε κάθε pyrex δοχείο. Στη συνέχεια, το φυσίγγιο και τα δοχεία τοποθετήθηκαν στη συσκευή εκχύλισης Goldfish. Οι εκχυλίσσεις διεξήχθησαν σε μια περίοδο 6 ωρών, μετά από τις οποίες, το συμπύκνωμα από κάθε δοχείο αδειάστηκε σε μια στρογγυλή φιάλη εξάτμισης.

Στη συνέχεια, η φιάλη εξάτμισης συνδέθηκε με έναν περιστροφικό εξατμιστήρα κενού εξ ολοκλήρου από γυαλί (τύπου Büchi Rotavapor, μοντέλου EL-130 και τύπου Büchi water Bath, μοντέλου 461, της εταιρείας Büchi Laboratories) για την ανάκτηση του πετρελαϊκού αιθέρα από το έλαιο. Η εξάτμιση διεξήχθη για 20 min στους 50°C, μετά την οποία καταγράφηκε η υπόλοιπη μάζα ελαίου.

Το ποσοστό του εκχυλισθέντος ελαίου (S_P) με τη χρήση πετρελαϊκού αιθέρα υπολογίστηκε, χρησιμοποιώντας την εξίσωση 4.1:

$$S_P = \left(\frac{O_S}{M_S} \right) * 100 \quad (4.1)$$

Όπου:

S_P : ποσοστό ελαίου που εκχυλίζεται με εκχύλιση με διαλύτη (πετρελαϊκός αιθέρας), %

O_S : μάζα ελαίου που εκχυλίζεται με διαλύτη (πετρελαϊκός αιθέρας), g

M_S : μάζα του ελαιοφόρου υλικού (αλεσμένοι σπόροι ή νιφάδες-πολτός) πριν από την εκχύλιση με διαλύτη, kg

Χωριστά πειράματα διεξήχθησαν για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του συμπυκνώματος (μείγμα ελαίου και πετρελαϊκού αιθέρα) κατά την εκχύλιση των σπόρων και του πολτού. Οι θερμοκρασίες εκχύλισης μετρήθηκαν, χρησιμοποιώντας ένα θερμοστοιχείο τύπου T συνδεδεμένο με ένα θερμόμετρο μικροεπεξεργαστή ωμέγα (μοντέλο HH23). Μετά από 2 ώρες διήθησης, το θερμοστοιχείο εισήχθη στο δοχείο

pyrex (που περιείχε τα διάφορα), το οποίο αποσυνδέθηκε από την κεφαλή του συμπυκνωτή. Το δοχείο τοποθετήθηκε στον θερμαντήρα κατά την καταγραφή της θερμοκρασίας. Όλες οι θερμοκρασίες μετρήθηκαν εις τριπλούν.

4.3.2 Εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό

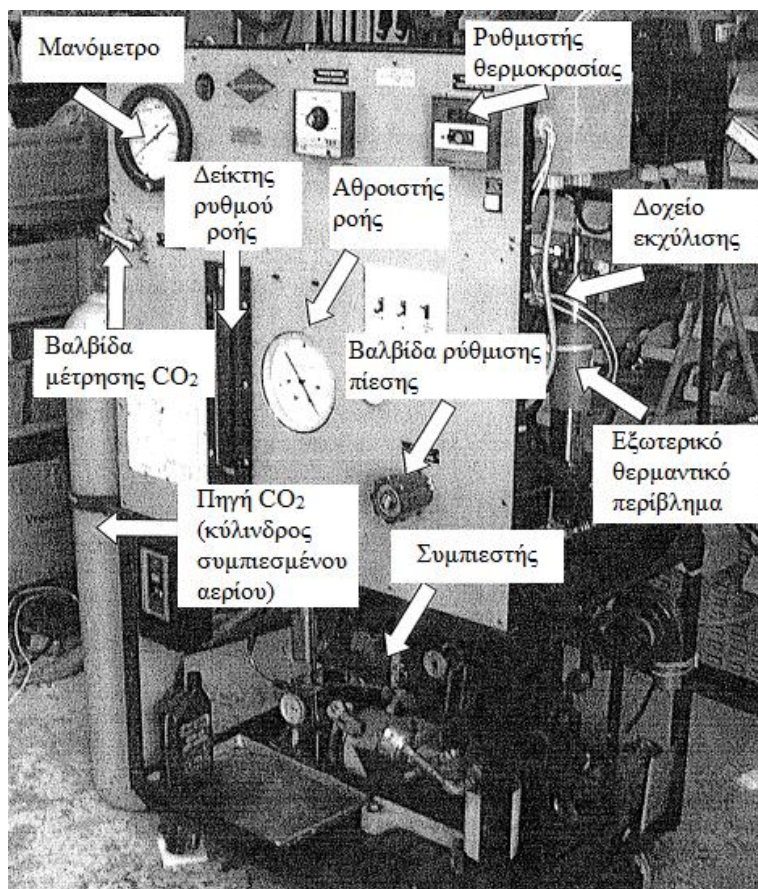
Οι δοκιμές εκχύλισης με υπερκρίσιμο υγρό (SCFE) πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιώντας ένα συγκεκριμένο σύστημα εκχύλισης υπερκρίσιμου υγρού (τύπου Supercritical Fluid Extraction Screening System, τάσης 220 V, έντασης ρεύματος 20 A, συχνότητας τριών φάσεων 60 Hz, της εταιρείας Newport Scientific Inc.). Το σύστημα αυτό ήταν μια πλήρως ετοιμοπαράδοτη διάταξη για εκχυλίσσεις έως και 68,9 MPa (ή 10.000 psig).

Τα κύρια στοιχεία του συστήματος SCFE περιλάμβαναν μια πηγή CO₂ (κύλινδρος συμπιεσμένου υδροποιημένου αερίου CO₂, 99% καθαρό), έναν συνεχή συμπιεστή (τύπου διαφράγματος ενός άκρου, 10.000 psig), ένα κυλινδρικό δοχείο εξαγωγής (χωρητικότητας 300 mL από ανοξείδωτο χάλυβα), ένα θερμαντικό περίβλημα (heating-pad) ελεγχόμενης θερμοκρασίας (τύπου σιλικόνης-λάστιχου, διαστάσεων 305 mm x 152 mm, τάσης 240V, ισχύος 180 W) έξω από το δοχείο εκχύλισης, ένα κυλινδρικό δοχείο συλλογής ελαίου από ανοξείδωτο χάλυβα (χωρητικότητας 125 mL) και έναν δείκτη ρυθμού ροής και αθροιστής ροής (Σχήμα 4.7).

Οι σπόροι παρασκευάστηκαν ακολουθώντας τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε πριν από τις δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη. Επιπλέον, χρησιμοποιήθηκε ένας εναλλακτικός χρόνος άλεσης των 2sec με 5 sec κύκλων λείανσης για την προετοιμασία των δειγμάτων σπόρων. Ένα δείγμα 140 g αλεσμένων σπόρων και 70 g νιφάδων-πολτού (οι μάζες των δειγμάτων περιορίζονταν από τη χωρητικότητα του δοχείου εκχύλισης) φορτώθηκαν σε δοχείο εκχύλισης υψηλής πίεσης (από ανοξείδωτο χάλυβα, ανθεκτικό στη διάβρωση, εσωτερικής διαμέτρου 381 mm και εσωτερικού βάθους 262 mm) (Σχήμα 4.8).

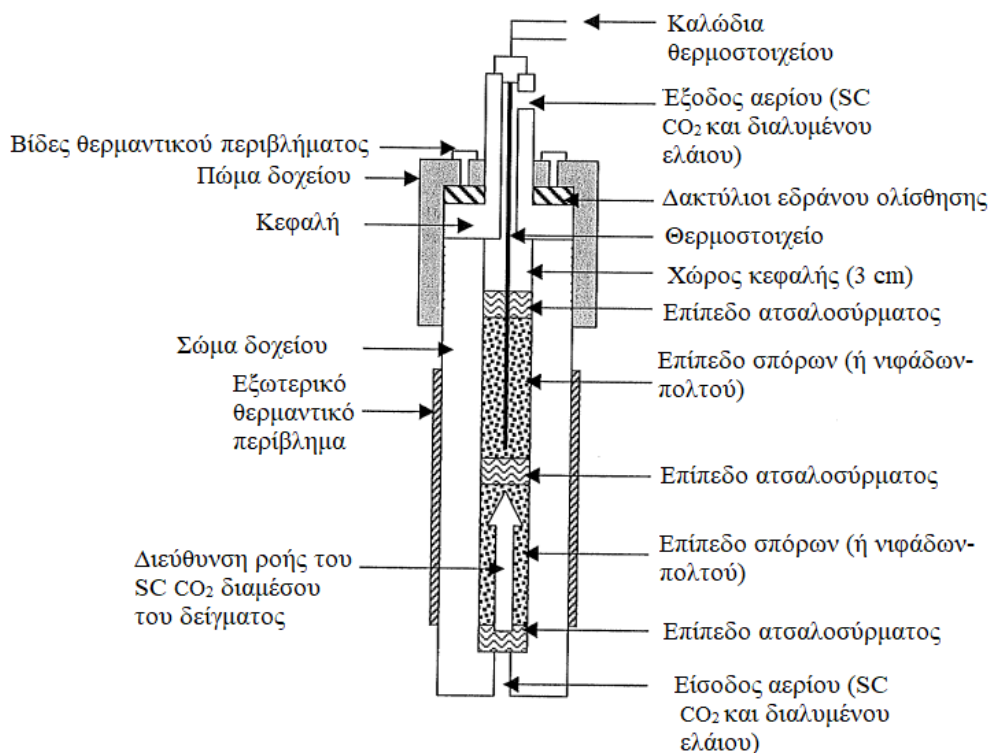
Ατσαλόσυρμα (βαθμού #2, μεσαίου πάχους) τοποθετήθηκε στο κάτω μέρος και στην κορυφή του δοχείου εκχύλισης, για να αποτρέψει την είσοδο του δείγματος και το φράξιμο της εισόδου (υπερκρίσιμη ροή CO₂) και της εξόδου του αερίου (υπερκρίσιμη ροή CO₂ και διαλυμένου ελαίου) από το δοχείο εκχύλισης κατά τη

λειτουργία. Ατσαλόσυρμα εισήχθη επίσης σε ένα ενδιάμεσο σημείο μεταξύ δύο ίσων στρωμάτων του δείγματος, για να αποτραπεί η διοχέτευση του υπερκρίσιμου CO₂.



Σχήμα 4.7. Σύστημα εκχύλισης με υπερκρίσιμο υγρό και κύρια στοιχεία (δεν φαίνεται το δοχείο συλλογής ελαίου)

Όλα τα δείγματα (αλεσμένοι σπόροι και νιφάδες-πολτός) συμπίεστηκαν απαλά μέσα στο δοχείο εκχύλισης στα 0,6 kPa. Μια χαλύβδινη ράβδος (εξωτερικής διαμέτρου 378 mm) εισήχθη στο δοχείο εκχύλισης και τα βάρη βαθμονόμησης τοποθετήθηκαν από πάνω. Η απαλή συμπίεση εξασφάλισε τη μέγιστη χωρητικότητα του δείγματος και επομένως την αποτελεσματική χρήση του όγκου του δοχείου. Μετά τη συμπύκνωση, ένας χώρος κεφαλής 3 cm εξασφάλισε ότι οι ίνες του ατσαλοσύρματος δεν παρεμβαίνουν στην κρίσιμη σφράγιση μεταξύ της κεφαλής και του σώματος του δοχείου. Ένα στεγανωτικό βαθμού τροφίμων τοποθετήθηκε κατά μήκος των άκρων της κεφαλής και του σώματος του δοχείου, για να αποτραπεί η διαρροή αερίου.



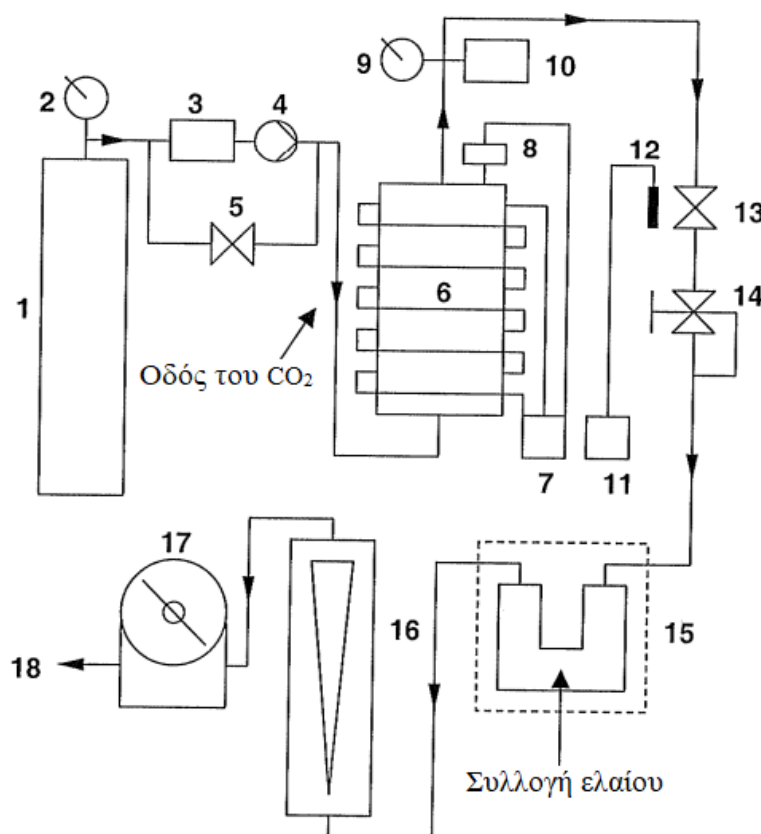
Σχήμα 4.8. Τοποθέτηση του δείγματος στο δοχείο εκχύλισης

Βίδες στο πώμα της κεφαλής σφίχτηκαν στα 60 Nm, χρησιμοποιώντας ένα δυναμόκλειδο, συνδέθηκαν στην κεφαλή στο σώμα του δοχείου και την σφράγισαν. Στην κεφαλή του δοχείου εκχύλισης τοποθετήθηκε ένα θερμοστοιχείο τύπου J, για να παρακολουθεί τη θερμοκρασία εκχύλισης. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκε το δοχείο και συνδέθηκε σε σειρά με το σύστημα SCFE, χρησιμοποιώντας συνδέσμους ταχείας απελευθέρωσης.

Το Σχήμα 4.9 δείχνει μια σχηματική απεικόνιση των στοιχείων του συστήματος SCFE. Όλο το αέριο CO_2 , που εξήλθε από τον κύλινδρο συμπιεσμένου αερίου, φιλτραρίστηκε πριν εισέλθει στον συμπιεστή. Μετά τη συμπίεση, το αέριο CO_2 εισήλθε στο θερμαινόμενο δοχείο εκχύλισης (με ένα υπερκρίσιμο ρευστό ή SC CO_2) που κόρεσε το δείγμα για περίπου 10 έως 15 min. Πρέπει να σημειωθεί ότι κανένα υγρό δεν εξαερώθηκε από το δοχείο εκχύλισης κατά τη διάρκεια της περιόδου κορεσμού και ως τη λειτουργία στατικής εξαγωγής.

Ένας ενδεικτικός ελεγκτής θερμοκρασίας παρακολουθούσε τη θερμοκρασία του δοχείου εκχύλισης, το οποίο ήταν εφοδιασμένο με ένα θερμοστοιχείο τύπου J. Η ροή του υγρού επιτεύχθηκε κατευθύνοντας την περίσσεια του συμπιεσμένου υγρού (CO_2) πίσω στο άκρο αναρρόφησης του συμπιεστή. Οι χειροκίνητες ρυθμίσεις της βαλβίδας ρυθμιστή αντίθλιψης (που ποικίλλουν την ποσότητα του υγρού ανάδρασης)

έλεγχαν την πίεση του δοχείου εκχύλισης. Το σύστημα ήταν εξοπλισμένο με μια διάταξη δίσκου θραύσης, που παρείχε προστασία από την υπερπίεση για το δοχείο εκχύλισης και το μανόμετρο του δοχείου εκχύλισης.



Σχήμα 4.9. Σχηματική απεικόνιση του συστήματος SCFE, που χρησιμοποιήθηκε για τις πειραματικές εκχυλίσεις ελαίων σπόρων και πολτού υποφαούς με τα στοιχεία να αποτελούν τα εξής: 1) συμπιεσμένο αέριο CO₂, 2) και 9) μετρητές πίεσης, 3) φίλτρο, 4) συμπιεστής τύπου διαφράγματος, 5) ρυθμιστής αντίθλιψης, 6) δοχείο εκχύλισης, 7) ελεγκτής ένδειξης θερμοκρασίας, 8) θερμοστοιχείο, 10) δίσκος θραύσης, 11) ελεγκτής θερμοκρασίας, 12) θερμαντήρας, 13) βαλβίδα μέτρησης, 14) βαλβίδα απελευθέρωσης, 15) δοχείο συλλογής ελαίου, 16) δείκτης ρυθμού ροής, 17) αθροιστής ροής και 18) εκχύλιση CO₂

Αφού επιτεύχθηκε η επιθυμητή θερμοκρασία και πίεση (45°C και 35 MPa ή 5.000 psig αντίστοιχα), το υγρό αφέθηκε να ρέει μέσω του δοχείου εκχύλισης, που αναφέρεται ως τρόπος δυναμικής εκχύλισης. Ο ρυθμός ροής του υγρού ελέγχθηκε από μια δοσομετρική βαλβίδα (συμπαγής βελόνα πρισματικού τύπου) και θερμάνθηκε για να αποφευχθεί η πήξη. Ο ρυθμός ροής του CO₂ μέσω του δείγματος στο δοχείο εκχύλισης (λειτουργία δυναμικής εκχύλισης) διατηρήθηκε περίπου στα 4,5 L/min (10% της μέγιστης ροής των 38,2 L/min). Την προστασία από την υπερπίεση παρείχε

μια βαλβίδα απελευθέρωσης 34,5 kPa (ή 5 psig), που ήταν συνδεδεμένη σε σειρά με τη δοσομετρική βαλβίδα.

Το έλαιο απελευθερώθηκε από την SCFE-CO₂ και συλλέχθηκε σε δοχείο συλλογής εκτεθειμένο σε ατμοσφαιρική πίεση (ψυχρή παγίδα). Το αέριο CO₂ (χωρίς το έλαιο) κατευθύνθηκε μέσω ενός δείκτη ρυθμού ροής αερίου, που μέτρησε το ρυθμό ροής του υγρού (% της μέγιστης ροής των 38,2 L/min) και στη συνέχεια μέσω ενός αθροιστή ροής, που μέτρησε τη συνολική ροή αερίου του συστήματος SCFE (10 L ανά περιστροφή) κατά την εκχύλιση από το σύστημα.

Η εξίσωση 4.2 χρησιμοποιήθηκε για να αναπαραστήσει το ποσοστό του ελαίου που ανακτήθηκε χρησιμοποιώντας την SCFE-CO₂ (SCFE_p) σε σύγκριση με την εκχύλιση με πετρελαϊκό αιθέρα. Η ποσότητα του ελαίου που εκχυλίστηκε προσδιορίστηκε με τη λήψη της διαφοράς μεταξύ της μάζας του δοχείου συλλογής πριν και μετά από κάθε εκχύλιση (μετά από πειράματα 3 και 6 ωρών ή σε βήματα της 1 ώρας):

$$SCFE_p = \left(\frac{\left(\frac{O_{SCFE}}{M_{SCFE}} \right) * 100}{S_p} \right) * 100 \quad (4.2)$$

Όπου:

SCFE_p: ποσοστό ελαίου που εκχυλίζεται από την SCFE-CO₂, %

O_{SCFEp}: μάζα ελαίου που εκχυλίζεται από την SCFE-CO₂, g

M_{SCFEp}: μάζα του ελαιοφόρου υλικού (αλεσμένοι σπόροι ή νιφάδες-πολτός) πριν από την εκχύλιση με χρήση της SCFE-CO₂, kg

S_p: ποσοστό ελαίου που εκχυλίζεται με εκχύλιση με διαλύτη (πετρελαϊκός αιθέρας), %

Η ποσότητα του ελαίου στη συνέχεια διαιρέθηκε με την αρχική μάζα του αρχικού υλικού (αλεσμένοι σπόροι ή νιφάδες-πολτός), για να προσδιοριστεί το ποσοστό του ελαίου που εκχυλίστηκε. Αυτό το ποσοστό στη συνέχεια διαιρέθηκε με το ποσοστό περιεκτικότητας σε έλαιο (S_p) που προσδιορίστηκε με την εκχύλιση με διαλύτη, χρησιμοποιώντας πετρελαϊκό αιθέρα (εξίσωση 4.2).

4.3.3 Κοχλιωτή έκθλιψη ή έκθλιψη με πιεστήριο

Οι δοκιμές έκθλιψης ελαίου διεξήχθησαν, χρησιμοποιώντας μια ένα κοχλιωτό πιεστήριο ελαίου Täby (μοντέλου Type-20, της εταιρείας Skeppsta Mask in AB), που συνδέθηκε με τη βάση και τροφοδοτήθηκε από έναν αναμικτήρα (τύπου Electrolux Assistant mixer base, μοντέλου DLX 2000, τάσης 120 V, συχνότητας 60 Hz, ισχύος 450 W, της εταιρείας MagicMill International Headquarters). Ένας υπολογιστής και ένα σύστημα συλλογής δεδομένων (τύπου Omega Multiscan 1200) χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση και την καταγραφή των θερμοκρασιών του κοχλιωτού πιεστηρίου και της εκχύλισης ελαίου κατά τη έκθλιψη.

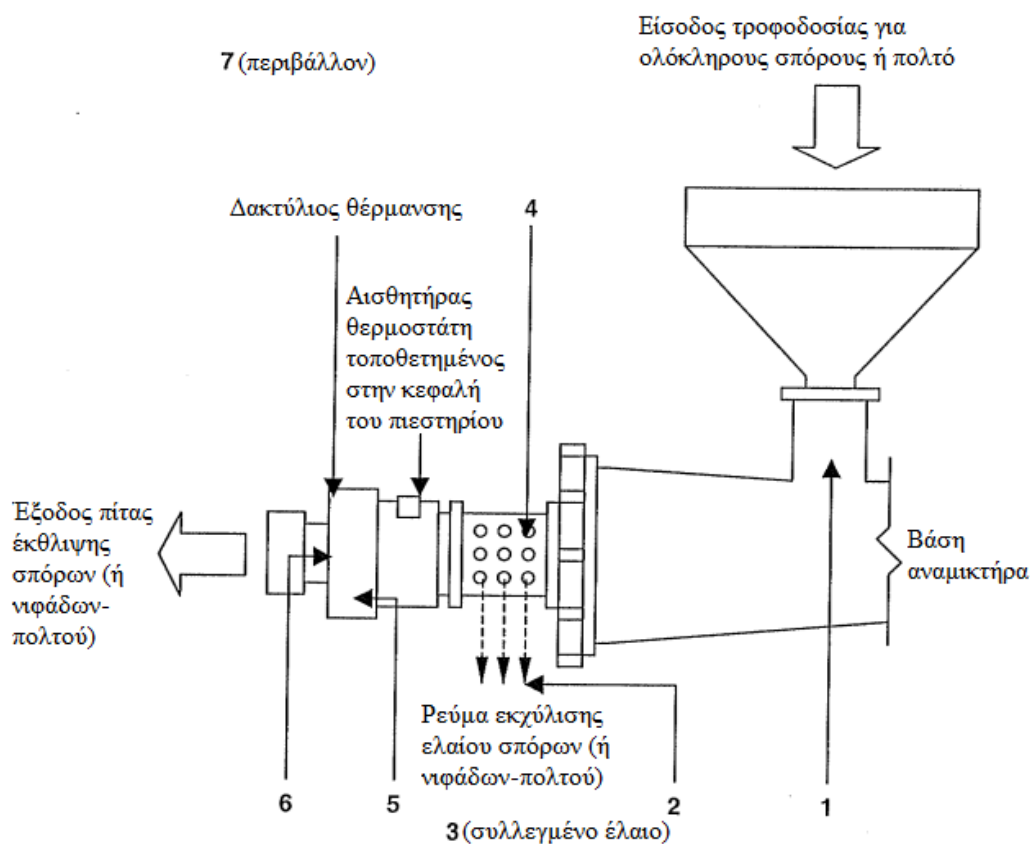
Το Σχήμα 4.10 απεικονίζει το κοχλιωτό πιεστήριο (προσαρτημένο στη βάση του αναμικτήρα), τον υπολογιστή και το σύστημα συλλογής δεδομένων, που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις δοκιμές της κοχλιωτής έκθλιψης.



Σχήμα 4.10. Κοχλιωτό πιεστήριο (προσαρτημένο στη βάση του αναμικτήρα), υπολογιστής και σύστημα συλλογής δεδομένων για τις δοκιμές της κοχλιωτής έκθλιψης

Μια μέθοδος, που υιοθετήθηκε από τους Singh *et al.* (2002), χρησιμοποιήθηκε για δοκιμές έκθλιψης ελαίου. Πριν από την έκθλιψη, το κοχλιωτό πιεστήριο αφέθηκε αρχικά να θερμανθεί για 20 min μέσω ενός δακτυλίου θέρμανσης ηλεκτρικής αντίστασης (τάσης 110 V, ισχύος 120 W), που ήταν προσαρτημένος γύρω από την κεφαλή του πιεστηρίου, για να αυξηθεί η θερμοκρασία της κεφαλής του πιεστηρίου

στους $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Η θερμοκρασία του δακτύλιου θέρμανσης ελεγχόταν θερμοστατικά, χρησιμοποιώντας έναν θερμοστάτη 100°C (μοντέλου 2455R-L100C) (Σχήμα 4.11).



Σχήμα 4.11. Σχηματική απεικόνιση του κοχλιωτού πιεστηρίου και της τοποθέτησης του θερμοστοιχείου για παρακολούθηση θερμοκρασίας με τα επιμέρους στοιχεία να αποτελούν: 1) είσοδος τροφοδοσίας σπόρων και νιφάδων-πολτού, 2) ρεύμα εκχύλισης ελαίου, (3) συλλεγμένο έλαιο, (4) βαρέλι κοχλιωτού πιεστηρίου, 5) δακτύλιος θέρμανσης, 6) πίτα έκθλιψης και 7) περιβάλλον.

Κατά τη διάρκεια της έκθλιψης, θερμοστοιχεία τύπου T μέτρησαν την είσοδο τροφοδοσίας, το ρεύμα εκχύλισης ελαίου, το συλλεγμένο έλαιο, το βαρέλι του κοχλιωτού πιεστηρίου, τον δακτύλιο θέρμανσης, την έξοδο της πίτας έκθλιψης και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (Σχήμα 4.11).

Η θερμοκρασία εισόδου τροφοδοσίας μετρήθηκε με την εισαγωγή ενός θερμοστοιχείου στη ροή των σπόρων και των νιφάδων-πολτού. Ένα θερμοστοιχείο τοποθετήθηκε στο ρεύμα εκχύλισης ελαίου για να μετρηθεί η θερμοκρασία, στην οποία εκτέθηκε το έλαιο κατά τη διάρκεια της έκθλιψης. Επιπλέον, ένα θερμοστοιχείο εισήχθη στο έλαιο, το οποίο συλλέχθηκε σε δοκιμαστικό σωλήνα.

Η θερμοκρασία του κοχλιωτού πιεστηρίου μετρήθηκε με την εισαγωγή ενός θερμοστοιχείου σε μια θύρα εκχύλισης/ εξόδου ελαίου. Στη μήτρα περιορισμού (6 mm) τοποθετήθηκε ένα θερμοστοιχείο για τη μέτρηση της θερμοκρασίας της πίτας έκθλιψης. Η θερμοκρασία του δακτυλίου θέρμανσης παρακολουθήθηκε από ένα θερμοστοιχείο τοποθετημένο μεταξύ του δακτυλίου θέρμανσης και της κεφαλής του πιεστηρίου.

Μετά τη θέρμανση, ολόκληροι μη επεξεργασμένοι σπόροι και οι νιφάδες-πολτός (200 g) υπέστησαν έκθλιψη για 4 min, για να επιτευχθεί σταθερή ροή της πίτας έκθλιψης και του ελαίου. Μετά την επίτευξη σταθερής ροής, 300 g σπόρων και νιφάδων-πολτού τροφοδοτήθηκαν στο κοχλιωτό πιεστήριο. Η συλλογή της πίτας έκθλιψης και του ακατέργαστου ελαίου (μη φιλτραρισμένο έλαιο, που λήφθηκε απευθείας από την έκθλιψη) ξεκίνησε περίπου 1 min μετά την εισαγωγή του δείγματος (και πάλι για να εξασφαλιστεί σταθερή ροή) και σταμάτησε όταν η είσοδος τροφοδοσίας ήταν άδεια. Ο χρόνος συλλογής δειγμάτων προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας χρονόμετρο. Το έλαιο και η πίτα έκθλιψης συλλέχθηκαν σε δοκιμαστικό σωλήνα 25 mL και δοκιμαστικό σωλήνα 500 mL, αντίστοιχα μετά από 8 min έκθλιψης.

Η μάζα του ακατέργαστου ελαίου και της πίτας καταγράφηκε και ο ρυθμός έκθλιψης (PR: χωρητικότητα κοχλιωτού πιεστηρίου) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση 4.3 (Singh *et al.* 2002):

$$PR = \frac{O_c + C}{t} \quad (4.3)$$

Όπου:

PR: ρυθμός έκθλιψης ή χωρητικότητα κοχλιωτού πιεστηρίου, g/sec

O_c : μάζα ελαίου, g

C: μάζα πίτας, g

t: χρόνος, sec

$O_c + C$ = υποτιθέμενη μάζα επεξεργασμένου υλικού (σπόροι ή νιφάδες-πολτός, g

Η εξίσωση 4.4 χρησιμοποιήθηκε για να αναπαραστήσει το ποσοστό του ελαίου, που ανακτήθηκε χρησιμοποιώντας ένα εργαστηριακό κοχλιωτό πιεστήριο (SP_p) σε

σύγκριση με την εκχύλιση με πετρελαϊκό αιθέρα. Η περιεκτικότητα σε στερεά του συμπιεσμένου ελαίου προσδιορίστηκε ακολουθώντας τη μέθοδο των Singh *et al.* (2002):

$$SP_P = \left(\frac{\left(\frac{O_{SP}}{M_{SP}} \right) * 100}{S_P} \right) * 100 \quad (4.4)$$

Όπου:

SP_P: ποσοστό ελαίου που εκχυλίζεται από το κοχλιωτό πιεστήριο, %

O_{SP}: μάζα ελαίου που εκχυλίζεται από το κοχλιωτό πιεστήριο, g

M_{SP}: μάζα του ελαιοφόρου υλικού (αλεσμένοι σπόροι ή νιφάδες-πολτός) πριν από την έκθλιψη, kg

S_P: ποσοστό ελαίου που εκχυλίζεται με εκχύλιση με διαλύτη (πετρελαϊκός αιθέρας), %

4.3.4 Εκχύλιση με νερό

Η μεθοδολογία για την εκχύλιση σπόρων και ελαίου πολτού υποφαούς από ολόκληρους καρπούς προήλθε από προκαταρκτικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο διαχωριστή, Westfalia separator AG, στην πόλη Oelde της Γερμανίας τον Σεπτέμβριο του 2002 σε σπόρους του υποείδους *sinensis* (που λήφθηκαν από το υποφαές της συγκομιδής του 2000 από την περιφέρεια Peachland του Καναδά) και καρπούς της ποικιλίας Indian-Summer (συγκομιδή Νοεμβρίου 2001).

Δοκιμές πραγματοποιήθηκαν για την αξιολόγηση μιας διαδικασίας εκχύλισης με νερό παρόμοιας με τη διαδικασία FRIOLEX[®] ως πιθανή τεχνολογία για την εκχύλιση σπόρων και ελαίου πολτού υποφαούς. Περιορισμοί κατοχύρωσης της διαδικασίας δεν επέτρεψαν την αναπαραγωγή της «αληθινής» δοκιμής FRIOLEX[®].

Σπόροι της ποικιλίας Indian-Summer αλέστηκαν σύμφωνα με την εκχύλιση με διαλύτη και τις δοκιμές της SCFE-CO₂. Προστέθηκε απεσταγμένο νερό για να αραιωθεί μια κατά 99% καθαρή αιθανόλη έως ένα 40% σε μια αναλογία 3:2 κατ' όγκο αντίστοιχα. Η ποσότητα της κατά 40% καθαρής αιθανόλης που προστέθηκε στους αλεσμένους σπόρους υπολογίστηκε πολλαπλασιάζοντας 2,5 g της κατά 40% καθαρής αιθανόλης με τη μάζα των αλεσμένων σπόρων που χρησιμοποιήθηκαν στην εκχύλιση.

Ο πολτός των αλεσμένων σπόρων και της αιθανόλης θερμάνθηκε σε υδατόλουτρο για 2 ώρες στους 70°C, αναδεύοντας περιοδικά. Ο πολτός στη συνέχεια φυγοκεντρήθηκε σε φιάλες των 500 mL για 10 min σε μια ταχύτητα 8.275 x g (7.000 RPM, μοντέλο Sorvall RC-5C plus, ρότορας GS-3, της εταιρείας Sorvall) και στους 20°C. Το υγρό κλάσμα (της κατά 40% καθαρής αιθανόλης και του ελαίου των σπόρων) μεταγγίστηκε και φυγοκεντρίθηκε σε φιαλίδια των 50 mL για 10 min σε μια ταχύτητα 17.200 x g (10.000 RPM, ρότορας SS-34) και στους 20°C, για να ανακτηθεί το έλαιο των σπόρων.

Μια προκαταρκτική δοκιμή εκχύλισης για την ανάκτηση ελαίου πολτού από ολόκληρους καρπούς ιπποφαούς (έτος συγκομιδής το 2002) διεξήχθη στο Κέντρο Ανάπτυξης Τροφίμων (Food Development Centre) της επαρχίας Manitomba του Καναδά για την αναπαραγωγή των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν στο διαχωριστή, Westfalia separator AG, στην πόλη Oelde της Γερμανίας. Περίπου 2 kg καρπών αλέστηκαν, χρησιμοποιώντας έναν αναμικτήρα (τύπου Osterizer, μοντέλου LR47897, τάσης 120 V, συχνότητας 60 Hz, της εταιρείας Sunbeam Corporation) σε παρτίδες περίπου 100 g.

Παρόμοια με τον διαχωρισμό σπόρων/πολτού-νιφάδας στην Υποενότητα 4.2.1.3, οι λεπίδες του αναμικτήρα καλύφθηκαν με μικρά τμήματα χειρουργικής σωλήνωσης, για να αποφευχθεί η βλάβη των σπόρων. Ο αναμικτήρας λειτούργησε σε λειτουργία «ανάδευσης» για μικρά χρονικά διαστήματα (5 έως 10sec), επανειλημμένα για 5 έως 10 κύκλους. Διεξήχθη μια περιοδική οπτική επιθεώρηση του πολτού, για να εκτιμηθεί ο βαθμός διάλυσης και η πιθανή βλάβη των σπόρων.

Ο πολτός στη συνέχεια θερμάνθηκε σε υδατόλουτρο για 1 ώρα στους 45°C και στη συνέχεια φυγοκεντρίθηκε σε φιάλες των 250 mL για 5 min σε μια ταχύτητα 7.425 x g (7.000 RPM, τύπος Sorvall RC Superspeed, μοντέλο SV728211, ρότορας SLA-1500, της εταιρείας Sorvall) και στους 45°C. Η φυγοκέντριση παρήγαγε ένα σύστημα τριών φάσεων που περιείχε ένα ανώτερο στρώμα κρέμας (γαλάκτωμα ελαίου πολτού και αιωρούμενα στερεά), ένα μεσαίο στρώμα χυμού και ένα στρώμα στερεών (σπόροι και ίνες πολτού). Ο χυμός (που περιείχε τα στρώματα κρέμας) μεταγγίστηκε και αναμίχθηκε με μια κατά 95% καθαρή αιθανόλη σε μια αναλογία 2:1 κατ' όγκο αντίστοιχα.

Το μείγμα θερμάνθηκε σε υδατόλουτρο για 2 ώρες στους 80°C, αναδεύοντας περιοδικά. Η φυγοκέντριση διεξήχθη σε φιαλίδια των 50 mL για 10 min με ταχύτητα

7.425 x g (7.000 RPM) και στους 45°C στο μείγμα χυμού/κρέμας/αιθανόλης. Το προκύπτον στρώμα ελαίου παρατηρήθηκε στην κορυφή και αντλήθηκε από κάθε φιαλίδιο, χρησιμοποιώντας ένα σιφώνιο Pasteur. Η μάζα του ελαίου, που ανακτήθηκε με την εκχύλιση με νερό (O_{AQ}) καταγράφηκε και συσχετίστηκε με τη μάζα της πρώτης ύλης (ολόκληροι καρποί).

Μια πρόσθετη δοκιμή πραγματοποιήθηκε εις διπλούν, χρησιμοποιώντας μια κατά 99% καθαρή αιθανόλη. Μετά την άλεση (που διεξήχθη χρησιμοποιώντας τη μεθοδολογία που περιγράφηκε προηγουμένως), ο πολτός θερμάνθηκε σε υδατόλουτρο για 1 ώρα στους 45°C, αναδεύοντας περιοδικά. Ο πολτός στη συνέχεια φυγοκεντρίθηκε σε φιάλες των 500 mL για 10 min σε μια ταχύτητα 8.275 x g (7.000 RPM, μοντέλο Sorvall RC-5C plus, ρότορας GS-3, της εταιρείας Sorvall) στους 20°C. Τα στρώματα χυμού και κρέμας μεταγγίστηκαν και αναμίχθηκαν με μια κατά 99% καθαρή αιθανόλη σε μια αναλογία 2:1 κατ' όγκο αντίστοιχα.

Το μείγμα θερμάνθηκε σε υδατόλουτρο για 2 ώρες στους 70°C, αναδεύοντας περιοδικά. Η φυγοκέντριση διεξήχθη σε φιαλίδια των 50 mL για 10 min σε μια ταχύτητα 17.200 x g (10.000 RPM, ρότορας SS-34) στους 20°C στο μείγμα χυμού/κρέμας/αιθανόλης. Το προκύπτον στρώμα ελαίου αντλήθηκε από κάθε φιαλίδιο, χρησιμοποιώντας ένα σιφώνιο Pasteur. Η μάζα του ελαίου που ανακτήθηκε καταγράφηκε και συσχετίστηκε με τη μάζα της πρώτης ύλης (ολόκληροι καρποί).

Η εξίσωση 4.5 χρησιμοποιήθηκε για να αναπαραστήσει το ποσοστό του ελαίου που ανακτήθηκε, χρησιμοποιώντας μια τεχνική εκχύλισης με νερό (A_{QP}) σε σύγκριση με την εκχύλιση με πετρελαϊκό αιθέρα.

$$A_{QP} = \left(\frac{\left(\frac{O_{AQ}}{M_{AQ}} \right) * 100}{S_P} \right) * 100 \quad (4.5)$$

Όπου:

A_{QP}: ποσοστό ελαίου που εκχυλίστηκε με την εκχύλιση με νερό, %

O_{AQ}: μάζα ελαίου που εκχυλίστηκε με την εκχύλιση με νερό, g

M_{AQ}: μάζα του ελαιοφόρου υλικού (αλεσμένοι σπόροι ή ολόκληροι αποψυγμένοι καρποί) πριν από την εκχύλιση με νερό, g

SP: ποσοστό ελαίου που εκχυλίστηκε με εκχύλιση με διαλύτη (χλωροφόρμιο/ αιθανόλη), %

4.3.5 Συσκευασία και αποθήκευση των εκχυλισμένων ελαίων

Όλα τα εκχυλισμένα έλαια περιέχονταν σε πλαστικά φιαλίδια δειγμάτων των 20 mL και τα φιαλίδια τυλίχτηκαν με αλουμινόχαρτο, όπως προτείνεται από τους Kiritsakis *et al.* (1984). Τα τυλιγμένα φιαλίδια στη συνέχεια συσκευάστηκαν μεμονωμένα σε πλαστικά σακουλάκια και αποθηκεύτηκαν στους -25°C μέχρι την ποιοτική ανάλυση, που διενεργήθηκε περίπου 2 με 4 μήνες αργότερα.

4.4 Μέθοδοι ανάλυσης ποιότητας ελαίου

Μια αναλυτική διαδικασία εκχύλισης ελαίου με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη πραγματοποιήθηκε, ακολουθώντας μια τροποποιημένη μέθοδο που αναπτύχθηκε από τους Folch *et al.* (1957), σε σπόρους και πολτό (με τους σπόρους αφαιρεμένους) ολόκληρων αποψυγμένων, μη επεξεργασμένων καρπών. Αυτή η διαδικασία εκχύλισης πραγματοποιήθηκε επίσης σε σπόρους, νιφάδες-πολτό και χυμούς, που ελήφθησαν από την πιλοτική διαδικασία.

Τα έλαια που ανακτήθηκαν με τη μέθοδο εκχύλισης ελαίου με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη χρησιμοποιήθηκαν ως ομάδα ελέγχου έναντι ελαίων που εκχυλίστηκαν από τις υπό αξιολόγηση τεχνολογίες και πιο συγκεκριμένα από την εκχύλιση με διαλύτη με χρήση πετρελαϊκού αιθέρας, την κοχλιωτή έκθλιψη, την SCFE-CO₂ και την εκχύλιση με νερό (Πίνακας 4.1).

Πίνακας 4.1. Σύνοψη των μεθόδων εκχύλισης ελαίου και των υλικών πετρελαίου με το $\sqrt{\text{ }}$ υποδηλώνει ανάκτηση ελαίου

Μέθοδος εκχύλισης	Εκχύλιση ελαίου (ποικιλίας Indian-Summer)				
	Μη επεξεργασμένοι καρποί		Καρποί επεξεργασμένοι με την πilotική διαδικασία		
	Σπόροι	Πολτός	Σπόροι	Χυμός	Νιφάδες- πολτός
Εκχύλιση με διαλύτη	Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη	✓	Μη εφαρμόσιμη	✓
SCFE-CO ₂	Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη	✓	Μη εφαρμόσιμη	✓
Κοχλιωτή έκθλιψη	Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη	✓	Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη
Εκχύλιση με νερό	Μη εφαρμόσιμη		Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη
Εκχύλιση με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη	✓	✓	✓	✓	✓

4.4.1 Απομόνωση των σπόρων

Οι σπόροι απομονώθηκαν από μη επεξεργασμένους καρπούς, τοποθετώντας περίπου 50 g ολόκληρων αποψυγμένων καρπών και 50 g (περίπου 400 mL) μεθανόλης σε έναν αναμικτήρα. Προστέθηκε μεθανόλη για να βοηθήσει τη διάλυση και την απομάκρυνση του χυμού από τους καρπούς. Ο αναμικτήρας λειτούργησε σύμφωνα με τη διαδικασία εργαστηριακού διαχωρισμού, που περιγράφηκε στην Υποενότητα 4.2.1.3.

Το αλεσμένο μείγμα στη συνέχεια στραγγίστηκε, για να απομακρυνθεί η περίσσεια του χυμού και της μεθανόλης. Οι σπόροι διαχωρίστηκαν με το χέρι από τον υπόλοιπο πολτό των καρπών, χρησιμοποιώντας λαβίδες. Ο πολτός προστέθηκε ξανά στο μείγμα χυμού και μεθανόλης, για να δώσει το κλάσμα πολτού καρπών χωρίς σπόρους.

4.4.2 Διαδικασία εκχύλισης ελαίου με μείγμα διαλυτών χλωροφόρμιου-μεθανόλης

Πριν από την εκχύλιση του ελαίου, όλοι οι σπόροι αλέστηκαν χρησιμοποιώντας μύλο καφέ (μοντέλο Kenmore, χωρητικότητα 1/3 του φλιτζανιού). Όλα τα δείγματα σπόρων αλέστηκαν για 1 min ακολουθώντας ένα πρόγραμμα 6 κύκλων, που περιελάμβανε 10 sec άλεσης ακολουθούμενα από 10 sec χωρίς άλεση, για να αποφευχθεί η θέρμανση του δείγματος. Δεν πραγματοποιήθηκαν προπαρασκευαστικά μέτρα στη σάρκα των ολόκληρων καρπών, τις νιφάδες πολτού και τα δείγματα χυμού πριν από την εκχύλιση του ελαίου.

Ένα μείγμα διαλυτών χλωροφόρμιου/μεθανόλης (1:1 κατ' όγκο) παρασκευαζόταν καθημερινά σε όγκο επαρκή για την εξαγωγή ελαίων από ένα σύνολο δειγμάτων (σπόροι, σάρκα ολόκληρων καρπών, νιφάδες-πολτός και χυμός). Πραγματοποιήθηκε διπλή εκχύλιση σε κάθε δείγμα, για να εξασφαλιστεί η εκχύλιση όλου του ελαίου. Όλες οι εκχυλίσσεις πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.

Διαχωριστικές χοάνες (των 500 mL) εφοδιασμένες με χοάνη διήθησης, χρησιμοποιώντας διηθητικό χαρτί Whatman #4, παρασκευάστηκαν, για να πραγματοποιηθούν οι εκχυλίσσεις του ελαίου. Περίπου 10 g δείγματος (σπόροι, σάρκα ολόκληρων καρπών, νιφάδες-πολτός και χυμός) συνδυάστηκαν με 50 mL χλωροφόρμιο και 50 mL μεθανόλης και ομογενοποιήθηκαν (με ομογενοποιητή τύπου Heidolph Diax Homogenizer, μοντέλου 900, τάσης 115 V, ισχύος 905 W, συχνότητας 60 Hz, 10F Probe, 8000-24.000 RPM) για 2 min στη μέγιστη ταχύτητα (ταχύτητα 6 ίση με 24.000 RPM).

Το ομογενοποιημένο μείγμα προστέθηκε στη χοάνη διήθησης, που εισήχθη στην κορυφή των διαχωριστικών χοανών. Το δοχείο, που περιείχε το ομογενοποιημένο μείγμα, ξεπλύθηκε με 50 mL χλωροφόρμιου και προστέθηκε στη χοάνη διήθησης, για να ξεπλυθεί το διηθητικό χαρτί. Μετά τη διήθηση (όταν τα φίλτρα ήταν στεγνά ή όταν δεν παρατηρήθηκε πλέον στάλαξη από το φίλτρο), τα δείγματα αφαιρέθηκαν από τα διηθητικά χαρτιά.

Στη συνέχεια προστέθηκε απεσταγμένο νερό (50 mL) σε κάθε διαχωριστική χοάνη και εφαρμόστηκε πώμα, για να επιτραπεί η ήπια ανάμειξη (αναποδογυρίζοντας επανειλημμένα για 2 έως 3 κύκλους). Αποφεύχθηκε η έντονη ανάμειξη, για να αποτραπεί ο σχηματισμός γαλακτώματος. Το υγρό μέσα στις διαχωριστικές χοάνες αφέθηκε όλη τη νύχτα (15 ώρες) για να κλασματοποιηθεί.

Το υπόλοιπο στερεό υπόλειμμα, που συλλέχθηκε από τα διηθητικά χαρτιά, αναδιαλύθηκε σε ένα μείγμα φρέσκου διαλύτη χλωροφόρμιου/μεθανόλης (1:1 κατ' όγκο, 100 mL), ομογενοποιήθηκε (2 min σε μέγιστη ταχύτητα), διηθήθηκε ξανά και αφέθηκε να κλασματοποιηθεί όλη τη νύχτα στις διαχωριστικές χοάνες. Αυτό το βήμα πραγματοποιήθηκε για την ολοκλήρωση της διπλής εκχύλισης, εξασφαλίζοντας μια εξαντλητική εκχύλιση ελαίου.

Η κλασματοποίηση παρατηρήθηκε όταν το διήθημα, που κατακάθισε στον πυθμένα των διαχωριστικών χοανών, ήταν διαφανές. Τα διηθήματα μεταφέρθηκαν σε ζυγισμένη, στρογγυλή φιάλη εξάτμισης. Η εξάτμιση του διαλύτη μέχρι ξηρού (5 min έως 10 min στους 55°C) διεξήχθη χρησιμοποιώντας έναν περιστροφικό εξατμιστήρα κενού, μια μέθοδο για την ανάκτηση του διαλύτη που περιγράφηκε στην Υποενότητα 4.3.1. Αργότερα προστέθηκε ισοπροπανόλη (5 mL), για να βοηθήσει στην απομάκρυνση του νερού, που υπήρχε στα εκχυλισμένα έλαια. Και πάλι, η ισοπροπανόλη εξατμίστηκε χρησιμοποιώντας έναν περιστροφικό εξατμιστήρα κενού.

Οι μάζες ελαίου καταγράφηκαν και τα έλαια συλλέχθηκαν για ανάλυση. Προστέθηκε εξάνιο σε τρεις δόσεις (2 mL, 2 mL και 1 mL) επιτρέποντας την πλήρη μεταφορά όλου του ελαίου από τις στρογγυλές φιάλες εξάτμισης σε γυάλινα δοχεία δείγματος των 10 mL. Όλα τα δείγματα λαδιού αποθηκεύτηκαν σε εξάνιο στους -15°C μέχρι να αναλυθούν περίπου 2 εβδομάδες αργότερα.

4.4.3 Διαδικασίες ανάλυσης θρεπτικών χαρακτηριστικών

4.4.3.1 Ανάλυση σύνθεσης λιπαρών οξέων

Η σύνθεση λιπαρών οξέων προσδιορίστηκε, ακολουθώντας μια μέθοδο τροποποιημένη από τους Yang and Kallio (2001). Όλα τα έλαια εστεροποιήθηκαν με την ακόλουθη μέθοδο. Περίπου 50 mg από κάθε έλαιο ζυγίστηκαν (με ακρίβεια 0,0001 g) και τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες 20 mL με βιδωτό το επάνω μέρος. Τα δείγματα ελαίου, που αποθηκεύτηκαν σε διαλύτη, ζυγίστηκαν μετά την εξάτμιση του διαλύτη, χρησιμοποιώντας άζωτο. Ένα εσωτερικό πρότυπο 1 mg επταδεκενοϊκού οξέος (C17:1) προστέθηκε σε 1 mL διαλύματος ισοοκτανίου. Το μίγμα ισοοκτανίου/εσωτερικού προτύπου, προστέθηκε με μια ποσότητα 1 mL σε κάθε δείγμα

ελαίου και ακολουθήθηκε μια ανάμειξη, για να ληφθεί ένα μονοφασικό σύστημα. Στο μίγμα προστέθηκαν 12 mL, 2% θεικού οξέος σε μεθανόλη.

Τα δείγματα αναμίχθηκαν καλά σε αναδευτήρα στροβιλισμού (τύπου Vortex Maxi Mix 1, μοντέλου M16700, τάσης 120 V, συχνότητας 60 Hz, έντασης ρεύματος 0,5 A, της εταιρείας Barnstead/Thermolyne) και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε φούρνο για 1 ώρα στους 65°C. Τα δείγματα στροβιλίζονταν κάθε 5 min για τα πρώτα 20 min θέρμανσης. Η ανάμειξη σταμάτησε όταν επιτεύχθηκε μονοφασικό σύστημα, ενώ η θέρμανση συνεχίστηκε για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα.

Τα δείγματα αφέθηκαν να κρυώσουν και στη συνέχεια προστέθηκαν στους δοκιμαστικούς σωλήνες 6 mL ισοοκτανίου και 6 mL αποσταγμένου νερού. Τα δείγματα αναμίχθηκαν, γυρίζοντας τους δοκιμαστικούς σωλήνες ανάποδα. Η τελική καθίζηση του μίγματος ήταν απαραίτητη για να παραχθεί ένα διαυγές κλάσμα ανώτερου στρώματος (εστεροποιημένο δείγμα). Περίπου 1 mL εστεροποιημένου δείγματος μεταφέρθηκε το καθένα σε φιαλίδια ξηρής χρωματογραφίας.

Οι εστέρες λιπαρών οξέων αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας ένα σύστημα αέριας χρωματογραφίας Hewlett Packard (μοντέλο 5890) εξοπλισμένο με προγραμματισμένο εγχυτήρα με ή χωρίς διαχωρισμό και ανιχνευτή ιονισμού φλόγας. Μια τριχοειδής στήλη τύπου Silica GCDB-23 (μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0,25mm, διαμέτρου των σωματιδίων συσκευασίας (d_f) 0,25μm, της εταιρείας J&W Scientific) χρησιμοποιήθηκε για ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας. Η γραμμική ταχύτητα του φέροντος αερίου, δηλαδή του υδρογόνου, ήταν 0,5 m/sec (αναλογία βαλβίδας διαχωρισμού ίση με 1:80).

Το πρόγραμμα θερμοκρασίας διατηρήθηκε στους 155°C για 2 min, αυξήθηκε με έναν ρυθμό 2°C/min στους 215°C και διατηρήθηκε για 1 min. Οι θερμοκρασίες του εγχυτήρα και του ανιχνευτή λειτουργούσαν στους 250°C. Οι εστέρες λιπαρών οξέων ταυτοποιήθηκαν με σύγκριση με ένα τυπικό μείγμα γνωστής σύνθεσης και η σύνθεση λιπαρού οξέος εκφράστηκε ως ποσοστό μάζας (% κατά βάρος σε g/g) των συνολικών λιπαρών οξέων (μάζα συνολικών λιπαρών οξέων, που περιλαμβάνει μια συνολική μάζα ελαίου).

4.4.3.2 Ανάλυση τοκοφερόλης και τοκοτριενόλης

Οι τοκοφερόλες και οι τοκοτριενόλες αναλύθηκαν ακολουθώντας μια μέθοδο προσαρμοσμένη από τους Kallio *et al.* (2002 β). Έλαια (100 mg) διαλύθηκαν σε 5 mL εξανίου. Οι τοκοφερόλες και οι τοκοτριενόλες αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης κανονικής φάσης (normal-phase High Performance Liquid Chromatography (HPLC)) (τύπου Shimadzu 10AD με αυτόματο έγχυση, μοντέλου Shimadzu SIL-10A και ανιχνευτή φθορισμού RF-10AXL, της εταιρείας Shimadzu Corporation). Τα μήκη κύματος διέγερσης και εκπομπής ήταν 290 και 335 nm αντίστοιχα. Στο σύστημα HPLC χρησιμοποιήθηκε μια πρότυπη στήλη πυριτίου 5 μ m (μήκους 250 mm, εσωτερικής διαμέτρου 3,20 mm, διαμέτρου των σωματιδίων συσκευασίας (d_f) 5 μ m, της εταιρείας Phenomenex). Ο όγκος έγχυσης του δείγματος ήταν 10 μ L και η ροή του φέροντος υγρού ήταν 0,8 mL/min μεθυλο-τετρα-βουτυλ-αιθέρα σε εξάνιο.

Η αναγνώριση μεμονωμένων κορυφών συσχετίστηκε με μια εξωτερική βαθμονόμηση, που διεξήχθη χρησιμοποιώντας α -, β -, γ - και δ -τοκοφερόλη και α -, β -, γ - και δ -τοκοτριενόλη. Οι τοκοφερόλες και οι τοκοτριενόλες εκφράστηκαν ως ποσοστό των συνολικών τοκοφερολών και τοκοτριενολών, που αναλύθηκαν σε ένα φιαλίδιο αέριας χρωματογραφίας, που περιείχε έλαιο και εξάνιο και εκφράστηκαν επίσης σε mg/100 g ελαίου.

4.4.3.3 Προσδιορισμός ολικών καροτενοειδών

Τα ολικά καροτενοειδή προσδιορίστηκαν ακολουθώντας μια μέθοδο τροποποιημένη από τους Gao *et al.* (2000). Έλαιο σε ποσότητα 0,1 g/10 mL εξανίου μεταφέρθηκε σε κυψελίδες και τα συνολικά καροτενοειδή μετρήθηκαν στα 460 nm, χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο (τύπου Spectronic, μοντέλου 3000ARRAY, της εταιρείας Milton Roy). Το β -καροτένιο (τύπος II: συνθετικό) χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο και τα συνολικά καροτενοειδή εκφράστηκαν σε mg/100 g ελαίου.

4.4.3.4 Ταυτοποίηση στερολών

Οι στερόλες αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία ακολουθώντας μια μέθοδο προσαρμοσμένη από τους Yang *et al.* (2001). Η σαπωνοποίηση των ελαίων διεξήχθη πριν από την ανάλυση στερόλης, ακολουθώντας την περιγραφόμενη μέθοδο. Έλαια (100 mg) ζυγίστηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες 10 mL με βιδωτό το επάνω μέρος και προστέθηκαν 100 μ L εσωτερικού προτύπου. Ένα μείγμα 2 mg 5- α -χολεστανίου σε 1 mL μεθυλο-τετρα-βουτυλ-αιθέρα προετοιμάστηκε και προστέθηκε στους δοκιμαστικούς σωλήνες. Τέλος, 2 mL 1.0 N-μεθανολικού διαλύματος υδροξειδίου του καλίου προστέθηκαν στους δοκιμαστικούς σωλήνες. Στη συνέχεια οι δοκιμαστικοί σωλήνες καλύφθηκαν με βιδωτά καπάκια και στροβιλίστηκαν, για να επιτευχθεί ένα μονοφασικό διάλυμα. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες στη συνέχεια αποθηκεύτηκαν σε σκοτεινό δωμάτιο για 18 ώρες.

Κατόπιν τα δείγματα απομακρύνθηκαν και προστέθηκε απιονισμένο νερό και εξάνιο σε ποσότητες 2 mL και 5 mL αντίστοιχα. Οι δοκιμαστικοί σωλήνες καλύφθηκαν και στροβιλίστηκαν για 10 sec και τα περιεχόμενα αφέθηκαν να διαχωριστούν σε ένα σύστημα δύο φάσεων. Τα ανώτερα στρώματα (εξάνιο) αφαιρέθηκαν, χρησιμοποιώντας ένα σιφόνιο Pasteur και αδειάστηκαν σε χωριστούς δοκιμαστικούς σωλήνες 3 mL με βιδωτό το επάνω μέρος. Εξάνιο (2 mL) προστέθηκε στα υπόλοιπα στρώματα του πυθμένα στους αρχικούς δοκιμαστικούς σωλήνες με το βιδωτό επάνω μέρος. Αυτά τα δείγματα στροβιλίστηκαν ξανά για 10 sec και αφέθηκαν να παραμείνουν, για να επιτευχθεί ένα σύστημα δύο φάσεων, ολοκληρώνοντας έτσι μια διπλή εκχύλιση.

Το επάνω στρώμα αφαιρέθηκε και πάλι και αδειάστηκε στους δοκιμαστικούς σωλήνες των 3 mL με το βιδωτό επάνω μέρος. Σε κάθε έναν από τους δοκιμαστικούς σωλήνες προστέθηκε άνυδρο θειικό νάτριο σε σκόνη (0,5 g), για να απομακρυνθεί τυχόν νερό που υπήρχε. Το άνυδρο θειικό νάτριο αφέθηκε να κατακαθίσει (10 min) και το υγρό απομακρύνθηκε από κάθε έναν από τους δοκιμαστικούς σωλήνες και μεταφέρθηκε σε φιαλίδια των 4 mL. Η εξάτμιση μέχρι ξηρού πραγματοποιήθηκε στα περιεχόμενα του φιαλιδίου υπό άζωτο. Ισοοκτάνιο (1 mL) προστέθηκε στα φιαλίδια, στροβιλίστηκε και μεταφέρθηκε σε φιαλίδια αέριας χρωματογραφίας.

Οι στερόλες αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας έναν αέριο χρωματογράφο τύπου Shimadzu GC-17A (της εταιρείας Shimadzu Corporation) με τριχοειδή στήλη DB-5 (μήκους 30 m, εσωτερικής διαμέτρου 0,25 mm, διαμέτρου των σωματιδίων συσκευασίας (d_f) 0,25 μ m, της εταιρείας Restek). Η θερμοκρασία της στήλης

διατηρήθηκε στους 60°C για 1 min, αυξήθηκε με έναν ρυθμό 40°C/min στους 240°C, διατηρήθηκε για 1 min και τελικά αυξήθηκε με έναν ρυθμό 2°C/min στους 300°C. που διατηρήθηκαν για 2 min. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε υδρογόνο (2,2 mL/min). Οι θερμοκρασίες του εγχυτήρα και του ανιχνευτή ήταν 275°C και 320°C αντίστοιχα. Οι στερόλες αναγνωρίστηκαν με μια εξωτερική βαθμονόμηση που διεξήχθη χρησιμοποιώντας καμπεστερόλη, σιτοστερόλη, στιγμαστερόλη, χοληστερόλη και 5α-χολεστάνιο.

Οι στερόλες εκφράστηκαν ως ποσοστό της μάζας των συνολικών στερολών, που ταυτοποιήθηκαν σε ένα φιαλίδιο υγρής χρωματογραφίας, που περιείχε έλαιο και εξάνιο και εκφράστηκαν επίσης σε mg/100 g ελαίου.

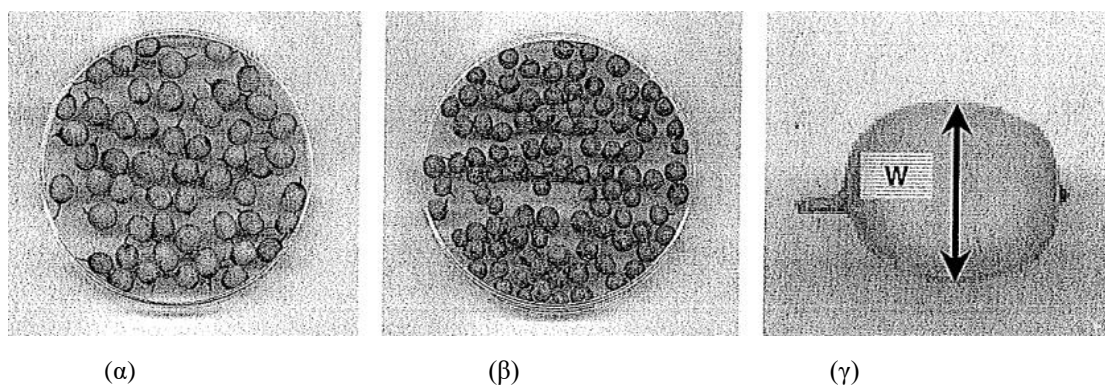
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Το ιπποφαές ως πειραματικό υλικό

Το ιπποφαές επιλέχθηκε ως το πειραματικό υλικό για τις δοκιμές εκχύλισης ελαίου, καθώς υπήρξε σημαντικό διεθνές ενδιαφέρον για τη χρήση των ελαίων του (σπόροι και πολτός) σε λειτουργικά τρόφιμα και θρεπτικά προϊόντα (Storey, 2000). Ενώ η πλειονότητα των δέντρων ιπποφαούς στον Καναδά είναι του υποείδους *sinensis*, την εποχή της έρευνας, τα δέντρα δεν ήταν ώριμα και επομένως είχαν χαμηλή παραγωγή καρπών, ανεπαρκή για να καλύψει τις ανάγκες της έρευνας. Έτσι, καρποί από την ποικιλία *Indian-Summer* επιλέχθηκαν λόγω της οικονομικής τους διαθεσιμότητας στην αρχή της έρευνας (φθινόπωρο 2001). Οι καρποί του υποείδους *sinensis* άρχισαν να διατίθενται το δεύτερο έτος της έρευνας (φθινόπωρο του 2002). Ωστόσο, ήταν απαραίτητο να συνεχιστεί η χρήση των ίδιων υλικών, για να διασφαλιστεί η ομοιομορφία μεταξύ των πειραματικών δοκιμών.

Καρποί της ποικιλίας *Indian-Summer* (από τη συγκομιδή του 2001) μετρήθηκαν, χρησιμοποιώντας ψηφιακό παχύμετρο, για να ποσοτικοποιηθεί το μέγεθός τους. Οπτικά, οι καρποί της ποικιλίας *Indian-Summer* έτειναν να είναι οβάλ ή επιμήκεις και μεγαλύτεροι σε σύγκριση με τους καρπούς του υποείδους *sinensis*, που είναι πιο στρογγυλοί και μικρότεροι σε συνολικό μέγεθος. Το μήκος του μικρού άξονα ή του πλάτους των καρπών (W) της ποικιλίας *Indian-Summer* του και του υποείδους *sinensis* μετρήθηκαν (Σχήμα 5.1) για ένα τυχαίο δείγμα 100 καρπών από κάθε ποικιλία και ένα μέσο πλάτος καρπών προσδιορίστηκε (7,4 mm για τους καρπούς της ποικιλίας *Indian-Summer* και 7,1 mm για τους καρπούς του υποείδους *sinensis*).

Ενώ η διαφορά στο πλάτος μεταξύ των δύο ήταν μικρή (0,3 mm), οι καρποί του υποείδους *sinensis* ήταν αισθητά μικρότεροι σε μέγεθος λόγω της στρογγυλότητάς τους. Η μάζα 100 καρπών υπολογίστηκε κατά προσέγγιση και για το υποείδος *sinensis* ήταν 10 g/100 καρπούς, ενώ για την ποικιλία *Indian-Summer* ήταν 20 g/100 καρπούς. Έτσι βρέθηκαν εντός της περιοχής μεγέθους καρπών (4 έως 60 g/100 καρπούς), που υποδεικνύεται από τους Li and Schroeder (1999). Οι καρποί της ποικιλίας *Indian-Summer* φαινόταν να έχουν κίτρινο/πορτοκαλί χρώμα, ενώ το πορτοκαλί χρώμα των καρπών του υποείδους *sinensis* ήταν πιο έντονο.



Σχήμα 5.1. α) Δείγμα (περίπου 10 g) των καρπών της ποικιλίας Indian-Summer, β) δείγμα (περίπου 10 g) των καρπών του υποείδους *sinensis* και γ) μετρούμενο πλάτος (W) των καρπών της ποικιλίας Indian-Summer

5.2 Επεξεργασία καρπών

5.2.1 Εργαστηριακή επεξεργασία καρπών ιπποφαούς

Οι καρποί του ιπποφαούς υποβλήθηκαν σε επεξεργασία για τη δημιουργία σπόρων και νιφάδων-πολτού για δοκιμές εκχύλισης ελαίου. Ένα σύστημα επεξεργασίας, βασισμένο στην υπάρχουσα βιβλιογραφία, αξιολογήθηκε και δοκιμάστηκε, χρησιμοποιώντας εξοπλισμό εργαστηριακής κλίμακας. Η εργαστηριακή επεξεργασία περιελάμβανε μια μέθοδο εκχύλισης χυμού με τη χρήση μιας μηχανής δοκιμών γενικής χρήσης ATS (ATS universal testing Machine), εξοπλισμένης με α) ένα τροποποιημένο πιεστήριο παύσης (cease press), β) αφυδάτωση με φούρνο εργαστηριακής κλίμακας, γ) διαχωρισμό, χρησιμοποιώντας έναν συνδυασμό άλεσης, κοσκίνισης και δ) λαβίδα για τον διαχωρισμό και την ανάκτηση σπόρων και νιφάδων-πολτού.

Η εκχύλιση χυμού χρησιμοποιώντας το τροποποιημένο πιεστήριο παύσης ήταν αποτελεσματική στην ανάκτηση χυμού από ολόκληρους αποψυγμένους καρπούς. Πραγματοποιήθηκαν περισσότερες από 1 δοκιμές προκαταρκτικής εκχύλισης χυμού σε παρτίδες 400 g καρπών, που είχαν ως αποτέλεσμα περίπου ένα 65% έως 70% της συνολικής μάζας (ή περίπου 500 mL) αφιλτράριστου χυμού, που περιείχε κάποια στερεά υπολείμματα με τη μορφή πολτού. Η ακριβής μάζα πολτού στον αφιλτράριστο χυμό δεν προσδιορίστηκε ποσοτικά. Δεν διενεργήθηκε αρχική διάλυση των καρπών για τις προκαταρκτικές εργαστηριακές δοκιμές ανάκτησης χυμού.

Ο χυμός, που εκχυλίστηκε, ήταν ιριδίζον/αδιαφανής και έντονου πορτοκαλί χρώματος, όπως περιγράφεται δηλαδή και από τους Beveridge *et al.* (2002). Παρόμοια αποτελέσματα ανάκτησης χυμού ελήφθησαν από τους Tang *et al.* (2001) για τα υποείδη *sinensis*, *rhampnoides* και άλλα υβρίδια ιπποφαούς, χρησιμοποιώντας παρτίδες 920 g και παράγοντας περίπου 600 mL φιλτραρισμένου χυμού.

Οι Beveridge *et al.* (1999; 2002) έδειξαν αποδόσεις χυμού 55% (κατά βάρος), αν και αποδόσεις έως και 68% (κατά βάρος) προέκυψαν για την ποικιλία Indian-Summer. Οι εμπορικές διεργασίες των καρπών του ιπποφαούς περιλαμβάνουν μεθόδους για τη σύνθλιψη ολόκληρων καρπών, χρησιμοποιώντας αλεστικές μηχανές φρούτων πριν από την ανάκτηση του χυμού (Beveridge *et al.* 1999).

Ωστόσο, η σύνθλιψη δεν πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακό επίπεδο, για να απλοποιηθεί και πάλι η επεξεργασία και για να αποκτηθεί μια συνολική προοπτική για την απόδοση του πιθανού εξοπλισμού επεξεργασίας. Οι Beveridge *et al.* (2002) έχουν αναφέρει ότι ένας συνδυασμός ενζυμικής προεπεξεργασίας και διάλυσης των καρπών μπορεί να αυξήσει την εκχύλιση χυμού έως και ένα 80% (κατά βάρος). Ωστόσο, η προεπεξεργασία με ένζυμα ήταν εκτός του πεδίου της έρευνας αυτής.

Η πίτα πολτού (πολτός που περιέχει σπόρους μετά την εκχύλιση του χυμού) ανακτήθηκε χειροκίνητα από το πιεστήριο παύσης και ξηράθηκε στους 50°C για 24 ώρες. Οι παράμετροι ξήρανσης καθορίστηκαν μετά από περισσότερες από 15 δοκιμές ξήρανσης. Μετά τον διαχωρισμό, χρησιμοποιώντας έναν τροποποιημένο αναμικτήρα (χρησιμοποιείται για την άλεση) σε συνδυασμό με την κοσκίνιση, η περιεκτικότητα υγρασίας σε ξηρούς σπόρους και νιφάδες-πολτού προσδιορίστηκε σε περίπου 10% και 8% (σε υγρή βάση) αντίστοιχα. Αυτά τα περιεχόμενα υγρασίας εμπίπτουν σε ένα αποδεκτό εύρος (3% έως 13% σε υγρή βάση) για δοκιμές εκχύλισης ελαίου και επομένως θεωρήθηκε ότι ήταν αποδεκτά για σπόρους και νιφάδες-πολτό ιπποφαούς.

Σημειώνεται ότι χρησιμοποιήθηκε μια χαμηλή θερμοκρασία ξήρανσης (50°C), για να αποφευχθεί η αποικοδόμηση των θερμοασταθών συστατικών στα έλαια των καρπών. Θα πρέπει να διεξαχθούν πρόσθετες μελέτες για τον προσδιορισμό των βέλτιστων θερμοκρασιών ξήρανσης και των χρόνων ξήρανσης για να διασφαλιστεί η βέλτιστη ποιότητα προϊόντος αφυδατωμένων σπόρων και νιφάδων-πολτού και το εύρος περιεκτικότητας σε υγρασία, που απαιτείται για τη βέλτιστη ανάκτηση ελαίου.

Η εργαστηριακή διαδικασία επεξεργασίας αποδείχθηκε αποτελεσματική για τη συλλογή σπόρων και νιφάδων-πολτού. Ωστόσο, οι ποσότητες δεν ήταν επαρκείς για

την παραγωγή των υλικών, που απαιτούνται για πειράματα εκχύλισης ελαίου. Οι απώλειες εργαστηριακής επεξεργασίας με τη μορφή διαρροής υλικών και απορριμμάτων υλικών θεωρήθηκαν αμελητέες λόγω της επεξεργασίας μικρών, διαχειρίσιμων παρτίδων.

Ωστόσο, οι σειρές μικρών μεγεθών παρτίδων (<500 g/παρτίδα) και ο χειροκίνητος διαχωρισμός, αποδείχθηκαν εξαιρετικά κουραστικές με αποτέλεσμα μικρές αποδόσεις παραγωγής. Οι χειροκίνητες μέθοδοι εκχύλισης σπόρων από ολόκληρους καρπούς διερευνήθηκαν από τους Berezhnaya *et al.* (1989). Παρόλα αυτά, οι μέθοδοι, που προτάθηκαν, ήταν κατάλληλες για την επεξεργασία και την παραγωγή μικρών ποσοτήτων υλικών (30 g/παρτίδα), όπως απαιτείται από εργαστηριακές και αναλυτικές διαδικασίες δοκιμών, όπως η παροχή υλικού για τον προσδιορισμό της σύστασης λιπαρών οξέων και της περιεκτικότητας σε λιπίδια.

5.2.2 Πιλοτική διαδικασία: αποτελέσματα εργαστηρίου

Αναπτύχθηκε μια πιλοτική διαδικασία με βάση τον έλεγχο του αξιολογημένου εξοπλισμού του εργαστηρίου. Παρήχθησαν επαρκείς ποσότητες υλικού (σπόροι και νιφάδες-πολτός) για δοκιμές εκχύλισης ελαίου, μια μέθοδος που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για μικρές παραγωγικές σειρές σε επίπεδο εξοχικής κατοικίας. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, οι καρποί συχνά πλένονται πριν από την επεξεργασία. Σε αυτήν την έρευνα, το βήμα της πλύσης παραλείφθηκε, για να απλοποιηθεί η διαδικασία επεξεργασίας και να διατηρηθεί ο καλύτερος έλεγχος της ισορροπίας μάζας του υλικού κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας.

Η ικανότητα εκχύλισης χυμού αυξήθηκε σημαντικά από 0,5 kg/παρτίδα σε εργαστηριακό επίπεδο σε 7 kg/παρτίδα σε επίπεδο πιλοτικής διαδικασίας με αποτέλεσμα την επεξεργασία περίπου 50 kg/h αποψυγμένων καρπών. Η διάλυση των καρπών έγινε σε πιλοτικό επίπεδο επεξεργασίας, για να συμμορφωθεί με τη σύμβαση της βιομηχανίας, βελτιώνοντας την ανάκτηση του χυμού.

Σε κάθε παρτίδα πιλοτικής επεξεργασίας χρησιμοποιήθηκαν περίπου 100 kg κατεψυγμένων καρπών. Πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές παρτίδων για τη δημιουργία επαρκούς πειραματικού υλικού. Διεξήχθη ένα ισοζύγιο μάζας για τον προσδιορισμό της ροής υλικού μέσω της πιλοτικής διαδικασίας και καταγράφηκε ως ποσοστό μάζας (% κατά βάρος) του συνολικού αρχικού υλικού (αποψυγμένοι καρποί).

Με το πιεστήριο φρούτων ανακτήθηκε ένα 81,6% (τυπική απόκλιση (S.D.) = 2,37%) χυμού (που περιέχει αιωρούμενα στερεά και έλαιο πολτού) και ένα 15,4% (S.D. = 0,9%) πίτας έκθλιψης (υγρή πίτα μετά την έκθλιψη χυμού) με μια απώλεια επεξεργασίας της τάξης του 1,9% (S.D. = 1,4%).

Οι απώλειες επεξεργασίας ποσοτικοποιήθηκαν ως μη ανακτήσιμο υλικό στο πιεστήριο φρούτων και τυχαία διαρροή υλικού. Η πίτα έκθλιψης στη συνέχεια ξηράθηκε, ανακτώντας ένα 7,4% (S.D. = 0,5%) νερού και αποδίδοντας ένα 8,0% (S.D. = 0,4%) ξηρής πίτας έκθλιψης. Ο μηχανικός διαχωρισμός της αποξηραμένης πίτας έκθλιψης έδωσε ένα 5,1% (S.D. = 0,1%) σπόρων, ένα 2,6% (S.D. = 0,1%) νιφάδων-πολτού με μια απώλεια επεξεργασίας τη τάξης του 0,3% (S.D. = 0,1%). Εκ των υστέρων 100 kg κατεψυγμένων καρπών απέδωσαν περίπου 5 kg σπόρων και 3 kg νιφάδων-πολτού.

Η πλειονότητα της μάζας, που αφαιρέθηκε, ήταν υπό τη μορφή υγρασίας κατά τη διάρκεια των εργασιών εκχύλισης χυμού και ξήρανσης. Οι Yang and Kallio (2001) ανέφεραν ότι τα ποσοστά των μαζών σπόρων σε κατεψυγμένους καρπούς του υποείδους *sinensis* και του υποείδους *rhmnoides* είναι 6,1% και 5,9% αντίστοιχα σε σύγκριση με ένα 5,1% που σχετίστηκε με την ποικιλία Indian-Summer και της χρησιμοποιούμενης πιλοτικής διαδικασίας.

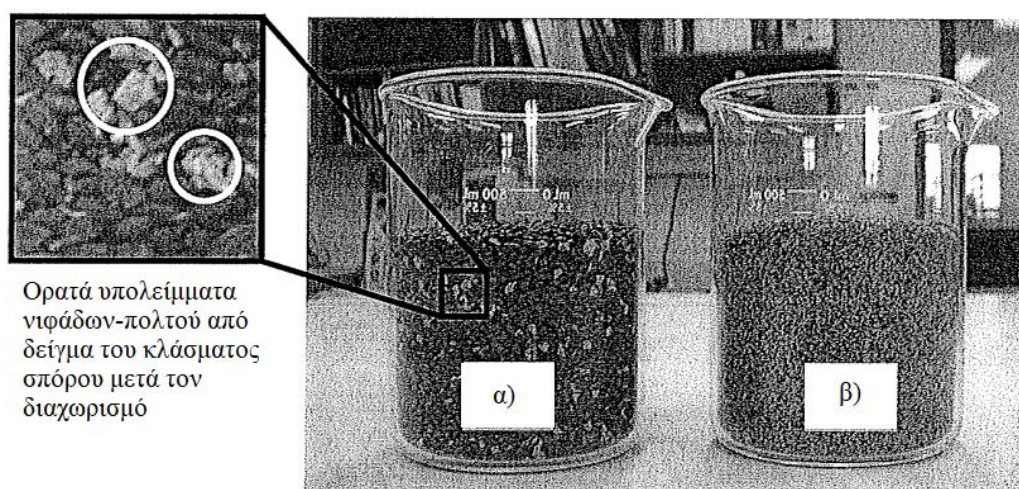
Ο Storey (2000) έχει αναφέρει ένα γενικό ισοζύγιο μάζας που δείχνει ότι το ποσοστό μάζας των σπόρων είναι 4,2%. Ωστόσο, οι τιμές που αναφέρθηκαν για τον υγρό πολτό (69,0%) και τον χυμό (26,8%) δεν συμφωνούσαν με τις τιμές, που ελήφθησαν από την πιλοτική διαδικασία. Αυτό θα μπορούσε να είναι αποτέλεσμα των τεχνικών επεξεργασίας, που χρησιμοποιήθηκαν, αν και δεν αναφέρθηκαν στην έκθεση του Storey. Οι Quirin and Gerard (1995) ανέφεραν επίσης μείωση κατά 50% (κατά βάρος) στη μάζα της πίτας έκθλιψης μετά την ξήρανση. Η αναλογία αποξηραμένων σπόρων προς νιφάδες-πολτού ήταν 1,3 σε σύγκριση με μια αναλογία ίση 2,0 για την πιλοτική διαδικασία (Quirin and Gerard 1995).

Οι απώλειες επεξεργασίας ποσοτικοποιήθηκαν ως μη ανακτήσιμο υλικό μετά από μηχανικό διαχωρισμό και τυχαία διαρροή υλικού. Οι απώλειες αναφέρθηκαν επίσης ως «αδιαχώριστα κλάσματα», όπως νιφάδες-πολτός που περιείχε υπολείμματα (εκτός σπόρων και υλικών πολτού) καθώς και μείγμα σπόρων και πολτού, που δεν μπορούσε να διαχωριστεί με τη μηχανική διαδικασία. Αυτές οι απώλειες ήταν μικρές και επομένως έχουν αναφερθεί σωρευτικά στην απώλεια του 0,3%, που σχετίζεται με τον μηχανικό διαχωρισμό. Η περιεκτικότητα σε υγρασία των σπόρων και των νιφάδων-

πολλού μετά την πιλοτική επεξεργασία αξιολογήθηκε ξανά και βρέθηκε ότι είναι περίπου 10% και 8% (κατά βάρος) αντίστοιχα, παρόμοια δηλαδή με τις τιμές περιεκτικότητας σε υγρασία, που καθορίστηκαν μετά την εργαστηριακή επεξεργασία.

Οι διαχωρισμένοι σπόροι περιείχαν ένα ορατό μέρος νιφάδων-πολλού, αν και αναφέρθηκε ότι αποτελεί λιγότερο από ένα 0,5% της συνολικής μάζας του διαχωρισμένου κλάσματος σπόρων. Οι σπόροι αποτελούν λιγότερο από ένα 1,5% της συνολικής μάζας του κλάσματος νιφάδων-πολλού. Οι διαχωρισμένοι σπόροι εξευγενίστηκαν περαιτέρω για την απομάκρυνση των υπολειμμάτων νιφάδων-πολλού, χρησιμοποιώντας πεπιεσμένο αέρα. Αυτό έγινε για να διασφαλιστεί ότι δεν ανακτήθηκε έλαιο νιφάδων-πολλού κατά τη διάρκεια των δοκιμών εκχύλισης ελαίου.

Ωστόσο, οι Manninen *et al.* (1997) έχουν αναφέρει τη χρήση διαχωρισμένων κλασμάτων σπόρων και πολλού, που εξακολουθούν να περιέχουν ασήμαντες ποσότητες συστατικών πολλού και σπόρων, αντίστοιχα ως πρώτη ύλη για δοκιμές στην SCFE-CO₂. Η αφαίρεση των σπόρων από το κλάσμα νιφάδων-πολλού δεν ήταν απαραίτητη, αφού όλες οι δοκιμές εκχύλισης πολλού-ελαίου διεξήχθησαν στις νιφάδες-πολτό που ελήφθη απευθείας από την πιλοτική διαδικασία χωρίς περαιτέρω άλεση. Οι Quirin and Gerard (1995) έχουν υποδείξει ότι κανένα έλαιο δεν μπορεί να εκχυλιστεί από τους σπόρους εάν δεν αυτοί δεν έχουν αλεσθεί. Έτσι, θεωρήθηκε ότι σε όλες τις δοκιμές εκχύλισης και πιο συγκεκριμένα στην εκχύλιση με διαλύτη και στην SCFE-CO₂ δεν θα εκχυλιζόταν κανένα έλαιο από σπόρους και δεν θα αναμιγνύονταν με το έλαιο, που λαμβάνεται από νιφάδες-πολτό.



Σχήμα 5.2. Τελικά δείγματα που λαμβάνονται από την πιλοτική διαδικασία (α) σπόροι και β) νιφάδες-πολτός)

5.2.3 Περιεκτικότητα σε υγρασία των επεξεργασμένων υλικών

Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε υγρασία, που προσδιορίστηκε εις τριπλούν στα υλικά καθόλη τη διάρκεια της πιλοτικής διαδικασίας και πιο συγκεκριμένα στους ολόκληρους αποψυγμένους καρπούς, την πίτα έκθλιψης (υγρό υλικό που συλλέχθηκε μετά την αφαίρεση του χυμού) και την αποξηραμένη πίτα έκθλιψης (υλικό που συλλέχθηκε μετά από ξήρανση στους 50°C για 24 ώρες).

Πίνακας 5.1. Περιεκτικότητα υγρασίας (% υγρή βάση) επιλεγμένων υλικών κατά την πιλοτική επεξεργασία καρπών ιπποφαούς

Παρτίδα (ημερομηνία)	Υλικό	Περιεκτικότητα υγρασίας (% υγρή βάση)	S.D. (% υγρή βάση))
1^η (Φεβρουάριος 2003)			
	Αποψυγμένοι καρποί	81,8	1,8
	Πίτα έκθλιψης	52,2	0,7
	Αποξηραμένη πίτα έκθλιψης	7,8	0,02
	Σπόροι	9,2	0,1
	Νιφάδες-πολτός	6,2	0,1
2^η (Μάιος 2003)			
	Αποψυγμένοι καρποί	82,2	0,3
	Πίτα έκθλιψης	51,9	1,1
	Αποξηραμένη πίτα έκθλιψης	8,2	0,1
	Σπόροι	10,4	0,1
	Νιφάδες-πολτός	7,5	0,03

Η περιεκτικότητα σε υγρασία των σπόρων και των νιφάδων-πολτού ποικίλλει κατά 1,2% για τους σπόρους και 1,3% για τις νιφάδες-πολτού από την παρτίδα 1 έως την παρτίδα 2 αντίστοιχα. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία για τους σπόρους και τις νιφάδες-πολτό στην παρτίδα 2 μπορεί να αποδοθεί σε υψηλά επίπεδα υγρασίας εντός της εγκατάστασης επεξεργασίας τροφίμων στο Κέντρο Ανάπτυξης Τροφίμων, στο οποίο βρισκόταν η πιλοτική διαδικασία τη στιγμή της επεξεργασίας (παρτίδα 1 που διεξήχθη τον Φεβρουάριο του 2003, και παρτίδα 2 που διεξήχθη τον Μάιο του 2003).

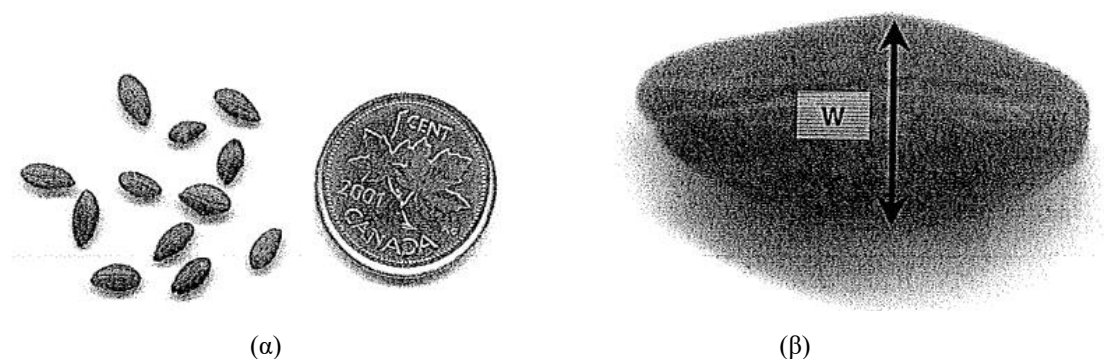
Τα περιεχόμενα υγρασίας παρακολουθούνταν περιοδικά κατά τη διάρκεια των δοκιμών εκχύλισης ελαίου και κυμαίνονταν περίπου κατά $\pm 1\%$ τόσο για τους σπόρους όσο και για τις νιφάδες-πολτό. Η περιεκτικότητα σε υγρασία των υλικών (σπόροι και νιφάδες-πολτός) θεωρήθηκε σταθερή κατά την αποθήκευση (για περίπου 1 έως 4 μήνες στους -5°C) πριν από τις δοκιμές εκχύλισης ελαίου.

5.2.4 Ανάλυση μεγέθους σωματιδίων πειραματικών υλικών

Τα μεγέθη των σωματιδίων προσδιορίστηκαν ποσοτικά για υλικά που έχουν υποστεί πιλοτική επεξεργασία (100 g), συμπεριλαμβανομένων ολόκληρων σπόρων (Σχήμα 5.3), νιφάδων-πολτού, αλεσμένων σπόρων για 10 sec και αλεσμένων σπόρων για 30 sec (Πίνακας 5.2).

Το μέγεθος των σπόρων και των σωματιδίων αλεσμένων σπόρων καταγράφηκαν, για να παρέχουν πρόσθετες περιγραφικές πληροφορίες σχετικά με τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν πριν από την εκχύλιση ελαίου. Η πλειονότητα των ολόκληρων σπόρων (>99% κατά βάρος) κυμάνθηκε μεταξύ ενός εύρους ανοίγματος από 2,00mm έως 3,35 mm (πλάτος σπόρου, W, ή μικρή διάμετρος (Σχήμα 5.3)).

Οι νιφάδες-πολτός για ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 59% (κατά βάρος) κυμάνθηκαν μεταξύ ενός εύρους μεγέθους από 0,850 mm έως 2,00 mm, ενώ ένα 12% (κατά βάρος) κυμάνθηκαν μεταξύ 0,425 και 0,500 mm. Οι σπόροι που αλέστηκαν για 10 sec κυμάνθηκαν μεταξύ ενός εύρους ανοίγματος από 0,500 έως 2,360 mm (>57% κατά βάρος), ενώ οι σπόροι που αλέστηκαν για 30 sec κυμάνθηκαν μεταξύ μικρότερου εύρους ανοίγματος από 0,425 έως 1,00 mm (>63% κατά βάρος) .



Σχήμα 5.3. α) Σχετικό μέγεθος ποικιλίας σπόρων Indian-Summer και β) διάσταση μέτρησης σπόρων

Πίνακας 5.2. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων πιλοτικά επεξεργασμένων υλικών με τις μέσες τιμές και τις τυπικές αποκλίσεις να παρουσιάζονται ως ποσοστά μάζας (% κατά βάρος)

Μέγεθος ανοίγματος (mm)	Ολόκληροι καρποί		Νιφάδες- πολτός		Σπόροι (αλεσμένοι για 10 sec)		Σπόροι (αλεσμένοι για 10 sec)	
	Μέση τιμή**	S.D.*	Μέση τιμή**	S.D.*	Μέση τιμή**	S.D.*	Μέση τιμή**	S.D.*
3,35-2,36	5,24	1,4	1,4	0,1	1,8	0,1	0,0	0,0
2,36-2,00	45,4	1,4	4,3	0,1	5,8	0,7	0,0	0,0
2,00-1,70	0,4	0,04	11,6	0,1	6,5	0,3	0,9	0,1
1,70-1,40	0,0	0,0	15,8	0,3	10,5	0,4	1,5	0,2
1,40-1,18	0,0	0,0	11,6	0,3	10,9	0,3	3,3	0,1
1,18-1,00	0,0	0,0	11,3	0,2	14,6	0,3	8,4	0,4
1,00-0,850	0,0	0,0	8,9	0,1	11,0	0,5	10,8	0,6
0,850-0,710	0,0	0,0	6,5	0,3	10,7	0,5	15,3	0,2
0,710-0,600	0,0	0,0	5,3	0,1	7,5	0,1	13,9	0,1
0,600-0,500	0,0	0,0	6,3	0,1	6,0	0,2	12,4	0,3
0,500-0,425	0,0	0,0	12,4	0,4	4,3	0,3	10,7	1,3
0,425-0,355	0,0	0,0	3,6	0,2	2,6	0,3	4,9	0,5
<0,355	0,0	0,0	1,2	0,3	7,9	1,0	17,8	0,3

*Μέτρηση πλάτους σπόρου, W (μικρή διάμετρος)

**n = 3

5.3 Δοκιμές εκχύλισης ελαίου

5.3.1 Περιεκτικότητα σε έλαιο του προϊόντος

Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε έλαιο, που προσδιορίζεται σε σπόρους και πολτό διαχωρισμένα από αποψυγμένους, μη επεξεργασμένους καρπούς και σπόρους, νιφάδες-πολτό και χυμό από την πιλοτική διαδικασία, όπως προσδιορίζεται από τη διαδικασία εκχύλισης ελαίου χλωροφόρμιου/μεθανόλης. Η μέθοδος εκχύλισης χλωροφόρμιου/μεθανόλης περιλάμβανε τόσο υγρά (ολόκληροι καρποί) όσο και ξηρά (σπόροι και νιφάδες-πολτός) υλικά για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε έλαιο. Οι επεξεργασμένοι πιλοτικά σπόροι και οι νιφάδες-πολτός υποβλήθηκαν σε διαδικασία ξήρανσης (στους 50°C για 24 ώρες).

Πίνακας 5.3.Περιεκτικότητα σε έλαιο σπόρων και πολτού από αποψυγμένους, μη επεξεργασμένους καρπούς και σπόρους, νιφάδες-πολτό και χυμό από την πιλοτική διαδικασία (σε %C κατά βάρος), που προσδιορίζεται με εκχύλιση χλωροφορμίου/μεθανόλης

Υλικό	Έτος συγκομιδής			
	2001		2002	
	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.
Αποψυγμένοι καρποί(%C)				
Σπόροι	11,7	0,1	10,2	0,1
Πολτός	2,7	0,1	2,2	0,04
Επεξεργασμένο υλικό (πιλοτική διαδικασία) (%C)				
Σπόροι	Δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα	Δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα	11,0	0,4
Νιφάδες-πολτός	Δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα	Δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα	19,7	2,3
Χυμός*	Δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα	Δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα	2,0	0,3
* n = 3 (αλλιώς n = 2)				

Η περιεκτικότητα σε έλαιο (%C κατά βάρος με το δείκτη «C» να υποδηλώνει περιεκτικότητα σε έλαιο ή ολικό έλαιο) των υλικών εκφράστηκε ως ποσοστό μάζας, που συσχετίζει τη συνολική μάζα ελαίου (g) στα υλικά με τη μάζα των πρώτων υλών (kg) . Η περιεκτικότητα σε έλαιο από αποψυγμένους καρπούς υπολογίστηκε με βάση τα g/kg των σπόρων. Η περιεκτικότητα σε έλαιο πολτού υπολογίστηκε με βάση g/kg των αποψυγμένων καρπών. Οι περιεκτικότητες ελαίου σε σπόρους, νιφάδες-πολτό και χυμό υπολογίστηκαν με βάση τα g/kg των σπόρων, νιφάδων-πολτού και χυμού αντίστοιχα.

Οι προσδιορισμοί περιεκτικότητας σε έλαιο για τη συγκομιδή 2001 και 2002, διεξήχθησαν τον Σεπτέμβριο του 2003. Όλες οι δοκιμές εκχύλισης ελαίου, συμπεριλαμβανομένης της εκχύλισης με διαλύτη, της SCFE-CO₂, της κοχλιωτής έκθλιψης και της εκχύλισης με νερό, για σπόρους και νιφάδες-πολτό, διεξήχθησαν το καλοκαίρι του 2003 σε καρπούς από το έτος συγκομιδής του 2002.

Η περιεκτικότητα σε έλαιο των σπόρων και του πολτού φάνηκε να είναι ελαφρώς υψηλότερη για το έτος συγκομιδής του 2001 σε σύγκριση με το έτος συγκομιδής του 2002. Το καλοκαίρι του 2002, υπήρχαν συνθήκες ξηρασίας κατά τη

στιγμή της ωρίμανσης των καρπών, συμβάλλοντας πιθανώς στη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε έλαιο στους σπόρους (1,5% χαμηλότερη) και τον πολτό (0,5% χαμηλότερη).

Συχνά αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι η διαφορετική περιεκτικότητα σε έλαιο μπορεί να αποδοθεί σε γενετικούς παράγοντες, στην προέλευση και το περιβάλλον ανάπτυξης, στους χρόνους συγκομιδής και στην ωριμότητα των καρπών και τη μέθοδο απομόνωσης του ελαίου (Gao *et al.*, 2000; Tang *et al.*, 2001; Tang and Tigerstedt, 2001; Yang and Kallio, 2001; Yang *et al.*, 2001; Kallio *et al.*, 2002 α, β; Yang and Kallio 2002 α, β). Φάνηκε ότι η περιεκτικότητα σε έλαιο των επεξεργασμένων σπόρων ήταν υψηλότερη (0,8%) από αυτή των σπόρων που αφαιρέθηκαν απευθείας από τους αποψυγμένους καρπούς.

Ωστόσο, δεδομένου ότι τα περιεχόμενα ελαίου εκφράστηκαν ως η μάζα του ελαίου στη μάζα του υλικού και στους σπόρους, που αφαιρέθηκαν απευθείας από τους αποψυγμένους καρπούς, θεωρήθηκε ότι ήταν σε υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία από αυτή των αποξηραμένων σπόρων (περίπου 10% κατά βάρος). Επομένως, **δεν πρέπει να γίνεται άμεση σύγκριση μεταξύ της περιεκτικότητας σε έλαιο των μη επεξεργασμένων και των επεξεργασμένων σπόρων λόγω των διαφορών στην περιεκτικότητα σε υγρασία.** Η περιεκτικότητα σε υγρασία σε αυτή την περίπτωση θα πρέπει να συγκρίνεται σε ξηρή βάση. Ωστόσο, λόγω περιορισμένων ποσοτήτων μη επεξεργασμένων σπόρων, η περιεκτικότητα σε υγρασία δεν πραγματοποιήθηκε.

Οι Kallio *et al.* (2002 β) προσδιόρισαν την περιεκτικότητα σε σπόρους κατεψυγμένων καρπών σε g/kg υλικού ή % (κατά βάρος) και περιεκτικότητα σε έλαιο (%c κατά βάρος) σπόρων και πολτού ολόκληρων, κατεψυγμένων καρπών από τα υποείδη *sinensis* και *mongolica*, και την ποικιλία Indian-Summer (Πίνακας 5.4).

Η περιεκτικότητα σε σπόρους στην ποικιλία Indian-Summer δεν φάνηκε να είναι διαφορετικό μεταξύ των ετών συγκομιδής. Ωστόσο, η περιεκτικότητα σε σπόρους του της ποικιλίας Indian-Summer φάνηκε να είναι μικρότερη από αυτή του υποείδους *sinensis* (κατά περίπου 2,9%) και μεγαλύτερη από αυτή του υποείδους *mongolica* (κατά περίπου 1,7%).

Η περιεκτικότητα σε έλαιο των σπόρων της ποικιλίας Indian-Summer φάνηκε να είναι μεγαλύτερη (2% για το 2001 και 0,5% για το 2002) σε σύγκριση με αυτή του υποείδους *sinensis* και μόνο ελαφρώς χαμηλότερη (0,9% για το 2001 και 2,47% για το 2002) σε σύγκριση με αυτή του υποείδους *mongolica*. Δεν υπήρξε εμφανής τάση μεταξύ της περιεκτικότητας σε σπόρους και της περιεκτικότητας σε έλαιο για τις

ποικιλίες που αναφέρονται. Η περιεκτικότητα του πολτού σε έλαιο ήταν περίπου 50% μεγαλύτερη για τα υποείδη *sinensis* και *mongolica* σε σύγκριση με την ποικιλία Indian-Summer.

Πίνακας 5.4. Σύγκριση της περιεκτικότητας σε σπόρους των κατεψυγμένων καρπών (% κατά βάρος) και της περιεκτικότητας σε έλαιο (% κατά βάρος) σε σπόρους και πολτό από ολόκληρους, κατεψυγμένους καρπούς του υποείδους *sinensis*, του υποείδους *mongolica* και της ποικιλίας Indian-Summer

Ποικιλία	Έτος συγκομιδής	Περιεκτικότητα σε σπόρους στους καρπούς		Περιεκτικότητα σε έλαιο στους σπόρους		Περιεκτικότητα σε έλαιο στον πολτό	
		Μέση τιμή*	S.D.*	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.
Υποείδος <i>sinensis</i>							
	1997**	8,5	2,9	9,7	0,2	4,1	2,8
Υποείδος <i>mongolica</i>							
	1997**	4,0	1,2	12,6	2,3	5,9	2,7
Ποικιλία <i>Indian-Summer</i>							
	2001***	5,7	0,2	11,7	0,1	2,7	0,1
	2002***	5,6	0,5	10,2	0,1	2,2	0,04

*Μέση τιμή και S.D. σε % κατά βάρος (αλλιώς σε %_C κατά βάρος)

**Αποτελέσματα από τους Kallioetal. (2002 β), n = 5

*** n = 2

Τα αποτελέσματα που παρατίθενται στον Πίνακα 5.4 αντιπροσωπεύουν μόνο κατευθυντήριες τιμές για την περιεκτικότητα σε σπόρους και έλαιο μεταξύ των ποικιλιών, δεδομένου ότι η περιεκτικότητα σε υγρασία των υλικών (πιο συγκεκριμένα του υποείδους *sinensis* και του υποείδους *mongolica*) δεν ήταν γνωστή. Η περιεκτικότητα σε έλαιο στους σπόρους της ποικιλίας Indian-Summer σε σχέση με τη μάζα κατεψυγμένων καρπών ήταν 0,2%_C και 0,1%_C για τα έτη συγκομιδής 2001 και 2002 αντίστοιχα.

Εκτός από τον ποσοτικό προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε σπόρους στους καρπούς προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα σε πολτό (% κατά βάρος) κατά την απομόνωση των σπόρων πριν από τις εκχυλίσσεις με χλωροφόρμιο/μεθανόλη. Το υπόλοιπο κλάσμα πολτού και χυμού (περιεκτικότητα σε πολτό και χυμό, % κατά βάρος) μετά την αφαίρεση των σπόρων ήταν 94,4% (κατά βάρος). Το κλάσμα χυμού αναγνωρίστηκε ότι αντιπροσωπεύει το 81,6% (κατά βάρος) ολόκληρων καρπών (που

προσδιορίστηκε με την πιλοτική διαδικασία). Έτσι, το κλάσμα πολτού ήταν 12,8% (κατά βάρος). Η περιεκτικότητα σε έλαιο των κλασμάτων πολτού και χυμού ήταν 2,2% και 2,0%, αντίστοιχα. Έτσι, η συνολική περιεκτικότητα του πολτού σε έλαιο (% w/w ολόκληρων καρπών) από κλάσματα πολτού και χυμού ήταν 4,4%_C.

Θα πρέπει να σημειωθεί μια σημαντική διάκριση μεταξύ του ορισμού της περιεκτικότητας σε έλαιο και της ανάκτησης ελαίου, όπως σχετίζεται με τις ακόλουθες Υποενότητες σχετικά με τις δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, της SCFE-CO₂, της κοχλιωτής έκθλιψης και της εκχύλισης με νερό. Η περιεκτικότητα σε έλαιο περιγράφηκε ως η συνολική ποσότητα ελαίου που περιέχεται σε ένα υλικό (% κατά βάρος). Η ανάκτηση πετρελαίου αντιπροσωπεύει την ποσότητα λαδιού που ανακτάται (%) σε σχέση με την περιεκτικότητα σε έλαιο (%_C). Και πάλι, υποθέτοντας ότι η περιεκτικότητα σε υγρασία των υλικών διατηρήθηκε σταθερή κατά τη διάρκεια των πειραμάτων εκχύλισης, μπορεί να γίνει σύγκριση της ανάκτησης ελαίου από τις υπό αξιολόγηση τεχνολογίες εκχύλισης.

5.3.2 Εκχύλιση με διαλύτη

Οι ανακτήσεις ελαίου εκφράστηκαν ως μάζα ελαίου, που εξάγεται ανά μάζα επεξεργασμένου υλικού (σπόροι ή νιφάδες-πολτός χρησιμοποιήθηκαν ως υλικό για δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη) (g/ kg ή % κατά βάρος). Η ποσότητα του ελαίου που εκχυλίστηκε από τους σπόρους και τις νιφάδες-πολτό της ποικιλίας Indian-Summer (εις τριπλούν) βρέθηκε ίση με 8,2%_C (S.D. = 0,4%) και 11,9%_C (S.D. = 0,1%) αντίστοιχα. Κατά τη διάρκεια της εκχύλισης, μετρήθηκαν οι θερμοκρασίες των ελαίων των σπόρων και του πολτού και κυμαίνονταν από 43°C έως 44°C και από 44°C έως 45°C αντίστοιχα. Το έλαιο των σπόρων ήταν έντονο κίτρινο και υγρό σε θερμοκρασία δωματίου (20°C) ενώ το έλαιο του πολτού ήταν κόκκινο και άρχισε να στερεοποιείται αμέσως όταν αποσυνδέθηκε από τον περιστροφικό εξατμιστήρα κενού, που λειτουργούσε στους 50°C. Τα έλαια των σπόρων και του πολτού δεν περιείχαν ορατά στερεά.

Με βάση την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, η εκχύλιση με διαλύτη είναι μια εξαντλητική μέθοδος ανάκτησης ελαίου, που συχνά υπερβαίνει ένα 99% ανάκτησης ελαίου από υλικά. Η εκχύλιση με διαλύτη με χρήση πετρελαϊκού αιθέρα επιλέχθηκε, για να αντιπροσωπεύει ιδανικές ανακτήσεις (υποτιθέμενη εκχύλιση 100%) σε σχέση

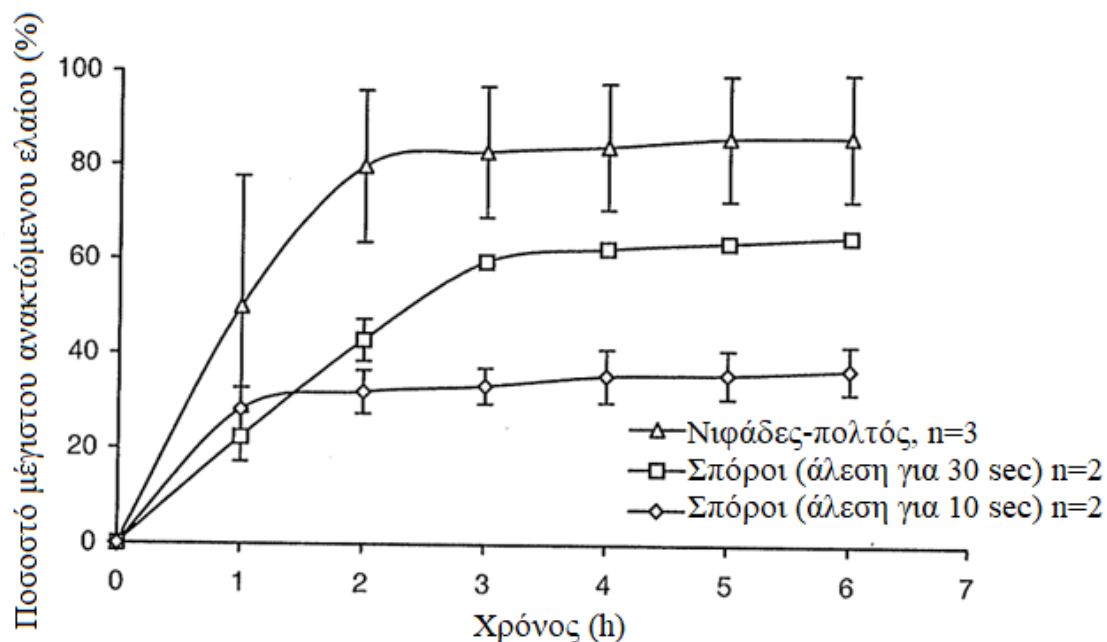
με τις άλλες υπό αξιολόγηση τεχνολογίες και πιο συγκεκριμένα την SCFE-CO₂ και την κοχλιωτή έκθλιψη. Οι ανακτήσεις ελαίου της εκχύλισης με νερό συγκρίθηκαν με τη διαδικασία εκχύλισης ελαίου με χλωροφόρμιο/μεθανόλη λόγω της φύσης του αρχικού υλικού (ολόκληροι καρποί).

5.3.3 Εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό

Στο Σχήμα 5.4 απεικονίζεται το μέγιστο ποσοστό ελαίου που ανακτάται με χρήση της SCFE-CO₂ σε σύγκριση με τη συμβατική εκχύλιση με διαλύτη με χρήση πετρελαϊκού αιθέρα. Το εκχυλισμένο έλαιο εκφράστηκε ως η μάζα του ελαίου που εκχυλίστηκε ανά μάζα επεξεργασμένου υλικού (σπόροι ή νιφάδες πολτού) (g/kg ή % κατά βάρος). Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκχύλισης σε σπόρους, αλεσμένους για 10 sec και 30 sec. Μετά από 6 ώρες, η ποσότητα ελαίου που ανακτήθηκε από αλεσμένους σπόρους για 30 sec (65,1%, S.D. = 1,2%) σχεδόν διπλασίασε το έλαιο που ανακτήθηκε από αλεσμένους σπόρους για 10 sec (37.0%, S.D. = 5.0%).

Όπως φαίνεται από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας, η διάρκεια του χρόνου άλεσης είχε δραματική επίδραση στην αύξηση της ποσότητας του ελαίου που εκχυλίζεται από τους σπόρους. Οι μεγαλύτεροι χρόνοι άλεσης μείωσαν το μέγεθος των σωματιδίων, αυξάνοντας έτσι την επαφή του διαλύτη (CO₂) με το ελαιοφόρο υλικό, αυξάνοντας κατά συνέπεια την ανάκτηση ελαίου (del Valle and Uquiche, 2002). Το έλαιο πολτού ανακτήθηκε πιο αποτελεσματικά, εκχυλίζοντας το 86.3% (S.D. = 13.6%) του διαθέσιμου ελαίου, το οποίο ήταν συγκρίσιμο με μια εκχύλιση πετρελαϊκού αιθέρα, που υποτίθεται ότι ανακτούσε το 100%.

Ενώ η SCFE-CO₂ μπορεί να είναι πιο επιλεκτική από τους συμβατικούς διαλύτες (όπως το εξάνιο και ο πετρελαϊκός αιθέρας) στα έλαια ανάκτησης, πρόσθετες ενώσεις όπως οι κηροί, μπορεί να έχουν ανακτηθεί κάτω από τις σκληρές συνθήκες (δηλαδή υψηλές πιέσεις εκχύλισης άνω των 30 MPa), που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια των δοκιμών SCFE-CO₂ (Brogle, 1982). Στην παρούσα έρευνα, η ποσότητα ελαίου που εξάγεται από την SCFE-CO₂ μπορεί να αντανakλά μια υπερεκτίμηση της ποσότητας ελαίου, που ανακτήθηκε από την τεχνολογία SCFE.



Σχήμα 5.4. Ποσοστό του μέγιστου ελαίου που ανακτάται από σπόρους και νιφάδες-πολτό υποφαούς, χρησιμοποιώντας σύστημα SCFE-CO₂, που λειτουργεί για 6 ώρες (οι μετρήσεις λήφθηκαν σε βήματα 1 ώρες). Το μέγιστο (100%) αντιπροσωπεύει εκχύλιση με διαλύτη με χρήση πετρελαϊκού αιθέρα (σημείωση: οι τυπικές αποκλίσεις για την καμπύλη «σπόροι (άλεση για 30 sec)» είναι μικρότερες από τα σημεία δεδομένων που παρουσιάζονται για 3, 4, 5 και 6 ώρα)

Τα αποτελέσματα έδειξαν επίσης ότι μια εκχύλιση 3 ωρών ήταν αρκετή για να επιτευχθεί περισσότερο από το 90% του μέγιστου ορίου εκχύλισης, που καθορίστηκε στις 6 ώρες (για σπόρους αλεσμένους για 10 sec και 30 sec) και νιφάδες-πολτό προέκυψε ένα 37.0%, 65.1% και 86.3 % αντίστοιχα), χρησιμοποιώντας την SCFE-CO₂ (Σχήμα 5.4). Διεξήχθησαν τέσσερις επιπλέον δοκιμές σε διάστημα 3 ωρών η καθεμία για σπόρους (άλεσμα 30 sec) και νιφάδες-πολτό.

Ο σκοπός αυτών των πρόσθετων δοκιμών ήταν να διασφαλιστεί ότι είχε συλλεχθεί αρκετό έλαιο για μελλοντική ποιοτική ανάλυση. Από αυτές τις δοκιμές, οι μέγιστες ανακτήσεις ελαίου από σπόρους (άλεσμα 30 sec) και νιφάδες-πολτό ήταν 51,4% (S.D. = 9,9%) και 83,7% (S.D. = 10,5%) αντίστοιχα. Έτσι, το εύρος ανάκτησης ελαίου από την SCFE-CO₂ για σπόρους (άλεσμα 30 sec) και νιφάδες-πολτό κυμαινόταν από 51,4% έως 65,1% και από 83,7% έως 86,3%.

Η μείωση του χρόνου εκχύλισης από 6 σε 3 ώρες μείωσε επίσης την κατανάλωση CO₂. Ο εξαεριζόμενος όγκος CO₂ (κατανάλωση CO₂ σε L) μετρήθηκε κατά τη διάρκεια της εκχύλισης ελαίου από σπόρους (άλεσμα 10 sec και 30 sec) και νιφάδες-πολτό για μια περίοδο εκχύλισης 6 ωρών και 3 ωρών (Πίνακας 5.5). Ο

εξαεριζόμενος όγκος CO₂ μετρήθηκε επίσης κατά τη διάρκεια των 4 πρόσθετων δοκιμών εκχύλισης ελαίου για σπόρους (30 sec άλεση) και νιφάδες-πολτό. Η μείωση του χρόνου εκχύλισης από 6 ώρες σε 3 ώρες είχε ως αποτέλεσμα μια κατά περίπου 50% κατ' όγκο εξοικονόμηση του CO₂. Επίσης ο χρόνος εκχύλισης των 3 ωρών θεωρήθηκε ότι ήταν εύλογος σύμφωνα με τις βιομηχανικές πρακτικές για την ανάκτηση του ελαίου από τους σπόρους και τον πολτό του ιπποφαούς.

Πίνακας 5.5.Μετρούμενος όγκος του CO₂ που καταναλώθηκε σε L (εξαεριζόμενο CO₂) μετά από 6 ώρες και 3 ώρες SCFE-CO₂

Υλικό	Χρονική διάρκεια εκχύλισης (h)			
	3 ώρες		6 ώρες	
	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.
Σπόροι (10 sec άλεση)*, L	1.334	69	830	76
Σπόροι (30 sec άλεση)*, L	1.091	76	494	99
Νιφάδες-πολτός**, L	2.300	356	986	284
Σπόροι (10 sec άλεση)***, L	Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη	438	66
Νιφάδες-πολτός***, L	Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη	975	291

* n = 2
 ** n = 3
 ***n = 4

Μεγάλες διακυμάνσεις στη ροή του αερίου παρατηρήθηκαν κατά την ελαίου τόσο από σπόρους όσο και από νιφάδες-πολτό. Αυτό αποδόθηκε σε μεγάλο βαθμό στην ανεπαρκή πίεση του δοχείου εκχύλισης στη λειτουργία στατικής εκχύλισης. Επιπλέον, οι σταθεροί ρυθμοί ροής ήταν δύσκολο να επιτευχθούν λόγω της υψηλής ευαισθησίας της βαλβίδας ελέγχου. Οι διακυμάνσεις στη ροή του αερίου είχαν ως αποτέλεσμα μεγάλη διακύμανση της συνολικής κατανάλωσης του CO₂ (από 146 έως 383 L/ ώρα) και των αντίστοιχων τυπικών αποκλίσεων.

Οι διαλυτότητες υπολογίστηκαν μετατρέποντας πρώτα τη μετρούμενη κατανάλωση CO₂ (L) σε μάζα (kg) (Πίνακας 5.6), χρησιμοποιώντας την εξίσωση 5.1 του νόμου ιδανικών αερίων:

$$M = \frac{n}{W_m} * 100 = \frac{P*V}{R*T} \quad (5.1)$$

Όπου:

M: μάζα αερίου CO₂ που καταναλώνεται κατά την εκχύλιση, kg

N: αριθμός γραμμομορίων, mol

W_m: μοριακό βάρος CO₂, 44 g/ mol

P: ατμοσφαιρική πίεση, που θεωρήθηκε ίση με 1 atm

V: όγκος αερίου CO₂ που καταναλώνεται κατά την εκχύλιση, L

R: παγκόσμια σταθερά των αερίων, 0.0805 L*atm/mol*°K

T: θερμοκρασία, που θεωρήθηκε ίση με 294°K

Πίνακα 5.6. Υπολογισμένη μάζα CO₂ που καταναλώθηκε σε kg (εξαεριζόμενο CO₂) μετά από 6 και 3 ώρες SCFE-CO₂

Υλικό	Χρονική διάρκεια εκχύλισης (h)			
	3 ώρες		6 ώρες	
	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.
Σπόροι (10 sec άλεση)*, L	2,5	0,1	1,5	0,1
Σπόροι (30 sec άλεση)*, L	2,0	0,1	0,9	0,2
Νιφάδες-πολτός**, L	4,3	0,7	1,8	0,5
Σπόροι (10 sec άλεση)***, L	Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη	0,8	0,1
Νιφάδες-πολτός***, L	Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη	1,8	0,5

* n = 2
** n = 3
*** n = 4

Η μάζα του εξαγόμενου ελαίου (kg) διαιρέθηκε στη συνέχεια με τη μάζα του CO₂ που καταναλώθηκε κατά την εκχύλιση. Οι διαλυτότητες του ελαίου των σπόρων και του πολτού στο CO₂ παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.7.

Όμοια μια εξοικονόμηση μάζας της τάξης του 50% του αερίου CO₂ ήταν εμφανής όταν οι διάρκειες εκχύλισης μειώθηκαν από 6 σε 3 ώρες. Η ποσοτική μέθοδος για τον προσδιορισμό της μάζας του CO₂ ήταν χαμηλής ακρίβειας (0,2 kg σφάλματος) και η αστάθεια του κυλίνδρου στη ζυγαριά προκάλεσε διακυμάνσεις στη μέτρηση, παρέχοντας έτσι μόνο κάποια ένδειξη της ποσότητας CO₂ που καταναλώθηκε κατά τη διάρκεια μιας εκχύλισης. Έγινε η υπόθεση ότι ο μετρούμενος όγκος του CO₂ ήταν ακριβής και η μετατροπή του όγκου σε μάζα ήταν συγκρίσιμη με τη μετρούμενη μάζα που προσδιορίστηκε από την ποσοτική μέθοδο.

Πίνακα 5.7. Διαλυτότητες των ελαίων των σπόρων και του πολτού εκφρασμένες σε % κατά βάρος

Υλικό	Χρονική διάρκεια εκχύλισης (h)			
	3 ώρες		6 ώρες	
	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.
Σπόροι (10 sec άλεση)*, L	0,17	0,03	0,27	0,01
Σπόροι (30 sec άλεση)*, L	0,37	0,02	0,83	0,18
Νιφάδες-πολτός**, L	0,17	0,001	0,41	0,08
Σπόροι (10 sec άλεση)***, L	Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη	0,72	0,08
Νιφάδες-πολτός***, L	Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη	0,40	0,08

* n = 2
 ** n = 3
 *** n = 4

Η διαλυτότητα του ελαίου των σπόρων κυμαινόταν από 0,17% (άλεση 10 sec) έως 0,37% (άλεση 30 sec) για εκχύλιση 6 ωρών, ενώ κυμαινόταν από 0,27% (άλεση 10 sec) έως 0,83% (άλεση 10 sec) για μια εκχύλιση 3 ωρών (Πίνακας 4.7).

Οι διαλυτότητες έτειναν να διπλασιάζονται όταν οι διάρκειες εκχύλισης μειώθηκαν από 6 σε 3 ώρες και με αυξημένη άλεση από 10 σε 30 sec. Η διαλυτότητα του ελαίου του πολτού ήταν περίπου 0,40%. Οι Quirin and Gerard (1995) ανέφεραν διαλυτότητες ελαίου σπόρων και νιφάδων-πολτού ίσες με 0,62% και 0,76% (συνθήκες εκχύλισης 45°C και 32 MPa, χωρίς να προσδιοριστεί για ποιο υποείδος ή ποικιλία υποφαούς επρόκειτο και για καρπούς που συγκομίστηκαν στη Λιθουανία).

Οι Stastová *et al.* (1996) ανέφεραν ελαφρώς υψηλότερες διαλυτότητες στα έλαια σπόρων και πολτού και ειδικότερα κυμαινόμενες στην περιοχή από 0,65% έως 0,74% και από 0,79% έως 0,86% αντίστοιχα (για βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης 40°C και 27 MPa σε σύγκριση με τις συνθήκες 25°C/ 27 MPa και 40°C/ 17,4 MPa και πάλι χωρίς να έχει προσδιοριστεί για ποιο υποείδος ή ποικιλία υποφαούς επρόκειτο και για καρπούς που συγκομίστηκαν στην Τσεχική Δημοκρατία).

Υπάρχει η υποψία ότι διαλυτότητες άνω του 0,40% μπορούν να επιτευχθούν μέσω χειρισμού του μεγέθους των σωματιδίων με άλεση (δεν πραγματοποιήθηκε διαδικασία άλεση στις νιφάδες-πολτό). Ο βαθμός άλεσης (μείωση του μεγέθους του υλικού) αναφέρθηκε ότι είχε τη μεγαλύτερη επίδραση στη διαλυτότητα και τελικά στην ανάκτηση ελαίου από σπόρους και αποξηραμένο πολτό (Stastová *et al.* 1996).

Οι Quirin and Gerard (1995) έδειξαν ότι το έλαιο του αποξηραμένου πολτού υποφαούς ήταν κόκκινο και ημιστερεό. Επιπλέον, θερμοκρασίες άνω των 30°C επανέφεραν το έλαιο σε υγρή μορφή. Το έλαιο των σπόρων ήταν διαυγούς κίτρινου-καφέ χρώματος και υγρό σε θερμοκρασία δωματίου. Παρόμοια χαρακτηριστικά ελαίου παρατηρήθηκαν για το έλαιο σπόρων και πολτού της ποικιλίας Indian-Summer.

5.3.4 Κοχλιωτή έκθλιψη

Η κοχλιωτή έκθλιψη πραγματοποιήθηκε σε σπόρους και νιφάδες-πολτό που παρήχθησαν από την πιλοτική διαδικασία. Στον Πίνακα 5.8 συνοψίζονται οι δοκιμές κοχλιωτής έκθλιψης, που υπογραμμίζουν τη ροή υλικού και τη μέγιστη ανάκτηση ελαίου (%):

Πίνακα 5.8. Σύνοψη δεδομένων δοκιμών κοχλιωτής έκθλιψης σε σπόρους

Δοκιμή	Ρυθμός ροής των σπόρων	Ρυθμός ροής αφιλτράριστου ελαίου	Ίζημα ελαίου	Ρυθμός ροής φιλτραρισμένου ελαίου	Ίζημα ελαίου
	(kg/ h)	(g/ h)	(g)	(g/ h)	(g)
1	2,07	73,8	0,44	70,80	41,7
2	2,10	71,4	0,29	69,60	40,4
3	2,01	70,2	0,27	68,40	41,5
4*	1,92	72,0	Μη εφαρμόσιμο	Μη εφαρμόσιμο	45,7
Μέση τιμή	2,06	71,8	0,33	69,60	41,2
S.D.	0,05	1,8	0,09	1,20	0,7

* Η δοκιμή 4 δε συμπεριλήφθηκε στη μέση τιμή και την τυπική απόκλιση

Το εκχυλισμένο, αφιλτράριστο έλαιο ήταν κίτρινου/καφέ χρώματος και θολό λόγω της εκχυλισμένης πάστας (ιζημάτων) στο έλαιο. **Η κοχλιωτή έκθλιψη αποδείχθηκε ανεπαρκής για την ανάκτηση** επαρκών ποσοτήτων ελαίου από σπόρους υποφαούς. Το μέγιστο της τάξης του 41,7% του ελαίου ανακτήθηκε σε σχέση με την εκχύλιση με διαλύτη με χρήση πετρελαϊκού αιθέρα.

Η κοχλιωτή έκθλιψη θεωρείται γενικά ως μια μη εφικτή μέθοδος για την ανάκτηση ελαίου από σπόρους, που έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε έλαιο < 20%.

Ο Bockisch (1998) έχει υποστηρίξει ότι το υπολειμματικό έλαιο που παραμένει στο άλευρο ή την πίτα μετά την κοχλιωτή έκθλιψη μπορεί να αποτελεί σημαντικό μέρος της συνολικής περιεκτικότητας σε έλαιο, αν η περιεκτικότητα σε έλαιο σπόρου είναι χαμηλή. Δεν ανακτήθηκε έλαιο από νιφάδες-πολτό με την κοχλιωτή έκθλιψη.

Η βιβλιογραφία περιγράφει την κοχλιωτή έκθλιψη ως μια διαδικασία που χρησιμοποιείται κυρίως για την αποβολή ελαίου από σπόρους ή άλλα υλικά με βάση κόκκους (Fasina and Ajibola, 1989; Adeeko and Ajibola, 1990; Ajibola *et al.*, 1990; Bargale *et al.*, 1999; Singh and Bargale, 2000; Arabi *et al.*, 2000; Oomah *et al.*, 2000; Singh *et al.*, 2002 α, β). Οι νιφάδες-πολτός δεν παρείχαν την απαιτούμενη αντίσταση κατά τη διάρκεια της κοχλιωτής έκθλιψης για την επίτευξη των επαρκών πιέσεων, που απαιτούνται για την εκχύλιση ελαίου.

Στον Πίνακα 4.9 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες σε διάφορες θέσεις (Σχήμα 4.11) στην κοχλιωτή έκθλιψη, συμπεριλαμβανομένων των θερμοκρασιών του εκχυλισμένου ελαίου. Η θερμοκρασία παρακολουθούνταν σε διαστήματα 5 sec κατά την κοχλιωτή έκθλιψη.

Πίνακας 4.9. Θερμοκρασίες εκχυλισμένου σε διάφορες θέσεις της κοχλιωτής έκθλιψης

Τοποθεσία θερμοστοιχείο υ	Θερμοκρασία (°C)							
	Δοκιμή 1		Δοκιμή 2		Δοκιμή 3		Δοκιμή 4	
	Μέσ η τιμή	S.D. *	Μέσ η τιμή	S.D. *	Μέσ η τιμή	S.D. *	Μέση τιμή	S.D.*
1. Είσοδος τροφοδοσίας	25,8	5,0	27,1	5,6	26,2	7,0	29,0	3,6
2. Ρεύμα εκχύλισης ελαίου	63,0	7,4	65,3	5,1	66,9	5,8	69,6	3,8
3. Συλλεγμένο έλαιο	26,6	0,6	28,7	0,7	30,0	0,6	33,4	0,8
4. Βαρέλι κοχλιωτού πιεστηρίου	55,1	2,3	58,1	3,4	56,0	3,1	47,3	1,5
5. Δακτύλιος θέρμανσης	107,0	18,2	108,3	15,9	112,5	17,0	102,3	14,0

6. Πίτα έκθλιψης	97,9	8,4	103,0	8,5	101,5	9,0	100,7	8,8
							Μη	Μη
7. Περιβάλλον	25,9	0,3	26,0	0,4	26,4	0,4	εφαρμόσιμ η	εφαρμόσιμ η
* n = 127 (127 καταγραφές σε διαστήματα των 5 sec)								

Οι υψηλότερες θερμοκρασίες ελαίου ήταν εμφανείς στο σημείο εκχύλισης του ελαίου (ρεύμα εκχύλισης ελαίου), που κυμαίνονταν από 63°C έως 70°C. Αυτές οι θερμοκρασίες βρέθηκαν έξω από το όριο ταξινόμησης ελαίου ψυχρής έκθλιψης (<60°C), όπως περιγράφεται από τον Bockisch (1998). Διεξήχθησαν δοκιμές εκχύλισης με και χωρίς λειτουργία του δακτυλίου θέρμανσης, αν και η έκθλιψη χωρίς θερμότητα είχε ως αποτέλεσμα την απόφραξη του κοχλιωτού πιεστηρίου και έτσι δεν μπορούσε να εκχυλιστεί έλαιο.

5.3.5 Εκχύλιση με νερό

Μια προκαταρκτική δοκιμή εκχύλισης πραγματοποιήθηκε στο διαχωριστή, Westfalia separator AG (στην πόλη Oelde της Γερμανίας) για την ανάπτυξη μιας βασισμένης στο νερό διαδικασίας, που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση ελαίου από σπόρους και πολτό καρπών υποφαούς. Η διαδικασία εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε για την ανάκτηση αυτών των ελαίων προσομοίωσε μια γενική διαδικασία εκχύλισης με νερό και όχι την κατοχυρωμένη με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας διαδικασία FRIOLEX[®], καθώς οι λεπτομέρειες της διαδικασίας δεν αποκαλύφθηκαν για λόγους κατοχύρωσης. Η ανάκτηση και ποιότητα του ελαίου που λήφθηκαν από την προσομοιωμένη διαδικασία εκχύλισης με νερό δεν αντικατοπτρίζουν απαραίτητα την ανάκτηση και ποιότητα ελαίου της διαδικασίας FRIOLEX[®].

Στον Πίνακα 5.10 παρουσιάζονται τα διαχωρισμένα κλάσματα υλικών κατά τη διάρκεια μιας εργαστηριακής τεχνικής εκχύλισης με νερό.

Τα κυρίαρχα κλάσματα υλικών ταυτοποιήθηκαν: στερεά (26,4%), χυμός (59,7% (το έλαιο και τα στερεά απομακρύνθηκαν) και ένα στρώμα κρέμας που αποτελείται από υπολειμματικά στερεά (13,8%) και έλαιο πολτού (0,13%). Θεωρήθηκε ότι η πλειονότητα του ελαίου πολτού και των αιωρούμενων στερεών αφαιρέθηκαν από τον χυμό μετά από εργασίες φυγοκέντρισης.

Οι Beveridge *et al.* (1999; 2002) έχουν επίσης περιγράψει το στρώμα κρέμας ως ένα στερεοποιημένο επιπλέον στρώμα που περιέχει ένα μείγμα αιωρούμενων στερεών και ελαίου πολτού. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από μια διαδικασία υδατικής εκχύλισης στον διαχωριστή Westfalia έδειξαν μια ανάκτηση περίπου 75% (έτος συγκομιδής 2001) σε σύγκριση με τη μέγιστη περιεκτικότητα σε έλαιο της τάξης του 2,7%_c (έτος συγκομιδής 2002 (Πίνακα 5.4)), που προσδιορίστηκε από την εκχύλιση με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη από ολόκληρους αποψυγμένους καρπούς.

Πίνακας 5.10. Κλάσματα υλικών και ανακτήσεις ελαίου από καρπούς ιπποφαούς (εκφρασμένα ως % κατά βάρος) από μια διαδικασία εκχύλισης ελαίου με νερό

Δοκιμή	Κλάσματα υλικών			
	Στερεά	Χυμός*	Στρώμα κρέμας	
			Υπολειμματικά στερεά	Έλαιο πολτού
1**	-30	-55	-12	>2
2	29,1	59,3	11,4	0,20
3	26,3	57,4	16,2	0,10
4	23,7	62,3	13,9	0,10
Μέση τιμή***	26,4	59,7	13,8	0,13
S.D.***	2,7	2,5	2,4	0,06

* Το έλαιο και τα στερεά έχουν απομακρυνθεί

** Δοκιμή εκχύλισης που πραγματοποιήθηκε στο διαχωριστή, Westfalia separator AG (στην πόλη Oelde της Γερμανίας για μια συγκομιδή καρπών του 2001). Όλες οι άλλες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε συγκομιδή του 2002

*** Στις δοκιμές 2 με 4 το n = 3

Μόνο μία δοκιμή πραγματοποιήθηκε στο διαχωριστή Westfalia (χρησιμοποιώντας 95% καθαρή αιθανόλη) και διεξήχθη κυρίως για να προσδιοριστεί η ανάκτηση ελαίου σπόρων και πολτού ιπποφαούς, χρησιμοποιώντας μια διαδικασία παρόμοια με την FRIOLEX[®]. Ωστόσο, η ανάκτηση ελαίου και τα υλικά που λήφθηκαν είναι χαμηλής αξιοπιστίας. Οι αριθμοί που παρουσιάζονται είναι μόνο κατά προσέγγιση τιμές και θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο ως απόδειξη ότι η υδατική διεργασία ήταν αποτελεσματική στην απομάκρυνση του ελαίου από ολόκληρους καρπούς. Οι δοκιμές με νερό επαναλήφθηκαν (3 δοκιμές συνολικά) στο Κέντρο Ανάπτυξης Τροφίμων (1 δοκιμή, χρησιμοποιώντας 95% καθαρή αιθανόλη) και στο

Πανεπιστήμιο της Manitoba (2 επιπλέον δοκιμές, χρησιμοποιώντας 99% καθαρή αιθανόλη).

Σε σχέση με την περιεκτικότητα σε έλαιο, που προσδιορίστηκε στον πολτό ολόκληρων καρπών με την εκχύλιση με χλωροφόρμιο/μεθανόλη (2,2%_C, Πίνακας 5.4), ανακτήθηκε κατά μέσο όρο 6% ελαίου, που αντιπροσωπεύει μια σημαντική διαφορά σε σύγκριση με την ποσότητα ελαίου, που ανακτήθηκε από το διαχωριστή Westfalia (75%).

Οι χαμηλές ανακτήσεις ελαίου, που προέκυψαν από τις δοκιμές που διεξήχθησαν στη Manitoba, υποδεικνύουν ότι οι συνθήκες της διαδικασίας δεν επαναλήφθηκαν με αυστηρό τρόπο. Οι παράμετροι επεξεργασίας, όπως η θερμοκρασία εκχύλισης και η ταχύτητα φυγοκέντρισης, μπορεί να χρειαστεί να βελτιστοποιηθούν για να επιτευχθεί η ανάκτηση ελαίου του διαχωριστή Westfalia.

Οι διαφορές στην περιεκτικότητα σε υγρασία και η διακύμανση της περιεκτικότητας σε έλαιο μεταξύ των παρτίδων καρπών (έτη συγκομιδής) που χρησιμοποιήθηκαν στο διαχωριστή Westfalia και οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο Κέντρο Ανάπτυξης Τροφίμων μπορεί επίσης να είναι παράγοντες, που συνέβαλαν στις διαφορές στις ποσότητες του εκχυλισμένου ελαίου.

Ωστόσο, σε όλες τις δοκιμές εκχύλισης με νερό, το έλαιο πολτού χαρακτηρίστηκε ως έχοντας ένα οπτικά ελκυστικό σκούρο κόκκινο χρώμα, διαυγές, μια ευχάριστη ήπια φρουτώδη μυρωδιά και παρέμεινε ως υγρό σε θερμοκρασία δωματίου (αποθηκεύτηκε για 15 μήνες σε ένα διαφανές γυάλινο φιαλίδιο, γεμάτο άζωτο).

Σπόροι του υποείδους *sinensis* με περιεκτικότητα σε έλαιο περίπου 8,5%_C (12% κατά βάρος) χρησιμοποιήθηκαν ως προκαταρκτικό υλικό για τις δοκιμές εκχύλισης ελαίου με νερό, αφού οι σπόροι από τους καρπούς της ποικιλίας Indian-Summer δεν ήταν προς το παρόν διαθέσιμοι από την πιλοτική διαδικασία. Δεν ανακτήθηκε έλαιο από τους σπόρους στον διαχωριστή Westfalia, στο Κέντρο Ανάπτυξης Τροφίμων ή στο Πανεπιστήμιο της Manitoba. Σε ό,τι αφορά το διαχωριστή Westfalia και τις εκεί δοκιμές, σχολιάστηκε ότι το μέγεθος των σωματιδίων των αλεσμένων σπόρων μπορεί να χρειαστεί να βελτιστοποιηθεί για την ανάκτηση ελαίου. Η FRIOLEX[®] έχει αποδειχθεί αποτελεσματική σε υλικά με περιεκτικότητα σε έλαιο μεγαλύτερη ενός 12%, γεγονός που μπορεί να αντικατοπτρίζει γιατί τα έλαιο σπόρων και πολτού δεν ανακτήθηκε αποτελεσματικά, χρησιμοποιώντας μια διαδικασία εκχύλισης με νερό.

5.3.6 Σύνοψη εκχύλισης ελαίου

Στον Πίνακα 5.11 παρουσιάζονται οι ανακτήσεις ελαίου για τις υπό αξιολόγηση τεχνολογίες εκχύλισης:

Πίνακας 5.11. Σύνοψη δεδομένων ανάκτησης ελαίου από δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO₂, κοχλιωτής έκθλιψης και εκχύλισης με νερό

Μέθοδος εκχύλισης	Ανάκτηση ελαίου (%)			
	Μη επεξεργασμένοι καρποί		Πιλοτικά επεξεργασμένοι καρποί	
	Σπόροι	Πολτός	Σπόροι	Νιφάδες-πολτός
Εκχύλιση με διαλύτη	Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη	100	100
SCFE-CO ₂	Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη	65,1	86,3
Κοχλιωτή έκθλιψη	Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη	41,2	Μη ανάκτηση ελαίου
Εκχύλιση με νερό	Μη ανάκτηση ελαίου	6*	Μη εφαρμόσιμη	Μη εφαρμόσιμη

* Ανάκτηση ελαίου με βάση τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε χλωροφόρμιο/μεθανόλη

Όπως σημειώνεται στον παραπάνω Πίνακα, το «μη εφαρμόσιμη» αντιπροσωπεύει δοκιμές που δεν πραγματοποιήθηκαν (συνάρτηση των τεχνολογικών περιορισμών για την επεξεργασία και την εκχύλιση ελαίου στα καθορισμένα υλικά) και το «μη ανάκτηση ελαίου» αντιπροσωπεύει δοκιμές που διεξήχθησαν αν και δεν ανακτήθηκε έλαιο.

Οι ανακτήσεις ελαίων με τις δοκιμές της SCFE-CO₂ και της κοχλιωτής έκθλιψης συγκρίθηκαν με τις δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, που είναι μια κοινή και διεξοδική μέθοδος για την ανάκτηση ελαίου. Οι δοκιμές εκχύλισης με νερό συγκρίθηκαν με την περιεκτικότητα σε έλαιο, που προσδιορίστηκε με εκχύλιση με χλωροφόρμιο/μεθανόλη.

Ο λόγος για τη μη σύγκριση των ανακτήσεων ελαίου με την εκχύλιση με νερό με δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη μπορεί να εξηγηθεί από τεχνολογικούς περιορισμούς. Η τεχνική εκχύλισης με διαλύτη περιοριζόταν σε αποξηραμένα υλικά (περίπου 10% κατά βάρος). Στην καλύτερη περίπτωση, τα αποτελέσματα που λήφθηκαν από τον

προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε έλαιο της εκχύλισης με χλωροφόρμιο/μεθανόλη χρησιμοποιήθηκαν, για να παρέχουν μια ένδειξη της αποτελεσματικότητας της τεχνικής εκχύλισης με νερό στην εκχύλιση ελαίου πολτού.

Ενώ η εκχύλιση με διαλύτη με χρήση πετρελαϊκού αιθέρα έχει αναγνωριστεί ως αποδεκτή μέθοδος για τη μέτρηση της περιεκτικότητας σε έλαιο, δεν θα πρέπει να γίνεται άμεση σύγκριση με εκείνη της μεθόδου εκχύλισης με χλωροφόρμιο/μεθανόλη για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε έλαιο. Τα μη πολικά λιπίδια, όπως οι τριακυλογλυκερόλες, είναι πιο διαλυτά σε μη πολικούς διαλύτες, όπως ο πετρελαϊκός αιθέρας. Το χλωροφόρμιο, ως πολικός διαλύτης, έχει την τάση να διαλύει πολικά λιπίδια, όπως τα φωσφολιπίδια. Έτσι, η περιεκτικότητα σε έλαιο μπορεί να προσδιοριστεί, χρησιμοποιώντας είτε πετρελαϊκό αιθέρα είτε χλωροφόρμιο ως διαλύτη εκχύλισης.

Ωστόσο, τα συστατικά του εξαγόμενου ελαίου μπορεί να διαφέρουν πολύ (Johnson and Lusas 1983). Οι ανακτήσεις ελαίου από τις υπό αξιολόγηση τεχνολογίες εκχύλισης αντιπροσωπεύουν μη εξευγενισμένο έλαιο. Τα εκχυλισμένα έλαια μπορεί να περιέχουν μη σχετικά συστατικά ελαίου ή ακαθαρσίες που μπορεί να ενισχύσουν τις τιμές ανάκτησης ελαίου.

Με βάση αποκλειστικά τη μάζα του ανακτώμενου ελαίου, η SCFE-CO₂ αποδείχτηκε σαφώς ότι είναι η προτιμώμενη τεχνολογία για την εξαγωγή ελαίου από αποξηραμένα υλικά ιπποφαούς και πιο συγκεκριμένα σπόρους (6,1%) και νιφάδες-πολτό (86,3%). Η κοχλιωτή έκθλιψη αποδείχτηκε αποτελεσματική για την ανάκτηση ελαίου σε χαμηλότερες, ωστόσο, ανακτήσεις (περίπου 40%) σε σύγκριση με την SCFE-CO₂. Υψηλότερες θερμοκρασίες εκχύλισης (>60%) κατά την κοχλιωτή έκθλιψη μπορεί να έχουν καταστρέψει τα ευαίσθητα στη θερμότητα, θρεπτικά συστατικά του ελαίου.

Οι Dauksas *et al.* (2002) έχουν αναφέρει ανακτήσεις ελαίου από σπόρους *Nigella damascena* L., χρησιμοποιώντας ψυχρή έκθλιψη, εκχύλιση Soxhlet (διαιθυλαιθέρας) και SCFE-CO₂ (40°C και 35 MPa). Υποθέτοντας 100% ανάκτηση ελαίου από την εκχύλιση Soxhlet, οι ανακτήσεις ελαίου ψυχρής έκθλιψης και SCFE-CO₂ προσδιορίστηκαν σε 23% και 91% αντίστοιχα. Η χαμηλή ανάκτηση ελαίου από την ψυχρή έκθλιψη αποδόθηκε στη χαμηλή απόδοση του μηχανικού πιεστηρίου. Οι Muuse *et al.* (1994) έχουν αναφέρει μια ανάκτηση ελαίου της τάξης του 40%, ελαίου που συμπίεστηκε απευθείας από ολόκληρους σπόρους *Dimorphotheca pluvialis* L., χρησιμοποιώντας κοχλιωτό πιεστήριο.

5.4 Ποιότητα ελαίου

Η ποιότητα του ελαίου αξιολογήθηκε για τα έλαια καρπών της ποικιλίας Indian-Summer (συγκομιδή Νοεμβρίου 2001 και Νοεμβρίου 2002) τον Σεπτέμβριο του 2003, υποδεικνύοντας περίοδο αποθήκευσης 23 και 11 μηνών αντίστοιχα πριν από την ποιοτική ανάλυση. Η συζήτηση σχετικά με την ποιότητα του ελαίου περιορίζεται σε επιλεγμένα συστατικά λιπαρών οξέων με συγκεντρώσεις >1%, τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες με συγκεντρώσεις >1%, ολικά καροτενοειδή και στερόλες. Μόνο 1 δείγμα αναλύθηκε (εις διπλούν) για κάθε έτος συγκομιδής (2001 και 2002), υλικό (σπόροι, πολτός και νιφάδες-πολτός) και τεχνολογία εκχύλισης ελαίου (εκχύλιση με διαλύτη, SCFE-CO₂, κοχλιωτή έκθλιψη και εκχύλιση με). Η διαθεσιμότητα ελαίου, το κόστος της δοκιμής ανάλυσης ποιότητας και η διάρκεια της δοκιμής περιορίσαν τον αριθμό των δειγμάτων που θα μπορούσαν να αναλυθούν.

5.4.1 Λιπαρά οξέα

Τα κύρια λιπαρά οξέα και οι συγκεντρώσεις τους (>98%) στο έλαιο των σπόρων που λαμβάνεται από την εκχύλιση με χλωροφόρμιο/μεθανόλη παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.12. Οι συγκεντρώσεις εκφράζονται ως ποσοστό μάζας (% κατά βάρος σε g/ g) των συνολικών λιπαρών οξέων. Το λινολεϊκό (18:2*n*-6) και το λινολενικό οξύ (18:3*n*-3) ήταν τα κυρίαρχα λιπαρά οξέα στο έλαιο των σπόρων με μέσες συγκεντρώσεις 35% και 36% αντίστοιχα. Η βιβλιογραφία έχει δείξει παρόμοιες συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων μεταξύ αυτών, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.12 (Yang and Kallio 2002 α).

Πίνακας 5.12. Κύρια λιπαρά οξέα και επίπεδα συγκέντρωσης στο έλαιο σπόρων ως ποσοστό μάζας (% κατά βάρος) των συνολικών λιπαρών οξέων

Λιπαρά οξέα	Εκχύλιση με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη					
	Σπόροι (2001)		Σπόροι (2002)		Επεξεργασμένοι σπόροι (2002)	
	Μέση τιμή	S.D.*	Μέση τιμή	S.D.*	Μέση τιμή	S.D.*
16:0 (Παλμιτικό)	7,8	0,1	7,5	0,1	7,5	0,1
18:0 (Στεατικό)	3,2	0,01	2,9	0,03	2,8	0,01
18:1 <i>n</i> -9 (Ελαϊκό)	15,0	0,1	13,5	0,001	13,4	0,03

18:1n-7 (11-οκταδεκανοϊκό)	2,3	0,03	2,3	0,01	2,3	0,02
18:2n-6 (Λινολεϊκό)	33,4	0,2	36,2	0,2	36,3	0,2
18:3n-3 (Λινολενικό)	36,3	0,004	35,5	0,03	35,9	0,2
* n=2						

Το έτος συγκομιδής (2001 και 2002) είχε κάποια επίδραση στις συγκεντρώσεις των λιπαρών οξέων. Οι σπόροι (έλαιο) από τη συγκομιδή 2002 είχαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις ελαϊκού (18:1n-9) (13,5%) και λινολενικού οξέος (35,5%) και υψηλότερη συγκέντρωση λινελαϊκού οξέος (36,2%) σε σύγκριση με το έτος συγκομιδής 2001. Η επεξεργασία (ζήρανση των σπόρων στους 50°C για 24 ώρες) είχε μικρή ή καθόλου επίδραση στις συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων.

Όλες οι τυπικές αποκλίσεις, που παρουσιάζονται στον συγκεκριμένο Πίνακα, αντιπροσωπεύουν μόνο την επαναληψιμότητα της μεθόδου ανάλυσης, εκτός εάν αναφέρεται διαφορετικά. Ενώ μπορούν να γίνουν περιγραφικά σχόλια σχετικά με την επίδραση του έτους συγκομιδής και της επεξεργασίας στις συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων, δεν θα πρέπει να εξαχθούν οριστικά συμπεράσματα. Η ανάλυση διεξήχθη σε μεμονωμένα δείγματα, που επαναλήφθηκαν για επιβεβαίωση της επαναληψιμότητας των μετρήσεων και τα δείγματα δεν αντιπροσωπεύουν απαραίτητα τον συνολικό πληθυσμό.

Στον Πίνακα 5.13 παρουσιάζονται τα κύρια λιπαρά οξέα (>98%) στο έλαιο σπόρων από δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO₂ και κοχλιωτή έκθλιψη. Δεν υπήρξαν εμφανείς δραματικές διαφορές στις συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων μεταξύ των μεθόδων εκχύλισης. Η κοχλιωτή έκθλιψη παρήγαγε ένα έλαιο με χαμηλότερη συγκέντρωση παλμιτικού οξέος (16:0) (6,7%) και υψηλότερη συγκέντρωση λινολενικού οξέος (38,5%) σε σύγκριση με τις δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη και SCFE-CO₂.

Δεν υπήρξε διαφορά στη σύνθεση λιπαρών οξέων του ελαίου σπόρων μεταξύ των δοκιμών της SCFE-CO₂, που διεξήχθησαν κατά τη διάρκεια της εκχύλισης 3 και 6 ωρών. Επιπλέον, δεν υπήρχε διαφορά στη σύνθεση των λιπαρών οξέων σε σχέση με τους χρόνους άλεσης (10 sec και 30 sec). Απαιτούνται βέλτιστοι χρόνοι άλεσης, για να ελαχιστοποιηθούν οι ανεπιθύμητες ενέργειες, όπως η παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων (FFAs) που μπορούν να αυξηθούν και 40% με 50% με άλεση (Dauksas *et al.*, 2002). Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα δεν μετρήθηκαν στην παρούσα έρευνα.

Πίνακας 5.13. Κύρια λιπαρά οξέα και επίπεδα συγκέντρωσης στο έλαιο σπόρων από δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO₂ και κοχλιωτής έκθλιψης (εκφρασμένα ως ποσοστό μάζας (% κατά βάρος) των συνολικών λιπαρών οξέων)

Λιπαρά οξέα	Σπόροι (2002)					
	Εκχύλιση με διαλύτη		SCFE-CO ₂ *		Κοχλιωτή έκθλιψη	
	Μέση τιμή	S.D.**	Μέση τιμή	S.D.**	Μέση τιμή	S.D.**
16:0 (Παλμιτικό)	7,0	0,1	7,2	0,3	6,7	0,2
18:0 (Στεατικό)	2,6	0,04	2,4	0,1	2,5	0,01
18:1n-9 (Ελαϊκό)	13,6	0,02	13,0	0,3	13,6	0,04
18:1n-7 (11-οκταδεκανοϊκό)	2,1	0,1	1,9	0,01	1,9	0,05
18:2n-6 (Λινολεϊκό)	35,5	0,2	35,9	0,1	35,3	0,1
18:3n-3 (Λινολενικό)	37,4	0,1	37,9	0,1	38,5	0,2

* Μία επιλεγμένη δοκιμή εκχύλισης 3 ωρών, άλεσης 30 sec(παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν για την εκχύλιση 6 ωρών των 10 secκαι 30 secάλεσης)

** n=2

Η διακύμανση μεταξύ των δεδομένων, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.13, μπορεί να αποδοθεί στον χρόνο αποθήκευσης των καρπών, των επεξεργασμένων υλικών και του ελαίου πριν από τον προσδιορισμό των λιπαρών οξέων. Επιπλέον, οι συνθέσεις των λιπαρών οξέων είναι απλώς περιγραφικές και δεν αντικατοπτρίζουν απαραίτητα την απόδοση της τεχνολογίας εκχύλισης.

Τα κύρια λιπαρά οξέα και οι συγκεντρώσεις τους (>98%) προσδιορίστηκαν από έλαιο πολτού, που εκχυλίστηκε με χλωροφόρμιο/μεθανόλη (Πίνακας 5.14). Το παλμιτικό και το παλμιτολεϊκό οξύ (16:1) ήταν τα κυρίαρχα λιπαρά οξέα που βρέθηκαν στο έλαιο πολτού και νιφάδων-πολτού με μέσα επίπεδα συγκέντρωσης 35% και 36% αντίστοιχα. Η βιβλιογραφία έδειξε παρόμοιες συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων μεταξύ αυτών που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.14 (Yang and Kallio, 2002 β). Το έτος συγκομιδής (2001 και 2002) είχε κάποια επίδραση στις συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων του μη επεξεργασμένου πολτού από ολόκληρους αποψυγμένους καρπούς (Πίνακας 5.14).

Η επεξεργασία (παραγωγή νιφάδων-πολτού με ξήρανση στους 50°C για 24 ώρες) μείωσε τη συγκέντρωση του παλμιτολεϊκού οξέος (έτος συγκομιδής 2002) σε 34,4% (από 37,5% για τον μη επεξεργασμένο πολτό το έτος συγκομιδής 2002) και αύξησε τη συγκέντρωση νευρονικού οξέος (24:1) από το μέσο όρο του 0,2% στο 1.1%,

Και πάλι η διακύμανση μεταξύ των δεδομένων, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.14, μπορεί να αποδοθεί στη διάρκεια αποθήκευσης των καρπών, των επεξεργασμένων υλικών και του ελαίου πριν από τον προσδιορισμό των λιπαρών οξέων.

Πίνακας 5.14. Κύρια λιπαρά οξέα και επίπεδα συγκέντρωσης στο έλαιο σπόρων από δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO₂ και κοχλιωτής έκθλιψης (εκφρασμένα ως ποσοστό μάζας (% κατά βάρος) των συνολικών λιπαρών οξέων)

Λιπαρά οξέα	Εκχύλιση με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη							
	Πολτός (2001)		Πολτός (2002)		Νιφάδες-πολτός (2002)		Χυμός (2002)	
	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.*
16:0 (Παλμιτικό)	39,8	0,3	34,4	0,8	34,8	0,3	34,4	0,8
16:1 (Παλμιτολεϊκό)	35,8	0,1	37,5	0,7	34,4	0,01	38,4	0,4
18:0 (Στεατικό)	1,3	0,04	1,2	0,01	1,2	0,005	1,0	0,03
18:1n-9 (Ελαϊκό)	3,3	0,1	3,0	0,04	3,4	0,03	3,4	0,1
18:1n-7 (11-οκταδεκανοϊκό)	5,9	0,1	7,4	0,2	7,1	0,03	7,4	0,2
18:2n-6 (Λινολεϊκό)	11,0	0,04	13,2	0,02	13,5	0,1	12,7	0,1
18:3n-3 (Λινολενικό)	1,0	0,04	1,4	0,01	2,0	0,2	1,3	0,03
24:1 (Νευρονικό)	0,2	0,001	0,1	0,02	1,1	0,01	0,02	0,03

* n=3 (αλλιώς n=2)

Η σύνθεση λιπαρών οξέων του ελαίου χυμού ήταν παρόμοια με εκείνη του πολτού και των νιφάδων-πολτού (2001 και 2002), υποδεικνύοντας ότι ο χυμός και το έλαιο πολτού είναι τα ίδια. Και πάλι, ενώ μπορούν να γίνουν περιγραφικά σχόλια σχετικά με την επίδραση του έτους συγκομιδής και της επεξεργασίας στις συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων, δεν πρέπει να εξαχθούν οριστικά συμπεράσματα. Η ανάλυση διεξήχθη σε μεμονωμένα δείγματα, που επαναλήφθηκαν μόνο για επιβεβαίωση της επαναληψιμότητας των μετρήσεων και τα δείγματα δεν αντιπροσωπεύουν απαραίτητα τον συνολικό πληθυσμό.

Στον Πίνακα 5.15 παρουσιάζονται τα κύρια λιπαρά οξέα και οι συγκεντρώσεις τους (>98%) στο έλαιο πολτού από δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη (νιφάδες-πολτός), SCFE-CO₂ (νιφάδες-πολτός) και εκχύλιση με νερό (αποψυγμένοι ολόκληροι καρποί). Συνολικά, οι συγκεντρώσεις των λιπαρών οξέων στο έλαιο πολτού δεν άλλαξαν με τη μέθοδο εκχύλισης ή την πρώτη ύλη (μη επεξεργασμένος πολτός και νιφάδες-πολτός).

Μόνο η συγκέντρωση παλμιτολεϊκού οξέος ήταν ελαφρώς υψηλότερη (περίπου 2,9%) για το εκχυλισμένο με νερό έλαιο σε σύγκριση με τις δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη και SCFE-CO₂. Το εκχυλισμένο με νερό έλαιο πολτού (από ολόκληρους αποψυγμένους καρπούς) είχε τη χαμηλότερη συγκέντρωση νευρονικού οξέος (0,05%). Και πάλι, δεν υπήρχε διαφορά στη σύνθεση των λιπαρών οξέων στο έλαιο πολτού, μεταξύ των δοκιμών SCFE-CO₂ που διεξήχθησαν σε διάρκεια 3 και 6 ωρών (δεν διεξήχθη λειτουργία άλεσης σε νιφάδες-πολτό).

Πίνακας 5.15. Κύρια λιπαρά οξέα και επίπεδα συγκέντρωσης στο έλαιο πολτού από δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO₂ και κοχλιωτή έκθλιψη (εκφρασμένα ως ποσοστό μάζας (% κατά βάρος) των συνολικών λιπαρών οξέων)

Λιπαρά οξέα	Πολτός (2002)					
	Εκχύλιση με διαλύτη		SCFE-CO ₂ *		Κοχλιωτή έκθλιψη	
	Μέση τιμή	S.D.**	Μέση τιμή	S.D.**	Μέση τιμή	S.D.**
16:0 (Παλμιτικό)	35,2	0,1	35,5	0,01	34,4	0,004
16:1 (Παλμιτολεϊκό)	35,0	0,03	36,3	0,1	38,5	0,01
18:0 (Στεατικό)	1,2	0,01	1,1	0,0	1,1	0,0
18:1n-9 (Ελαϊκό)	3,3	0,1	3,5	0,03	3,2	0,01
18:1n-7 (11-οκταδεκανοϊκό)	6,9	0,01	6,9	0,05	7,3	0,02
18:2n-6 (Λινολεϊκό)	12,8	0,01	12,4	0,1	13,0	0,1
18:3n-3 (Λινολενικό)	1,5	0,01	1,2	0,005	1,1	0,01
24:1 (Νευρονικό)	1,3	0,1	0,9	0,02	0,05	0,01

* Δοκιμή εκχύλισης 3 ωρών, άλεσης 30 sec

** n=2

Ενώ τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν για το έλαιο σπόρων και πολτού ήταν σύμφωνα με τα έτη συγκομιδής και την επίδραση της επεξεργασίας, η διακύμανση μπορεί να αποδοθεί στη διάρκεια αποθήκευσης των καρπών, των επεξεργασμένων υλικών και του ελαίου πριν από τον προσδιορισμό των λιπαρών οξέων. Επιπλέον, οι συνθέσεις λιπαρών οξέων που παρατίθενται στον Πίνακα 5.15 είναι απλώς περιγραφικές και δεν αντικατοπτρίζουν απαραίτητα την απόδοση της τεχνολογίας εκχύλισης.

5.4.2 Τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες

Οι συγκεντρώσεις (>98%) τοκοφερολών και τοκοτριενολών στο έλαιοσπόρων, που εκχυλίζονται με χλωροφόρμιο/μεθανόλη, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.16. Το έλαιο σπόρων αποτελούνταν κυρίως από α-τοκοφερόλη (βιταμίνη Ε) και γ-τοκοφερόλη, αντιστοιχώντας έτσι σε ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 90% των συνολικών τοκοφερολών και τοκοτριενολών. Αυτή η τάση ήταν επίσης εμφανής στη βιβλιογραφία που μελετήθηκε (Kallio *et al.*, 2002 β).

Πίνακας 5.16.Κύριες τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες και επίπεδά τους στο έλαιο σπόρων(εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου)

Τοκοφερόλες/ τοκοτριενόλες	Εκχύλιση με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη					
	Σπόροι (2001)		Σπόροι (2002)		Επεξεργασμένοι σπόροι (2002)	
	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.
α-τοκοφερόλη	142,2	17,0	80,3	13,3	121,0	6,2
β-τοκοφερόλη	8,4	0,0001	8,8	0,05	9,5	0,6
γ-τοκοφερόλη	111,5	0,8	115,6	4,0	120,0	5,4
δ-τοκοφερόλη	4,7	0,2	5,9	0,2	6,4	0,9
β-τοκοτριενόλη	4,6	0,4	6,2	0,2	6,7	0,3
Πλαστοχρωμανόλη-8	4,5	0,4	2,8	0,5	2,9	0,2
n=2						

Υπήρχαν διαφορές στα επίπεδα τοκοφερόλης (α-τοκοφερόλη, β-τοκοφερόλη, γ-τοκοφερόλη και δ-τοκοφερόλη) και τοκοτριενολών (β-τοκοτριενόλη και πλαστοχρωμανόλη-8 (plastochromanol-8), ένα παράγωγο της γ-τοκοτριενόλης) μεταξύ των ετών συγκομιδής (2001 και 2002), με σημαντικές διαφορές στα επίπεδα α-τοκοφερόλης για το έτος συγκομιδής 2001 (142,4 mg/100 γελαιίου) και το 2002 (80,9 mg/100 γελαιίου).

Ωστόσο, δεν πρέπει να συναχθούν οριστικά συμπεράσματα με βάση το έτος συγκομιδής ως τον μοναδικό παράγοντα που συμβάλλει στις διαφορές στα επίπεδα τοκοφερόλης και τοκοτριενόλης. Οι καρποί του έτους συγκομιδής 2001 ήταν αποθηκευμένα κατά 12 μήνες περισσότερο από τους καρπούς του έτους συγκομιδής 2002. Ο Beveridge (2003) έδειξε μέσους όρους και τυπικές αποκλίσεις των επιπέδων α-, β-, γ- και δ-τοκοφερόλης στο έλαιο σπόρων της ποικιλίας Indian-Summer της τάξης

των 155 mg/100 g ελαίου (S.D. = 7), 16,4 mg/100 g ελαίου (S.D. = 1.7), 139.4 mg/100 g ελαίου (S.D. = 2.8) και 11.3 mg/100 g ελαίου (S.D. = 1.4).

Ενώ μπορούν να γίνουν περιγραφικά σχόλια σχετικά με την επίδραση του έτους συγκομιδής και της επεξεργασίας στα επίπεδα τοκοφερόλης/τοκοτριενόλης, δεν θα πρέπει να εξαχθούν οριστικά συμπεράσματα δεδομένου ότι οι δοκιμές ανάλυσης διεξήχθησαν με μεμονωμένα δείγματα. Γενικά υψηλότερα επίπεδα τοκοφερολών και τοκοτριενολών (Πίνακας 5.16) και πιο συγκεκριμένα των α- και γ-τοκοφερόλης ήταν εμφανή στους επεξεργασμένους σπόρους. Η ανάλυση τοκοφερόλης και τοκοτριενόλης για το έλαιο σπόρων από καρπούς που συγκομίστηκαν τον Νοέμβριο του 2002, διεξήχθη τον Σεπτέμβριο του 2003, οπότε και εκχυλίστηκε το έλαιο σπόρων. Επιπλέον, η ανάλυση τοκοφερόλης και τοκοτριενόλης πραγματοποιήθηκε τον Σεπτέμβριο του 2003 σε σπόρους, που είχαν υποστεί επεξεργασία 4 μήνες πριν, τον Μάιο του 2003.

Ενώ παραμένει ασαφές γιατί οι επεξεργασμένοι σπόροι περιείχαν υψηλότερα επίπεδα τοκοφερολών και τοκοτριενολών σε σύγκριση με τους μη επεξεργασμένους σπόρους από το ίδιο έτος συγκομιδής, η περίοδος αποθήκευσης 11 μηνών (Νοέμβριος 2002 έως Σεπτέμβριος 2003) και η μέθοδος αποθήκευσης μπορεί να είναι πιθανοί παράγοντες που εξηγούν αυτή τη διαφορά. Η διάρκεια και η μέθοδος αποθήκευσης μπορούν να αλλάξουν τον ρυθμό οξειδωσης, οδηγώντας σε αποδόμηση των τοκοφερολών και των τοκοτριενολών (Beveridge, 2003). Οι χύδην καρποί διατηρήθηκαν κατεψυγμένοι (στους -25°C) σε ασφράγιστες πλαστικές σακούλες, ενώ οι επεξεργασμένοι σπόροι σφραγίστηκαν αμέσως σε σάκους με φερμουάρ και διατηρήθηκαν στο ψυγείο στους -5°C μέχρι την ανάλυση.

Στον Πίνακα 5.17 παρουσιάζονται οι κύριες τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες που αποτελούν περισσότερο από 98% των συνολικών τοκοφερολών και τοκοτριενολών στο έλαιο σπόρων από δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE- CO_2 και κοχλιωτής έκθλιψης.

Τα επίπεδα της α-τοκοφερόλης, της κυρίαρχης τοκοφερόλης στο έλαιο πολτού, άλλαξαν με τη μέθοδο εκχύλισης, δηλαδή της εκχύλισης με διαλύτη (225,4 mg/100 g ελαίου), της SCFE- CO_2 (170,5 έως 308,7 mg/100 g ελαίου) και της κοχλιωτής έκθλιψης (147,8 mg/100 g ελαίου). Οι κυρίαρχες αλλαγές σημειώθηκαν στα επίπεδα α-τοκοφερόλης και γ-τοκοφερόλης που αυξήθηκαν με τη διάρκεια της εκχύλισης (3 έως 6 ώρες) και να μειώθηκαν με την αύξηση των χρόνων άλεσης (10 έως 30 sec) (Πίνακας 5.17).

Οι μεγαλύτερης διάρκειας εκχυλίσσεις αύξησαν την ποσότητα των τοκοφερολών που εκχυλίστηκαν, ενώ η παραγωγή θερμότητας κατά τη διάρκεια παρατεταμένης άλεσης (10 sec έως 30 sec) μπορεί να προκαλέσει μείωση των επιπέδων τοκοφερόλης και τοκοτριενόλης. Τα επίπεδα α-τοκοφερόλης και γ-τοκοφερόλης στο εκχυλισμένο έλαιο σπόρων ήταν χαμηλότερα για το έλαιο της κοχλιωτής έκθλιψης σε σύγκριση με το έλαιο της εκχύλισης με διαλύτη και της SCFE-CO₂ (6 ώρες/ 10 sec).

Η δημιουργία τριβής και τελικά θερμότητας με αποτέλεσμα θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 60°C μπορεί να έχει προκαλέσει θερμική αποικοδόμηση της α-τοκοφερόλης και της γ-τοκοφερόλης. Η πλαστοχρωμανόλη-8 κυμάνθηκε σε ένα ποσοστό μικρότερο του 5% μεταξύ των δοκιμών εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO₂ και κοχλιωτής έκθλιψης και για το λόγο αυτό δεν παρουσιάστηκε στον Πίνακα 5.17. Οι τοκοφερόλες και οι τοκοτριενόλες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.17 είναι απλώς περιγραφικές και δεν αντικατοπτρίζουν απαραίτητα την απόδοση της τεχνολογίας εκχύλισης.

Πίνακας 5.17.Κύριες τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες και επίπεδά τους στο έλαιο σπόρων από δοκιμές με την εκχύλιση με διαλύτη, την SCFE-CO₂ και την κοχλιωτή έκθλιψη (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου)

Σπόροι (2002)										
Τοκοφερόλες/ τοκοτριενόλες	Εκχύλιση με διαλύτη		SCFE-CO₂*						Κοχλιωτή έκθλιψη	
			3 ώρες/ 30 sec		6 ώρες/ 10 sec		6 ώρες/ 30 sec			
	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.
α-τοκοφερόλη	223,4	11,8	170,5	36,9	308,7	17,3	196,7	18,3	147,8	4,4
β-τοκοφερόλη	11,8	0,1	11,2	0,3	15,7	0,2	12,1	0,3	8,1	0,02
γ-τοκοφερόλη	177,4	4,5	154,2	18,4	228,3	4,8	176,0	10,2	127,0	4,1
δ-τοκοφερόλη	8,0	0,1	8,8	0,3	12,6	1,1	8,6	0,2	5,3	0,1
β-τοκοτριενόλη	9,7	0,3	7,6	1,5	11,4	0,4	9,1	0,6	7,2	0,4
n=2										

Ο Oomah (2003) συνόψισε τις συνθέσεις τοκοφερόλης σε έλαιο σπόρων με διάφορες μεθόδους εκχύλισης. Τα επίπεδα α-τοκοφερόλης για την εκχύλιση με διαλύτη (εξάνιο), την SCFE-CO₂ (η τεχνική δεν περιγράφεται) και την έκθλιψη (η τεχνική δεν περιγράφεται) ήταν 46,7mg/100 g ελαίου, 46,7 mg/100 g ελαίου και 42,2 mg/100 g ελαίου σε σύγκριση με τα 223,4 (εκχύλιση με διαλύτη με χρήση πετρελαϊκού αιθέρα

)mg/100 g ελαίου, 196,7 (SCFE-CO₂) mg/100 g ελαίου και 147,8 (κοχλियोτή έκθλιψη) mg/100 g ελαίου για την τρέχουσα έρευνα. Ωστόσο, τα επίπεδα βιταμίνης E ήταν 215,7mg/100 g ελαίου, 190,1 mg/100 g ελαίου και 158,4 mg/100 g ελαίου για την εκχύλιση με εξάνιο, την SCFE-CO₂ και την έκθλιψη αντίστοιχα.

Αυτές οι τιμές είναι αξιοσημείωτα κοντά στις τιμές που προσδιορίζονται για την α-τοκοφερόλη στην παρούσα έρευνα. Ενώ μεγάλες και μικρές διαφορές στα επίπεδα της α-τοκοφερόλης μπορεί να αποδοθούν στο υποείδος ή την ποικιλία φυτών και τις συνθήκες ανάπτυξης, η έκθλιψη έχει αποδειχθεί ότι παράγει έλαιο σπόρων με το χαμηλότερο επίπεδο α-τοκοφερόλης.

Οι κύριες τοκοφερόλες και οι τοκοτριενόλες ταυτοποιήθηκαν και οι συγκεντρώσεις τους (για ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 98%) προσδιορίστηκαν για το έλαιο πολτού, που εκχυλίστηκε με χλωροφόρμιο/μεθανόλη (Πίνακας 5.18). Οι κυρίαρχες τοκοφερόλες που βρέθηκαν στο έλαιο πολτού ήταν η α-τοκοφερόλη και η β-τοκοφερόλη, με την α-τοκοφερόλη να αποτελεί το 79% έως 85% των συνολικών τοκοφερολών και τοκοτριενολών που εντοπίστηκαν.

Οι Kallio *et al.* (2002 β) έχουν αναφέρει ένα ελαφρώς ευρύτερο εύρος για την α-τοκοφερόλη με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 76% έως 89%. Οι Kallio *et al.* (2002 β) έχουν προσδιορίσει τα επίπεδα α-τοκοφερόλης σε έλαιο πολτού των υποειδών *sinensis* και *mongolicana* είναι ίσα με 194 mg/100 g ελαίου και 136 mg/100 g ελαίου, περίπου δηλαδή το 50% των επιπέδων α-τοκοφερόλης που διαπιστώθηκαν για το έλαιο πολτού της ποικιλίας Indian-Summer.

Υπήρχαν διαφορές στα επίπεδα τοκοφερόλης και τοκοτριενόλης με το έτος συγκομιδής (2001 και 2002) και την επεξεργασία. Λαμβάνοντας υπόψη τους 23 μήνες αποθήκευσης στους -25°C, το έλαιο πολτού από αποψυγμένους καρπούς του 2001 είχε υψηλότερο επίπεδο α-τοκοφερόλης (345,0 mg/100 g ελαίου) από το έλαιο πολτού από αποψυγμένους καρπούς του 2002 (281,9 mg/100 g ελαίου) μετά από 11 μήνες αποθήκευσης στην ίδια θερμοκρασία αποθήκευσης. Η επεξεργασία είχε ένα λογικό αποτέλεσμα, μειώνοντας τα επίπεδα α-τοκοφερόλης στις νιφάδες-πολτό, που μπορεί να αποδοθούν στην ξήρανση, παράδοση και αποθήκευση των νιφάδων-πολτού. Στο χυμό παρατηρήθηκε χαμηλότερη τιμή α-τοκοφερόλης (110,4 mg/100 g ελαίου).

Πίνακας 5.18.Κύριες τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες και επίπεδά τους στο έλαιο πολτού (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου)

Τοκοφερόλες/ τοκοτριενόλες	Εκχύλιση με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη							
	Πολτός (2001)		Πολτός (2002)		Νιφάδες-πολτός (2002)		Χυμός (2002)	
	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.*
α-τοκοφερόλη	345,0	20,3	281,9	21,4	220,8	0,0	110,4	156,1
β-τοκοφερόλη	23,5	1,28	20,6	2,8	21,1	0,2	15,6	1,1
γ-τοκοφερόλη	5,9	0,6	9,7	2,7	11,1	0,3	6,9	0,5
δ-τοκοφερόλη	2,7	0,2	5,9	1,0	6,5	0,3	1,5	0,4
γ-τοκοτριενόλη	6,5	0,28	9,0	5,8	1,7	1,2	3,9	0,8
Πλαστοχρωμανόλη-8	20,8	0,6	16,2	1,2	13,2	0,15	12,9	0,1
* n=3 (αλλιώς n=2)								

Το έλαιο πολτού που εκχυλίστηκε με διαλύτη περιείχε το υψηλότερο επίπεδο α-τοκοφερόλης (143,7 mg/100 g ελαίου), ακολουθούμενο από εκχυλισμένο με νερό έλαιο πολτού (138,4 mg/100 g ελαίου) και τέλος το έλαιο πολτού από την SCFE-CO₂ (101,1 mg/100 g ελαίου έως 113,0 mg/100 g ελαίου) (Πίνακας 5.19). Ενώ ο χρόνος άλεσης δεν ήταν εφαρμόσιμος για την προετοιμασία των νιφάδων-πολτού πριν από την εκχύλιση, οι μεγαλύτερες διάρκειες εκχύλισης (από 3 έως 6 ώρες) που σχετίζονται με την SCFE-CO₂ αύξησαν το επίπεδο της α-τοκοφερόλης από 101,1 mg/100 g ελαίου σε 113,0 mg/100 g ελαίου, μια τάση που σημειώθηκε με την εκχύλιση ελαίου σπόρων, όπως συζητήθηκε προηγουμένως.

Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι ενώ το έλαιο πολτού που εκχυλίστηκε με διαλύτη περιείχε το υψηλότερο επίπεδο α-τοκοφερόλης, η συγκέντρωση των συνολικών τοκοφερολών και τοκοτριενολών ήταν χαμηλότερη (77,3%) από εκείνη του εκχυλισμένου με νερού ελαίου πολτού (84,5%) (Πίνακας 5.20). Και πάλι, η συγκέντρωση τοκοφερόλης ή τοκοτριενόλης εκφράστηκε ως ποσοστό μάζας (%) των συνολικών τοκοφερολών και τοκοτριενολών στο έλαιο πολτού.

Τέλος η διακύμανση μεταξύ των δεδομένων μπορεί να αποδοθεί στη διάρκεια αποθήκευσης των καρπών, των επεξεργασμένων υλικών και του ελαίου πριν από τον προσδιορισμό της ολικής τοκοφερόλης και τοκοτριενόλης. Επιπλέον, η ανάλυση των επιπέδων τοκοφερόλης και τοκοτριενόλης (σε mg/100 g ελαίου ή %) είναι απλώς περιγραφική και δεν αντικατοπτρίζει απαραίτητα την απόδοση της τεχνολογίας εκχύλισης.

Πίνακας 5.19. Κύριες τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες και επίπεδά τους σε έλαιο πολτού σε δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO₂ και εκχύλιση με νερό (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου)

Πολτός (2002)								
Τοκοφερόλες/ τοκοτριενόλες	Εκχύλιση με διαλύτη		SCFE-CO₂				Κοχλιωτή έκθλιψη	
	Μέση τιμή	S.D.	3 ώρες		6 ώρες		Μέση τιμή	S.D.
			Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.		
α-τοκοφερόλη	143,7	7,9	101,1	16,2	113,0	12,1	138,4	11,4
β-τοκοφερόλη	14,5	0,1	11,3	0,01	12,6	0,5	9,4	1,5
γ-τοκοφερόλη	7,2	0,4	6,7	0,1	7,0	0,2	3,0	0,21
δ-τοκοφερόλη	5,3	1,2	6,0	0,03	6,2	0,2	Δεν προσδιορίστηκε	Δεν προσδιορίστηκε
γ-τοκοτριενόλη	2,3	0,6	2,3	0,003	2,5	1,0	2,9	0,2
Πλαστοχρωμανόλη-8	8,1	0,2	1,6	0,4	1,9	1,1	8,8	1,0
δ-τοκοτριενόλη	4,4	0,3	6,1	1,1	5,9	0,7	Δεν προσδιορίστηκε	Δεν προσδιορίστηκε
n=2								

Πίνακας 5.20. Κύριες τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες και επίπεδά τους στο έλαιο πολτού σε δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO₂ και εκχύλισης με νερό (εκφρασμένα ως ποσοστό μάζας (% κατά βάρος) των συνολικών τοκοφερολών και τοκοτριενολών)

Πολτός (2002)								
Τοκοφερόλες/ τοκοτριενόλες	Εκχύλιση με διαλύτη		SCFE-CO₂				Κοχλιωτή έκθλιψη	
	Μέση τιμή	S.D.	3 ώρες		6 ώρες		Μέση τιμή	S.D.
			Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.		
α-τοκοφερόλη	77,3	0,02	74,2	2,6	75,2	0,1	84,5	0,4
β-τοκοφερόλη	7,8	0,4	8,4	1,1	8,4	0,6	5,7	0,4
γ-τοκοφερόλη	3,9	0,02	5,0	0,7	4,7	0,4	1,8	0,03
δ-τοκοφερόλη	2,9	0,5	4,5	0,5	4,2	0,2	Δεν προσδιορίστηκε	Δεν προσδιορίστηκε
γ-τοκοτριενόλη	1,2	0,2	1,7	0,2	1,6	0,5	1,8	0,1
Πλαστοχρωμανόλη-8	4,4	0,1	1,2	0,4	1,2	0,6	5,3	0,1
δ-τοκοτριενόλη	2,4	0,05	4,4	0,2	3,9	0,05	Δεν προσδιορίστηκε	Δεν προσδιορίστηκε
n=2								

5.4.3 Ολικά καροτενοειδή

Τα καροτενοειδή είναι σε μεγάλο βαθμό υπεύθυνα για την κόκκινη και κίτρινη χρωστική ουσία στα λαχανικά (Krause and Mahan, 1979). Έτσι, τα επίπεδα καροτενοειδών μπορούν να χρησιμοποιηθούν έμμεσα ως δείκτης της έντασης του χρώματος με τις υψηλότερες τιμές να υποδεικνύουν μεγαλύτερες εντάσεις χρώματος. Τα ολικά καροτενοειδή σε έλαιο σπόρων, που έχει εκχυλιστεί με χλωροφόρμιο/μεθανόλη, φαίνονται στον Πίνακα 5.21.

Πίνακας 5.21. Ολικά καροτενοειδή στο έλαιο σπόρων (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου)

Εκχύλιση με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη					
Σπόροι (2001)		Σπόροι (2002)		Επεξεργασμένοι σπόροι (2002)	
Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.
21,0	1,6	22,5	0,2	17,2	0,2
n=2					

Ένα μέγιστο συνολικό επίπεδο καροτενοειδών της τάξης των 22,5 mg/100 g ελαίου σημειώθηκε στο έλαιο σπόρων της χρονιάς συγκομιδής 2002. Οι Beveridge *et al.* (1999) έχουν αναφέρει ίχνη ολικών καροτενοειδών στο έλαιο σπόρων ορισμένων ποικιλιών ιπποφαούς και υψηλότερα εύρη και ειδικότερα από 50 mg/100 g ελαίου έως 85 mg/100 g ελαίου στο έλαιο άλλων ποικιλιών. Ο Beveridge (2003) έχει αναφέρει ένα συνολικό επίπεδο καροτενοειδών της τάξης των 41,1 mg/100 g ελαίου (S.D. = 13,4) σε έλαιο σπόρων της ποικιλίας Indian-Summer (χωρίς, ωστόσο, να υποδεικνύει μέθοδο εκχύλισης).

Υπήρξε μια μικρή διαφορά στο σύνολο των καροτενοειδών μεταξύ των ετών συγκομιδής (2001 και 2002). Οι σπόροι από το έτος συγκομιδής 2002 περιείχαν ένα ελαφρώς υψηλότερο επίπεδο ολικών καροτενοειδών (επιπλέον 1,5 mg/100 g ελαίου). Ωστόσο, η διάρκεια αποθήκευσης (23 μήνες) των σπόρων (που περιέχονται σε κατεψυγμένους καρπούς) από τη συγκομιδή του 2001 ήταν μεγαλύτερη από τη διάρκεια αποθήκευσης (11 μήνες) των σπόρων (που περιέχονται σε κατεψυγμένους καρπούς).

Αυτό μπορεί να υποδηλώνει την υποβάθμιση των συνολικών καροτενοειδών με τον αυξημένο χρόνο αποθήκευσης και όχι ανάλογα με το έτος συγκομιδής. Η επεξεργασία μείωσε την ποσότητα των ολικών καροτενοειδών κατά περίπου 5 mg/100

g ελαίου, αποτέλεσμα που αναμενόταν από την αποικοδόμηση των καροτενοειδών (υψηλά επιρρεπής αποικοδόμηση που προκαλείται από οξείδωση, θερμότητα και φως) από τη θερμότητα κατά την ξήρανση και την οξείδωση κατά τη γενική επεξεργασία του υλικού.

Και πάλι, δεν πρέπει να συναχθούν οριστικά συμπεράσματα από τα αποτελέσματα που παρέχονται σχετικά με τα επίπεδα ολικών καροτενοειδών στο έλαιο σπόρων κατά το έτος συγκομιδής και την επεξεργασία. Μεμονωμένα δείγματα αναλύθηκαν, υποδεικνύοντας αποτελέσματα περιγραφικού και όχι στατιστικού χαρακτήρα.

Τα ολικά καροτενοειδή στο έλαιο σπόρων με δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO₂ και κοχλιωτή έκθλιψη παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.22. Υπήρχαν μεγάλες διακυμάνσεις στη συνολική περιεκτικότητα σε καροτενοειδών μεταξύ των δοκιμών της εκχύλισης με διαλύτη (22,2 mg/100 g ελαίου), της SCFE-CO₂ (6,21 mg/100 g ελαίου έως 28,4 mg/100 g ελαίου) και της κοχλιωτής έκθλιψης (15,3 mg/100 g ελαίου).

Πίνακας 5.22. Ολικά καροτενοειδή στο έλαιο σπόρων από δοκιμές με την εκχύλιση με διαλύτη, την SCFE-CO₂ και την κοχλιωτή έκθλιψη (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου)

Σπόροι (2002)									
Εκχύλιση με διαλύτη		SCFE-CO ₂ *						Κοχλιωτή έκθλιψη	
		3 ώρες/ 30 sec		6 ώρες/ 10 sec		6 ώρες/ 30 sec			
Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.
2,2	0,7	6,2	2,6	28,4	2,1	11,7	0,1	15,3	1,2
n=2									

Παρόμοια τάση, που σχετίζεται με τη διάρκεια εκχύλισης και τους χρόνους άλεσης, σημειώθηκε με τα συνολικά επίπεδα καροτενοειδών στο έλαιο σπόρων σε σύγκριση με τις διακυμάνσεις στα επίπεδα τοκοφερόλης και τοκοτριενόλης. Το επίπεδο των ολικών καροτενοειδών αυξήθηκε με τη διάρκεια της εκχύλισης (3 έως 6 ώρες) και μειώθηκε με την αύξηση των χρόνων άλεσης (10 sec έως 30 sec).

Η πρόσθετη θερμότητα, που παράγεται από μεγαλύτερους χρόνους άλεσης, μπορεί να έχει προκαλέσει θερμική αποικοδόμηση των καροτενοειδών. Και πάλι, λόγω της δημιουργίας τριβής και θερμότητας, το έλαιο της κοχλιωτής έκθλιψης περιείχε το

χαμηλότερο επίπεδο ολικών καροτενοειδών σε σύγκριση με το εκχυλισμένο με διαλύτη έλαιο και το έλαιο από την SCFE-CO₂ (6 ώρες/ 10 sec).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα των ολικών καροτενοειδών είναι απλώς περιγραφικά και δεν αντικατοπτρίζουν απαραίτητα την απόδοση της τεχνολογίας εκχύλισης.

Τα ολικά καροτενοειδή στο έλαιο πολτού που έχει εκχυλιστεί με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη, φαίνονται στον Πίνακα 5.23. Το έτος συγκομιδής επηρέασε το επίπεδο των ολικών καροτενοειδών στον πολτό (από ολόκληρους αποψυγμένους καρπούς) με χαμηλότερα συνολικά καροτενοειδή το 2001. Και πάλι, όπως συζητήθηκε προηγουμένως, παραμένει ασαφές εάν αυτή η απόκλιση προκαλείται από το έτος συγκομιδής ή τη διάρκεια της επίδρασης αποθήκευσης.

Η επεξεργασία είχε κάποια επίδραση στο επίπεδο των ολικών καροτενοειδών στις νιφάδες-πολτό. Η ξήρανση κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας μπορεί να έχει μειώσει το επίπεδο των συνολικών καροτενοειδών από 382,8 mg/100 g ελαίου από μη επεξεργασμένο πολτό σε 447,1 mg/100 g ελαίου από επεξεργασμένο πολτό (νιφάδες-πολτός), αν και δεν πρέπει να αποκλειστεί η μέθοδος αποθήκευσης και ο χρόνος αποθήκευσης. Το επίπεδο των ολικών καροτενοειδών στον χυμό ήταν συγκρίσιμο με εκείνο των νιφάδων-πολτού. Ο Beveridge (2003) έχει προσδιορίσει ένα εύρος ολικών καροτενοειδών από 330 mg/100 g ελαίου έως 1.000 mg/100 g ελαίου, ανάλογα με το υποείδος του φυτού ή την ποικιλία.

Πίνακας 5.23. Ολικά καροτενοειδή στο έλαιο πολτού (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου)

Εκχύλιση με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη							
Πολτός (2001)		Πολτός (2002)		Νιφάδες-πολτός (2002)		Χυμός (2002)	
Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.*
290,4	2,0	382,8	1,5	347,1	48,2	345,5	17,6
n=3 (αλλιώς n=2)							

Στον Πίνακα 5.24 παρατίθενται τα συνολικά επίπεδα καροτενοειδών του ελαίου πολτού, που εκχυλίζεται με την εκχύλιση με διαλύτη, την SCFE-CO₂ και την εκχύλιση με νερό. Οι δοκιμές της εκχύλισης με διαλύτη και της SCFE-CO₂ σε νιφάδες-πολτό πραγματοποιήθηκαν και οι δύο τον Ιούλιο του 2002, περίπου 2 έως 3 μήνες μετά την πιλοτική επεξεργασία, που διεξήχθη τον Μάιο του 2009.

Το έλαιο που εκχυλίστηκε με διαλύτη είχε το υψηλότερο επίπεδο ολικών καροτενοειδών (527,8 mg/100 g ελαίου) σε σύγκριση με το εκχυλισμένο έλαιο από την SCFE-CO₂ (122,3mg/100 g ελαίου με 148,4 mg/100 g ελαίου). Το έλαιο νιφάδων-πολτού που εκχυλίστηκε με διαλύτη είχε υψηλότερο επίπεδο ολικών καροτενοειδών από αυτό που προσδιορίστηκε από το έλαιο που εκχυλίστηκε με την εκχύλιση με χλωροφόρμιο/μεθανόλη (382,8 mg/100 g ελαίου).

Η μέθοδος αποθήκευσης και ο χρόνος αποθήκευσης είναι πιθανές εξηγήσεις για αυτήν τη διαφορά. Το έλαιο νιφάδων-πολτού που εκχυλίστηκε με διαλύτη αποθηκεύτηκε στους -25°C για 3 μήνες (Ιούλιος 2003 έως Σεπτέμβριος 2003) προτού προσδιοριστούν τα συνολικά καροτενοειδή. Το έλαιο από νιφάδες-πολτό που εκχυλίστηκε με χλωροφόρμιο/μεθανόλη διεξήχθη σε νιφάδες-πολτό, που αποθηκεύτηκαν στους -5°C για 5 μήνες (Μάιος 2003 έως Σεπτέμβριος 2003). Θα πρέπει να τεθεί ένα ερώτημα σχετικά με το πώς συμπεριφέρεται το επίπεδο των ολικών καροτενοειδών σε μια συγκεκριμένη υλική κατάσταση, δηλαδή τον μη επεξεργασμένο πολτό και τις επεξεργασμένες νιφάδες-πολτό. Αυτό μπορεί να έχει δραματική επίδραση στα επίπεδα των ολικών καροτενοειδών.

Πίνακας 5.24. Ολικά καροτενοειδή σε έλαιο πολτού σε δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO₂ και εκχύλιση με νερό (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου)

Πολτός (2002)							
Εκχύλιση με διαλύτη		SCFE-CO ₂				Εκχύλιση με νερό	
		3 ώρες		6 ώρες			
Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.
327,8	14,9	122,3	3,7	148,4	11,7	292,4	16,6
n=2							

Το επίπεδο των ολικών καροτενοειδών από το έλαιο νιφάδων-πολτού της SCFE-CO₂ αυξήθηκε με τη διάρκεια εκχύλισης από 122,3 mg/100 g ελαίου μετά από 3 ώρες σε 148,4 mg/100 g ελαίου μετά από 6 ώρες. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκχύλισης με νερό σε ολόκληρους αποψυγμένους καρπούς τον Αύγουστο του 2003 (καρποί σε αποθήκευση για 10 μήνες από τον Νοέμβριο του 2002 έως τον Αύγουστο του 2003), μετά την οποία, το έλαιο αποθηκεύτηκε στους -25°C για 1 μήνα μέχρι την ανάλυση. Τα ολικά καροτενοειδή στο έλαιο πολτού (2002) που εκχυλίστηκε με

χλωροφόρμιο/ μεθανόλη ήταν υψηλότερα (382,8 mg/100 g ελαίου) από αυτό του εκχυλισμένου με νερό ελαίου (292,4 mg/100 g ελαίου).

Και πάλι, η επεξεργασία, η αποθήκευση και η τεχνική εκχύλισης είναι πιθανοί παράγοντες που εξηγούν τα χαμηλότερα επίπεδα ολικών καροτενοειδών, που σχετίζονται με το εκχυλισμένο με νερό έλαιο σε σύγκριση με το έλαιο που εκχυλίζεται με χλωροφόρμιο/μεθανόλη. Δεν θα πρέπει να αποκλειστεί το ενδεχόμενο το έλαιο της εκχύλισης με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη να περιέχει υψηλότερα επίπεδα ολικών καροτενοειδών σε σύγκριση με το εκχυλισμένο με νερό έλαιο ή το έλαιο με την SCFE-CO₂.

Συνοψίζοντας, η διακύμανση μεταξύ των δεδομένων μπορεί να αποδοθεί στη διάρκεια αποθήκευσης των καρπών, των επεξεργασμένων υλικών και του ελαίου πριν από τον συνολικό προσδιορισμό των καροτενοειδών. Επιπλέον, η ανάλυση των ολικών καροτενοειδών και των επιπέδων τους είναι απλώς περιγραφική (διενεργείται από μεμονωμένα δείγματα) και δεν αντικατοπτρίζει απαραίτητα την απόδοση της τεχνολογίας εκχύλισης.

5.4.4 Στερόλες

Οι επιλεγμένες συγκεντρώσεις στερολών και πιο συγκεκριμένα της χοληστερόλης, της καμπεστερόλης, της στιγμαστερόλης και της β-σιτοστερόλης στο έλαιο σπόρου, που εκχυλίστηκες με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.25.

Το έλαιο σπόρων αποτελούνταν κυρίως από β-σιτοστερόλη (97%) με ιχνοστοιχεία καμπεστερόλης (2%). Η χοληστερόλη και η στιγμαστερόλη δεν ανιχνεύθηκαν. Οι Yang *et al.* (2001) έχουν επίσης αναφέρει την β-σιτοστερόλη ως την κύρια στερόλη στους σπόρους του υποείδους *sinensis*. Το έτος συγκομιδής είχε κάποια επίδραση στα επίπεδα στερολών. Το έλαιο σπόρων του έτους συγκομιδής του 2001 είχε ένα επίπεδο β-σιτοστερόλης της τάξης των 541,3 mg/ 100 g ελαίου σε σύγκριση με το έλαιο σπόρων του έτους συγκομιδής του 2002 που είχε ένα επίπεδο της τάξης των 599,6 mg/ 100 g ελαίου. Η επεξεργασία δεν είχε καμία επίδραση στα επίπεδα στερολών (Πίνακα 5.25).

Πίνακας 5.25. Ταυτοποιημένες στερόλες και επίπεδά τους στο έλαιο σπόρων(εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου)

Στερόλες	Εκχύλιση με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη					
	Σπόροι (2001)		Σπόροι (2002)		Επεξεργασμένοι σπόροι (2002)	
	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.
Χοληστερόλη	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π
Καμπεστερόλη	14,9	0,1	16,3	0,4	17,2	0,5
Στιγμαστερόλη	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π
β-σιτοστερόλη	541,3	0,2	599,6	10,4	598,9	6,3

n=2
Δ/Π: Δεν προσδιορίστηκε

Το επίπεδο της β-σιτοστερόλης στο έλαιο σπόρων άλλαξε με μέθοδο εκχύλισης, δηλαδή με την εκχύλιση με διαλύτη (746,3 mg/100 g ελαίου), την SCFE-CO₂ (667,8 mg/100 g ελαίου έως 910,0 mg/100 g ελαίου) και την κοχλιωτή έκθλιψη (635,0 mg/100 g ελαίου). Μια παρόμοια τάση ήταν εμφανής με τα επίπεδα της καμπεστερόλης. Τα επίπεδα της β-σιτοστερόλης και της καμπεστερόλης αυξήθηκαν με τη διάρκεια εκχύλισης (3 έως 6 ώρες) και μειώθηκαν με τους αυξανόμενους χρόνους άλεσης (10 sec έως 30sec) (Πίνακα 5.26).

Πίνακας 5.26. Ταυτοποιημένες στερόλες και επίπεδά τους στο έλαιο σπόρων από δοκιμές με την εκχύλιση με διαλύτη, την SCFE-CO₂ και την κοχλιωτή έκθλιψη (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου)

Στερόλες	Σπόροι (2002)									
	Εκχύλιση με διαλύτη		SCFE-CO ₂ *						Κοχλιωτή έκθλιψη	
			3 ώρες/ 30		6 ώρες/ 10		6 ώρες/ 30			
			sec		sec		sec			
Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	
Χοληστερόλη	3,7	1,0	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π
Καμπεστερόλη	22,4	0,5	19,9	0,1	26,3	0,9	22,5	0,7	18,0	10,7
Στιγμαστερόλη	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	2,7	0,0*	Δ/Π	Δ/Π	2,7	0,0*
β-σιτοστερόλη	746,3	22,8	667,8	20,8	910,0	45,0	748,1	5,1	635,0	343,9

*n=1 (αλλιώς n=2)

Δ/Π: δεν προσδιορίστηκε

Η δημιουργία θερμότητας κατά τη διάρκεια της εκτεταμένης άλεσης (10 sec έως 30 sec) μπορεί να έχει προκαλέσει μείωση των επιπέδων αυτών των ενώσεων. Τα επίπεδα β-σιτοστερόλης και καμπεστερόλης στο εκχυλισμένο έλαιο σπόρου ήταν χαμηλότερα για την κοχλιωτή έκθλιψη σε σύγκριση με την εκχύλιση με διαλύτη και την SCFE-CO₂ (6 ώρες/ 10 sec). Η δημιουργία τριβής και τελικά η θερμότητα που έχει ως αποτέλεσμα θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 60°C μπορεί να έχει προκαλέσει θερμική αποικοδόμηση αυτών των ενώσεων. Η χοληστερόλη ήταν εμφανής στο έλαιο σπόρων που εκχυλίστηκε με διαλύτη (3,7 mg/100 g ελαίου).

Και πάλι, τα επίπεδα στερολών, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.26, είναι απλώς περιγραφικά και δεν αντανακλούν απαραίτητα την απόδοση της τεχνολογίας εκχύλισης. Θα πρέπει να αναλυθούν περισσότερα δείγματα για να επιβεβαιωθούν οι τάσεις που συζητήθηκαν. Ο Beveridge (2003) έχει αναφέρει συνολικά επίπεδα στερολών σε έλαιο σπόρων, που ελήφθη από την έκθλιψη, την εκχύλιση με εξάνιο και την SCFE-CO₂ της τάξης των 199,6mg/100 g ελαίου, 1.298,4 mg/100 g ελαίου και 1.217,1 mg/100 g ελαίου αντίστοιχα.

Οι επιλεγμένες συγκεντρώσεις στερολών και πιο συγκεκριμένα της χοληστερόλης, της καμπεστερόλης, της στιγμαστερόλης και της β-σιτοστερόλης στο έλαιο πολτού, που εκχυλίστηκες με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.27. Η καμπεστερόλη, η στιγμαστερόλη και η β-σιτοστερόλη υπήρχαν στο έλαιο πολτού με την β-σιτοστερόλη να έχει το υψηλότερο επίπεδο (97%). Δεν υπήρξε καμία επίδραση του έτους συγκομιδής στο επίπεδο της β-σιτοστερόλης.

Ωστόσο, το έτος συγκομιδής είχε κάποια επίδραση στο επίπεδο της καμπεστερόλης και της στιγμαστερόλης. Η επεξεργασία των νιφάδων-πολτού είχε επίδραση στην αύξηση του επιπέδου της β-σιτοστερόλης κατά 128,4 mg/100 g ελαίου. Ο χυμός είχε το χαμηλότερο επίπεδο β-σιτοστερόλης (324,7 mg/100 g ελαίου). Ο Beveridge (2003) έχει αναφέρει συνολική περιεκτικότητα σε στερόλες σε έλαιο πολτού της τάξης των 770,6 mg/100 g ελαίου.

Πίνακας 5.27. Ταυτοποιημένες στερόλες και επίπεδά τους στο έλαιο πολτού (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου)

Στερόλες	Εκχύλιση με χλωροφόρμιο/ μεθανόλη							
	Πολτός (2001)		Πολτός (2002)		Νιφάδες-πολτός (2002)		Χυμός (2002)	
	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.*
Χοληστερόλη	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	4,6	0,0**	Δ/Π	Δ/Π
Καμπεστερόλη	10,3	1,3	8,9	0,4	9,7	0,1	7,1	1,1
Στιγμαστερόλη	3,8	5,4	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π
β-σιτοστερόλη	399,2	44,0	398,6	17,5	522,0	6,8	324,7	51,6

* n=3 (αλλιώς n=2)
 ** n=1
 Δ/Π: δεν προσδιορίστηκε

Το εκχυλισμένο με διαλύτη έλαιο περιείχε τα υψηλότερα επίπεδα χοληστερόλης (4,5 mg/ 100 g ελαίου), καμπεστερόλης (έλαιο 12,4 mg/ 100 g ελαίου), στιγμαστερόλης (6,6 mg/ 100 g ελαίου) και β-σιτοστερόλης (576,9 mg/ 100 g ελαίου) σε σύγκριση με την εκχύλιση με SCFE-CO₂ (525,4 mg/ 100 g ελαίου) και την εκχύλιση με νερό (288,6 mg/ 100 g ελαίου) (Πίνακας 5.28).

Πίνακας 5.28. Ταυτοποιημένες στερόλες και επίπεδά τους σε έλαιο πολτού σε δοκιμές εκχύλισης με διαλύτη, SCFE-CO₂ και εκχύλιση με νερό (εκφρασμένα σε mg/100 g ελαίου)

Στερόλες	Πολτός (2002)							
	Εκχύλιση με διαλύτη		SCFE-CO ₂				Κοχλιωτή έκθλιψη	
			3 ώρες		6 ώρες			
	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.	Μέση τιμή	S.D.
Χοληστερόλη	4,5	1,4	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π	Δ/Π
Καμπεστερόλη	12,4	0,6	10,9	0,04	10,9	0,2	6,6	0,6
Στιγμαστερόλη	6,6	2,5	Δ/Π	Δ/Π	10,8	3,4	Δ/Π	Δ/Π
β-σιτοστερόλη	576,9	32,3	525,0	13,5	525,7	5,2	288,6	8,6
n=2								
Δ/Π: δεν προσδιορίστηκε								

Η διάρκεια εκχύλισης με την SCFE-CO₂ δεν είχε καμία επίδραση στα επίπεδα χοληστερόλης, καμπεστερόλης και β-σιτοστερόλης. Ωστόσο, το επίπεδο της

στιγμαστερόλης αυξήθηκε σε 10,8 mg/100 γελαίου για μια εκχύλιση 6 ωρών. Η χοληστερόλη και η στιγμαστερόλη δεν ανιχνεύθηκαν στο εκχυλισμένο σε νερό έλαιο πολτού. Τα επίπεδα στερολών, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.28, είναι απλώς περιγραφικά και δεν αντανακλούν απαραίτητα την απόδοση της τεχνολογίας εκχύλισης. Και πάλι θα πρέπει να αναλυθούν περισσότερα δείγματα για να επιβεβαιωθούν οι τάσεις που έχουν συζητηθεί.

Συνοψίζοντας, οι πληροφορίες που συγκεντρώθηκαν στην παρούσα έρευνα σχετικά με τα επίπεδα διατροφής (λιπαρά οξέα, τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες, καροτενοειδή και τα στερόλες) των ελαίων υποφαούς είναι σημαντικές, συμβάλλοντας στην κατανόηση της επεξεργασίας και των επιδράσεων της εκχύλισης για τη χρήση αυτών των ελαίων σε λειτουργικά τρόφιμα και φαρμακευτικά ιδιοσκευάσματα διατροφής. Τα διατροφικά profile, όπως αυτά που παρουσιάστηκαν, είναι χρήσιμα για τον χαρακτηρισμό του υποφαούς και την ανίχνευση νοθεύσεων αυτών των πολύτιμων ελαίων (Yang *et al.*, 2001).

5.4.5 Σύνοψη ποιότητας ελαίου

Στον Πίνακα 5.29 υποδεικνύονται ποιοτικά οι σχετικές συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων, τοκοφερολών και τοκοτριενολών, καροτενοειδών και στερολών σε έλαια σπόρων και πολτού, που εξήχθησαν με τις υπό αξιολόγηση μεθόδους. Με βάση αποκλειστικά τις συγκεντρώσεις επιλεγμένων παραμέτρων ποιότητας, η εκχύλιση με διαλύτη αποδείχθηκε ότι αποδίδει έλαιο με υψηλές συγκεντρώσεις όλων των παραμέτρων, ακολουθούμενη από την SCFE-CO₂ που είχε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε μερικές από τις επιλεγμένες παραμέτρους και τελικά την εκχύλιση με νερό και την κοχλιωτή έκθλιψη με από χαμηλές έως υψηλές συγκεντρώσεις στις λιγότερες παραμέτρους ποιότητας. Οι συγκεντρώσεις λιπαρών οξέων ήταν ανεξάρτητες από τη μέθοδο εκχύλισης, που χρησιμοποιήθηκε.

Η μέθοδος εκχύλισης με διαλύτη ανακτούσε το έλαιο (σπόρος και πολτός) με υψηλές συγκεντρώσεις τοκοφερολών και τοκοτριενολών, καροτενοειδών και στερολών σε σύγκριση με τις μεθόδους της κοχλιωτής έκθλιψης και της εκχύλισης με νερό. Υψηλότερες συγκεντρώσεις τοκοφερολών και τοκοτριενολών, καροτενοειδών και στερολών σε έλαιο σπόρων παρατηρήθηκαν για την SCFE-CO₂ σε σύγκριση με την εκχύλιση με διαλύτη.

Ωστόσο, σημειώθηκαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις τοκοφερολών και τοκοτριενολών, καροτενοειδών και στερολών στο έλαιο πολτού για την SCFE-CO₂ σε σύγκριση με την εκχύλιση με διαλύτη. Αυτό μπορεί να είναι συνάρτηση της κατάστασης εκχύλισης (θερμοκρασία και πίεση εκχύλισης), η οποία χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια δοκιμών της SCFE-CO₂. Μπορεί να υποτεθεί και μετά την επανεξέταση της βιβλιογραφίας ότι η βελτιστοποίηση των συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης (αν και η πίεση μπορεί να έχει πιο δραματικό αποτέλεσμα) μπορεί να ενισχύσει τις συγκεντρώσεις τοκοφερολών και τοκοτριενολών, καροτενοειδών και στερολών.

Το εκχυλισμένο με νερό έλαιο πολτού παρουσίασε υψηλά επίπεδα τοκοφερολών και τοκοτριενολών, που ήταν παρόμοια με αυτά στο έλαιο πολτού, που εκχυλίστηκε με διαλύτη. Ωστόσο, το εκχυλισμένο με νερό έλαιο πολτού παρουσίασε χαμηλά επίπεδα κύριων στερολών σε σύγκριση με το έλαιο πολτού που εκχυλίστηκε με διαλύτη. Το έλαιο πολτού από την κοχλιωτή έκθλιψη περιείχε χαμηλά επίπεδα τοκοφερολών και τοκοτριενολών σε σύγκριση με την εκχύλιση με διαλύτη και την SCFE-CO₂. Οι συγκεντρώσεις των κύριων στερολών του ελαίου σπόρων ήταν σύμφωνες με τις συγκεντρώσεις του ελαίου σπόρων από την εκχύλιση με διαλύτη και την SCFE-CO₂.

Οι πληροφορίες που παρουσιάζονται σχετικά με την ποιότητα των ελαίων σπόρων και πολτού του ιπποφαούς (ποικιλίας Indian-Summer) είναι απλώς ένας κατάλογος μερικών από τα δημοφιλή θρεπτικά συστατικά, που έχουν θεωρηθεί σημαντικά από τη βιομηχανία λειτουργικών τροφίμων και θρεπτικών ουσιών. Η πρόθεση ήταν να προσφερθούν δεδομένα σχετικά με τα επίπεδα διατροφής, που σχετίζονται με μια ποικιλία ιπποφαούς, έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως οδηγός για την πρόταση κατευθυντήριων γραμμών επεξεργασίας.

Πίνακας 5.29. Ποιοτική αξιολόγηση των παραμέτρων ποιότητας των ελαίων σε σχέση με τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο εκχύλισης (σειρά αυξανόμενης συγκέντρωσης από χαμηλή σε υψηλή και σε υψηλότερη)

Παράμετρος ελαίου	Μέθοδος εκχύλισης			
	Εκχύλιση με διαλύτη	SCFE-CO ₂	Κοχλιωτή έκθλιψη	Εκχύλιση με νερό
Κύρια λιπαρά οξέα ελαίου σπόρων	Παρόμοιες συγκεντρώσεις για τα περισσότερα λιπαρά οξέα			
Κύρια λιπαρά οξέα ελαίου πολτών	Παρόμοιες συγκεντρώσεις για τα περισσότερα λιπαρά οξέα			
Κύριες τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες ελαίου σπόρων	Υψηλή	Υψηλότερη	Χαμηλή	Μη εφαρμόσιμη
Κύριες τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες ελαίου πολτών	Υψηλή	Χαμηλή	Μη εφαρμόσιμη	Υψηλή
Ολικά καροτενοειδή ελαίου σπόρων	Υψηλή	Υψηλότερη	Χαμηλή	Μη εφαρμόσιμη
Ολικά καροτενοειδή ελαίου πολτών	Υψηλότερη	Χαμηλή	Μη εφαρμόσιμη	Υψηλή
Κύριες στερόλες ελαίου σπόρων	Υψηλή	Υψηλότερη	Υψηλή	Μη εφαρμόσιμη
Κύριες στερόλες ελαίου πολτών	Υψηλότερη	Υψηλή	Μη εφαρμόσιμη	Χαμηλή

5.5 Οικονομική ανάλυση

Η εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό έχει υιοθετηθεί σε πολλές περιπτώσεις ως η τεχνολογία επιλογής για την εξαγωγή συστατικών υψηλής αξίας για λειτουργικές τροφές και τελικές διατροφικές χρήσεις. Σε αυτήν την έρευνα, η SCFE-CO₂ αποδείχθηκε επίσης η καλύτερη συνολική επιλογή για το ιπποφάες, παράγοντας έλαιο με ευνοϊκά επίπεδα λιπαρών οξέων, τοκοφερολών και τοκοτριενολών, καροτενοειδών και στερολών, συστατικών δηλαδή που εκτιμώνται ιδιαίτερα στη βιομηχανία υγιεινών τροφίμων.

Επιπλέον, αν και οι ανακτήσεις ελαίου ήταν χαμηλότερες από αυτές της εκχύλισης με διαλύτη με χρήση πετρελαϊκού αιθέρα (ανάκτηση ελαίου σπόρων και νιφάδων-πολτού της τάξης 65,1% και 86,3% αντίστοιχα), οι ανακτήσεις ήταν υψηλότερες από αυτές της κοχλιωτής έκθλιψης (για την εκχύλιση ελαίου) και της εκχύλισης με νερό (για την ανάκτηση ελαίου πολτού). Ενώ έχει αποδειχθεί ότι η

εκχύλιση ελαίων από υποφαές είναι τεχνολογικά εφικτή, εξετάζεται η οικονομική σκοπιμότητα της εκχύλισης ελαίου με τη χρήση της SCFE-CO₂.

Η οικονομική σκοπιμότητα αξιολογήθηκε με βάση τη χρήση της τεχνολογίας SCFE και το επίπεδο ετήσιας παραγωγής καρπών της Manitomba (16 εκτάρια ή 40 στρέμματα σε 2 τόνους/στρέμμα καρπών = 80.000 kg), υποθέτοντας ότι κάθε επαρχία έχει δυνατότητες επεξεργασίας για την ελαχιστοποίηση του κόστους μεταφοράς κατεψυγμένων καρπών. Από την έρευνα διαπιστώθηκε ότι 100 kg μπορούσαν να μεταποιηθούν σε 81,6 kg χυμού, 5,1 kg σπόρου και 2,6 kg νιφάδων-πολτού, δίνοντας περίπου 0,3 kg έλαιο σπόρων και 0,3 kg έλαιο πολτού (Πίνακας 5.30).

Πίνακας 5.30.Ανάλυση της πίτας έκθλιψης

Υλικό	Μάζα υλικού (kg)	Περιεκτικότητα σε έλαιο (% κατά βάρος)	Απόδοση SCFE-CO₂ (% κατά βάρος)	Μάζα ελαίου (kg)
Σπόροι	5,1	8,2	65,1	0,27
Νιφάδες-πολτός	2,6	11,9	86,3	0,27
Σύνολο απολιπαθέντος άλεουρου	7,2			

Οι Yang and Kallio (2002 α) υπέδειξαν μια τιμή αγοράς από 160 \$/kg έως 300 \$/kg (ευρωπαϊκές τιμές που σχετίζονται με την SCFE-CO₂) για τα έλαια υποφαούς, το έλαιο σπόρων είναι πιο ακριβό από το έλαιο πολτού (σε σύγκριση με το κραμβέλαιο στα περίπου 5 \$/ kg).

Έτσι, θα μπορούσε να αναμένεται μια απόδοση 1,38 \$/kg καρπών από την πώληση του ελαίου (υποθέτοντας τιμή ελαίου σπόρων και πολτού της τάξης των 300 και 160 \$/kg). Ωστόσο, μια τρέχουσα τιμή αγοράς (2003) στον Καναδά της τάξης των 3,85 \$/kg για τους καρπούς (καρπούς που αγοράστηκαν για έρευνα) δείχνει ότι απαιτείται μια πρόσθετη απόδοση 2,47 \$/kg στο κόστος εισροών, για αντιστάθμιση χωρίς να ληφθεί υπόψη το κόστος μετατροπής μέσω επεξεργασίας.

Υπάρχει η υποψία ότι η τρέχουσα αγοραία τιμή των 3,85 \$/kg αναφέρεται στη χειρωνακτική συγκομιδή, μια μέθοδος που κρίθηκε δυσμενής λόγω των εντατικών απαιτήσεων εργασίας που επιδεινώνονται από την ακανθώδη φύση του φυτού. Πρέπει

να επιτευχθούν πρόσθετες αποδόσεις από την πώληση υποπροϊόντων, όπως ο χυμός και το απολιπαθέν υλικό (σπόροι και νιφάδες-πολτό) μετά από εργασίες επεξεργασίας και εκχύλισης αντίστοιχα.

Ο ακόλουθος υπολογισμός προτείνει μια καναδική τιμή ελαίου σπόρων και πολτού, υποθέτοντας ότι η πώληση των ελαίων θα είναι αποκλειστικά υπεύθυνη για την κάλυψη του κόστους αγοράς ενός κατάλληλου μεγέθους συστήματος SCFE (\$1.000.000 για μια εμπορική μονάδα) και πρώτης ύλης (3,85 \$/kg καρπών). Όλα τα έξοδα είναι τρέχοντα από το 2003. Υποθέτοντας ένα κόστος κεφαλαίου του συστήματος SCFE ίσο με \$1.000.000, μια διάρκεια ζωής του εξοπλισμού 10 ετών και ένα 10% κόστος χρήματος, η απαραίτητη ετήσια πληρωμή για το κεφάλαιο μεταφράζεται σε περίπου 162.700 \$ (με βάση τον υπολογισμένο συντελεστή επιτοκίου παρούσας αξίας για πρόσοδο 6,14).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ένα σύστημα SCFE αξίας \$1.000.000 (χωρητικότητα παρτίδας 100 λίτρων: περίπου 45 κιλά σπόρων ανά παρτίδα και 21 κιλά νιφάδων-πολτού ανά παρτίδα) έχει τη δυνατότητα εκχύλισης της ετήσιας παραγωγής ελαίου υποφαούς της Manitoba από επεξεργασμένους σπόρους και νιφάδες-πολτό (από 80.000 kg καρπών) σε 6 μήνες. Το κόστος των πρώτων υλών (η πιθανή ετήσια παραγωγή της Manitoba είναι 80.000 kg με την προϋπόθεση ότι δεν υπάρχει πρόσθετη φύτευση) στα 3,85 \$/kg είναι \$308.000.

Το κόστος του CO₂ που καταναλώθηκε ήταν 3,19 \$/kg και 5,75 \$/kg για το έλαιο σπόρων και πολτού αντίστοιχα με βάση τις υπολογισμένες διαλυτότητες και την τρέχουσα τιμή του αερίου CO₂ στα 2,30 \$/kg. Η κατανάλωση CO₂ θα αύξανε το ετήσιο κόστος κατά περίπου 700 \$ για την εκχύλιση ελαίου σπόρων (216 kg ελαίου σπόρων από 80.000 kg καρπών) και 1.300 \$ για την εκχύλιση ελαίου πολτού (216 kg ελαίου πολτού από 80.000 kg καρπών).

Σε ό,τι αφορά το κόστος του CO₂, σημειώθηκε ότι το 36% του κόστους εκχύλισης σχετιζόταν με την εκχύλιση ελαίου σπόρων και το 64% του κόστους εκχύλισης σχετιζόταν με την εκχύλιση ελαίου πολτού. Έτσι, η τιμή του ελαίου σπόρων και του ελαίου πολτού που απαιτείται για αντιστάθμιση είναι 390 \$/kg και 700 \$/kg αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές είναι δραματικά υψηλότερες από τις αναφερόμενες ευρωπαϊκές τιμές.

Πραγματοποιήθηκε άσκηση για την εκτίμηση της αξίας του χυμού και του απολιπαθέντος άλευρου για την κάλυψη του κόστους των καρπών, το οποίο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την αντιστάθμιση των τιμών του ελαίου των σπόρων

και του πολτού (χρησιμοποιήθηκαν οι ευρωπαϊκές τιμές) (Πίνακας 5.31). Μια εκτίμηση 3,10 \$/kg για το χυμό και 1 \$/kg για το απολιπαθέν άλευρο επιλέχθηκε αυθαίρετα ως πιθανή βασική τιμή αγοράς (τιμή που αντανακλά τις τιμές που έχουν καθοριστεί στη Γερμανία).

Έτσι, χρησιμοποιώντας μια πιθανή τιμή αγοράς 33,10 \$/kg για τον χυμό και 1 \$/kg για το απολιπαθέν άλευρο μαζί με τις ευρωπαϊκές τιμές που έχουν καθοριστεί για το έλαιο σπόρων και το έλαιο πολτού, θα μπορούσε να καλυφθεί το κόστος των καρπών. Ωστόσο, το κόστος επεξεργασίας και εκχύλισης δεν έχει ακόμη εξεταστεί.

Πίνακας 5.31. Πιθανές τιμές στην αγορά των υποπροϊόντων του ιπποφαούς για την εκτίμηση της αξίας του χυμού και του απολιπαθέντος άλευρου

Υλικό	Μάζα* (kg)	Πιθανή τιμή αγοράς (\$/ kg)	Συνεισφορά (\$)
Χυμός	81,6	3,10	252,96
Έλαιο σπόρων	0,27	300,00	81,00
Έλαιο πολτού	0,27	160,00	43,20
Απολιπαθέν άλευρο	7,2	1,00	7,20
Σύνολο			<u>384,36</u>
Κόστος καρπών	100,0	3,85	<u>385,00</u>

* Ανάλυση υλικού από 100 κιλά μούρα (αρχική μάζα). Η υπολειμματική μάζα με τη μορφή απωλειών υγρασίας και διεργασίας δεν εμφανίζεται.

Αναπτύχθηκαν τέσσερα σενάρια περιπτώσεων για να δείξουν την επίδραση της αύξησης της αξίας των βασικών υποπροϊόντων του ιπποφαούς για την κάλυψη αποκλειστικά του κόστους αγοράς ενός συστήματος SCFE και για την αντιστάθμιση της τιμής του ελαίου (Πίνακας 5.32). Το κόστος του CO₂ θεωρήθηκε αμελητέο σε σχέση με το κόστος υλικού και εκχύλισης και δεν συνυπολογίστηκε στον προσδιορισμό των πιθανών τιμών αγοράς.

Επιπλέον, το CO₂ μπορεί να ανακυκλωθεί, υποδηλώνοντας μια περαιτέρω μείωση του κόστους. Η περίπτωση 1, δείχνει ότι μια αύξηση στην αξία του χυμού κατά 81% μπορεί να συμβάλει στο κεφαλαιουχικό κόστος ενός συστήματος SCFE. Η μεγάλη αναλογία χυμού προς έλαιο υπογραμμίζει τη σημασία του χυμού ως του βασικού εμπορεύσιμου στοιχείου για την κάλυψη του κόστους ενός συστήματος SCFE, καθώς και του κόστους μετατροπής υλικού μέσω επεξεργασίας πριν από την εκχύλιση.

Πίνακας 5.32.Προτεινόμενες πιθανές τιμές αγοράς για υλικά υποφασούς για την κάλυψη της αγοράς ενός συστήματος SCFE

Περίπτωση 1: αύξηση της αξίας του χυμού

Υλικό	Μάζα* (kg)	Πιθανή τιμή αγοράς (\$/ kg)	Συνεισφορά (\$)
Χυμός	81,6	5,60 (από 3,10)	456,96
Έλαιο σπόρων	0,27	300,00	81,00
Έλαιο πολτού	0,27	160,00	43,20
Απολιπαθέν άλευρο	7,2	1,00	7,20
Σύνολο			<u>588,36</u>
Εκτιμώμενο κόστος καρπών			385,00
Επιπλέον αξία για την κάλυψη του κεφαλαίου			204,00
Αύξηση της αξίας του χυμού κατά			81%

Περίπτωση 2: αύξηση της αξίας του ελαίου πολτού

Υλικό	Μάζα* (kg)	Πιθανή τιμή αγοράς (\$/ kg)	Συνεισφορά (\$)
Χυμός	81,6	3,10	252,96
Έλαιο σπόρων	0,27	1.056,00 (από 300,00)	285,12
Έλαιο πολτού	0,27	160,00	43,20
Απολιπαθέν άλευρο	7,2	1,00	7,20
Σύνολο			<u>588,48</u>
Εκτιμώμενο κόστος καρπών			385,00
Επιπλέον αξία για την κάλυψη του κεφαλαίου			204,12
Αύξηση της αξίας του ελαίου σπόρων κατά			252%

Περίπτωση 3: αύξηση της αξίας του χυμού

Υλικό	Μάζα* (kg)	Πιθανή τιμή αγοράς (\$/ kg)	Συνεισφορά (\$)
Χυμός	81,6	3,10	252,96
Έλαιο σπόρων	0,27	300,00	81,00
Έλαιο πολτού	0,27	916,00 (από 160,00)	247,32
Απολιπαθέν άλευρο	7,2	1,00	7,20
Σύνολο			<u>588,36</u>
Εκτιμώμενο κόστος καρπών			385,00
Επιπλέον αξία για την κάλυψη του κεφαλαίου			204,12
Αύξηση της αξίας του ελαίου πολτού κατά			473%

* Ανάλυση υλικού από 100 κιλά μούρα (αρχική μάζα). Η υπολειμματική μάζα με τη μορφή απωλειών υγρασίας και διεργασίας δεν εμφανίζεται.

Το έλαιο σπόρων έχει την επόμενη σημασία, ακολουθούμενο από το έλαιο πολτού, που απαιτεί μια αύξηση της αξίας κατά 252% (περίπτωση 2) και 473% (περίπτωση 3) αντίστοιχα (Πίνακας 5.32), για να καλύψει μεμονωμένα το κόστος και το σύστημα SCFE. Εικάζεται ότι αυτές οι μεγάλες αυξήσεις αξίας που σχετίζονται με τα έλαια σπόρων και πολτού για την κάλυψη του κόστους εκχύλισης και επεξεργασίας μπορεί να εμποδίσουν την είσοδο των ελαίων στην αγορά και τελικά να αποτρέψουν την αποδοχή των καταναλωτών λόγω της υψηλής τιμής.

Η περίπτωση 4 περιλαμβάνει την εξισορρόπηση ενός συνδυασμού τιμών υποπροϊόντων του ιπποφαούς για την προσαρμογή ενός συστήματος SCFE, υποδεικνύοντας πιο ρεαλιστικές τιμές αγοράς (Πίνακας 5.33).

Πίνακας 5.33. Περίπτωση 4: πιθανές τιμές αγοράς που καθορίστηκαν από έναν συνδυασμό υλικών ιπποφαούς για την κάλυψη της αγοράς συστήματος SCFE

Περίπτωση 4: συνδυασμός			
Υλικό	Μάζα* (kg)	Πιθανή τιμή αγοράς (\$/ kg)	Συνεισφορά (\$)
Χυμός	81,6	5,20	424,32
Έλαιο σπόρων	0,27	360,00	97,20
Έλαιο πολτού	0,27	195,00	52,65
Απολιπαθέν άλευρο	7,2	2,00	14,40
Σύνολο			588,57
Εκτιμώμενο κόστος καρπών			385,00
Επιπλέον αξία για την κάλυψη του κεφαλαίου			204,00
			68%
Αύξηση της αξίας του χυμού κατά			(μείωση
			από 81%)
			20%
Αύξηση της αξίας του ελαίου σπόρων κατά			(μείωση
			από 252%)
			22%
Αύξηση της αξίας του ελαίου πολτού κατά			(μείωση
			από 473%)
Αύξηση της αξίας του απολιπαθέντος			100%
άλευρο			
* Ανάλυση υλικού από 100 κιλά μούρα (αρχική μάζα). Η υπολειμματική μάζα με τη μορφή απωλειών υγρασίας και διεργασίας δεν εμφανίζεται.			

Οι μικρές αυξήσεις στην αξία του ελαίου σπόρων (20%) και του ελαίου πολτού (22%) μπορούν να μειώσουν την ποσότητα της απαιτούμενης αξίας για τον χυμό κατά 13%. Επιπλέον, μπορεί να αποδειχθεί ότι αν βρεθούν χρήσιμες τελικές χρήσεις για το απολιπαθέν άλευρο, η αξία του χυμού, του ελαίου σπόρων και του ελαίου πολτού μπορεί να μειωθεί ή μπορεί να γίνει πρόσθετη συμβολή στο CO₂, στον εξοπλισμό επεξεργασίας (εκχύλιση χυμού 25.000 \$ για ένα πιεστήριο φρούτων) και τον εξοπλισμό ξήρανσης (100.000 \$ για ένα βιομηχανικό στεγνωτήριο)), στο ηλεκτρικό ρεύμα, στα εργατικά κόστη και στο κόστος υποδομής των εγκαταστάσεων). Η πώληση του ελαίου πολτού που εξάγεται από τον χυμό (η περιεκτικότητα σε έλαιο στο χυμό βρέθηκε ότι ήταν 2% με τη διαδικασία εκχύλισης με χλωροφόρμιο/μεθανόλη) θα μπορούσε επίσης να χρησιμοποιηθεί για να αντισταθμίσει τις τιμές του ελαίου των σπόρων και του πολτού και να συμβάλει στο κόστος επεξεργασίας.

Η πώληση υποπροϊόντων, η ανάπτυξη μιας αποτελεσματικής μεθόδου συγκομιδής (μηχανικές μέθοδοι) και η έρευνα για την αύξηση της απόδοσης εκχύλισης ελαίων με χρήση της τεχνολογίας SCFE μπορεί να συμβάλουν στη βελτιστοποίηση των τιμών της αγοράς των προϊόντων υποπροϊόντων για την ανάκτηση του κόστους.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αξιολόγηση των τεχνολογιών εκχύλισης ελαίου για την ανάκτηση ελαίου σπόρων και πολτού από την ποικιλία ιπποφαούς, Indian-Summer, διεξήχθη με βάση την ανάκτηση ελαίων και τη διατροφική ποιότητά τους. Από την αξιολόγηση αυτή εξάχθηκαν τα εξής συμπεράσματα:

1. Αποτελεσματική πιλοτική διαδικασία αναπτύχθηκε από εξοπλισμό εργαστηριακής κλίμακας και κλιμακώθηκε, για να περιλαμβάνει μια διαδικασία εκχύλισης χυμού με σκοπό την απομάκρυνση του χυμού από ολόκληρους αποψυγμένους καρπούς, χρησιμοποιώντας έναν τύπο πιεστηρίου, ακολουθούμενη από μια ξήρανση χαμηλής θερμοκρασίας (24 ώρες στους 50°C) της υγρής πίτας έκθλιψης, που περιείχε σπόρους και πολτό και τέλος από μια διαδικασία διαχωρισμού, χρησιμοποιώντας μια μηχανική κοσκίνιση για το διαχωρισμό των σπόρων από τις νιφάδες-πολτό. Η επεξεργασία των 100 kg καρπών απέδωσε 5 kg σπόρων και 3 kg νιφάδων-πολτού με περιεκτικότητα σε υγρασία της τάξης του 9,8% και 6,9% (κατά βάρος) αντίστοιχα. Οι απώλειες επεξεργασίας ήταν μικρότερες του 3% της συνολικής αρχικής μάζας των αποψυγμένων καρπών (100 kg).
2. Η περιεκτικότητα σε έλαιο των σπόρων (περιεκτικότητα σε υγρασία ίση με 9,8% κατά βάρος) και νιφάδων-πολτού (περιεκτικότητα σε υγρασία ίση 6,9% κατά βάρος) της ποικιλίας Indian-Summer αποδείχτηκε ίση με 8,2%_C και 1 1,9%_C αντίστοιχα.
3. Η εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό 3 ωρών που διεξήχθη στους 45°C και στα 35 MPa, χρησιμοποιώντας CO₂ ήταν επαρκής για να φτάσει σε ένα περισσότερο από το 90% του μέγιστου ορίου εκχύλισης ελαίου που προσδιορίστηκε σε μια αντίστοιχη εκχύλιση 6 ωρών. Σαν αποτέλεσμα παρατηρήθηκε ανάκτηση ελαίου του 37,0%, 65,1% και 86,3% για σπόρους άλεσης 10 sec και των 30 sec και νιφάδων-πολτού αντίστοιχα. Η μείωση του χρόνου εκχύλισης από 6 σε 3 ώρες είχε ως αποτέλεσμα μια εξοικονόμηση μάζας της τάξης του 50% του CO₂ (2 kg έως 1 kg για αλεσμένους σπόρους και 4 kg έως 2 kg για νιφάδες-πολτό). Η κοχλιωτή έκθλιψη οδήγησε σε μια ανάκτηση ελαίου 41,2% από ολόκληρους

σπόρους με θερμοκρασίες εκχυλισμένου ελαίου έως 70°C. Κανένα έλαιο νιφάδων-πολτού δεν εκχυλίστηκε με την κοχλιωτή έκθλιψη.

Σε ό,τι αφορά την περιεκτικότητα σε έλαιο σε πολτό από ολόκληρους καρπούς με εκχύλιση με χλωροφόρμιο/μεθανόλη (2,2%_C), ένα κατά μέσο όρο 6% έλαιο ανακτήθηκε χρησιμοποιώντας τεχνική εκχύλισης ελαίου με νερό, μια διαδικασία που αναπτύχθηκε στο διαχωριστή, Westfalia separator AG (στην πόλη Oelde της Γερμανίας). Αυτή η διαδικασία δεν αποτελεί πραγματική αναπαραγωγή της διαδικασίας ανάκτησης ελαίου, FRIOLEX[®], οι λεπτομέρειες της οποίας δεν δημοσιοποιήθηκαν για λόγους κατοχύρωσης της διαδικασίας.

4. Η διατροφική ποιότητα των εκχυλισμένων ελαίων προσδιορίστηκε με την ποσοτικοποίηση των επιπέδων των λιπαρών οξέων, των τοκοφερολών και των τοκοτριενολών, των καροτενοειδών και των στερολών των σπόρων και του πολτού μετά από δοκιμές εκχύλισης ελαίου:

- Το λινολεϊκό και το λινολενικό οξύ ήταν τα κυρίαρχα λιπαρά οξέα που βρέθηκαν στο έλαιο σπόρων με 35% και 36% αντίστοιχα. Το παλμιτικό και το παλμιτολεϊκό οξύ ήταν τα κυρίαρχα λιπαρά οξέα στο έλαιο πολτού με συγκεντρώσεις 35% και 36% αντίστοιχα. Δεν υπήρξαν εμφανείς αλλαγές στα επίπεδα λιπαρών οξέων που να σχετίζονται με τη μέθοδο εκχύλισης. Ωστόσο, το έτος συγκομιδής είχε κάποια επίδραση.
- Το έλαιο σπόρων αποτελούνταν κυρίως από α-τοκοφερόλη και γ-τοκοφερόλη με αποτέλεσμα να αποτελούν το 90% των συνολικών τοκοφερολών και των τοκοτριενολών.

Τα επίπεδα α-τοκοφερόλης στο έλαιο πολτού φαινόταν να αλλάζουν με τη μέθοδο εκχύλισης, δηλαδή εκχύλιση με διαλύτη (223,4 mg/100 g ελαίου), SCFE-CO₂ (170,5 mg/100 g ελαίου έως 308,7 mg/100 g ελαίου) και κοχλιωτή έκθλιψη (147,8 mg/100 g ελαίου). Η α-τοκοφερόλη και η β-τοκοφερόλη ήταν οι κυρίαρχες τοκοφερόλες που βρέθηκαν στο έλαιο πολτού με την α-τοκοφερόλη να αποτελεί ένα 79% έως 85% των συνολικών τοκοφερολών και τοκοτριενολών που ταυτοποιήθηκαν.

Το εκχυλισμένο με διαλύτη έλαιο πολτού περιείχε το υψηλότερο επίπεδο α-τοκοφερόλης (143,7 mg/100 g πετρελαίου), ακολουθούμενο από εκχυλισμένο με νερό έλαιο πολτού (138,4 mg/100 g ελαίου) και τέλος έλαιο

πολτού από την SCFE-CO₂ (101,1 mg/100 g ελαίου έως 113,0 mg/100 g ελαίου).

- Φάνηκε να υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις της περιεκτικότητας σε καροτενοειδή στο έλαιο σπόρων μεταξύ της εκχύλισης με διαλύτη (22,2 mg/100 g ελαίου), της SCFE-CO₂ (6,2 mg/100 g ελαίου έως 28,4 mg/100 g ελαίου) και της κοχλιωτής έκθλιψης (15,3 mg/100 g ελαίου).

Το έλαιο πολτού που εκχυλίστηκε με διαλύτη είχε υψηλότερο επίπεδο συνολικών καροτενοειδών (527,8 mg/100 g ελαίου) σε σύγκριση με το εκχυλισμένο με νερό έλαιο (292,4 mg/100 g ελαίου).

- Η β-σιτοστερόλης στο έλαιο σπόρων άλλαζε με τη μέθοδο εκχύλισης, δηλαδή την εκχύλιση με διαλύτη (746,3 mg/100 g ελαίου), την SCFE-CO₂ (667,8 mg/100 g ελαίου έως 910,0 mg/100 g πετρελαίου) και την κοχλιωτή έκθλιψη (635,0 mg/100 g ελαίου).

Το εκχυλισμένο με διαλύτη έλαιο περιείχε τα υψηλότερα επίπεδα χοληστερόλης (4,5 mg/100 g ελαίου), καμπεστερόλης (12,4 mg/100 g ελαίου), στιγμαστερόλης (6,6 mg/100 g ελαίου) και β-σιτοστερόλης (576,9 mg/100 g ελαίου) σε σύγκριση με το εκχυλισμένο με την SCFE-CO₂ (525,4 mg/100 g ελαίου) και την εκχύλιση με νερό (288,6 mg/100 g ελαίου).

Τα επίπεδα λιπαρών οξέων, τοκοφερολίων και τοκοτριενόλων, καροτενοειδών και στερολίων μπορεί επίσης να εξαρτώνται από την ωριμότητα των καρπών, το έτος συγκομιδής, το χρόνο αποθήκευσης πριν από την επεξεργασία των καρπών και τη διάρκεια του χρόνου αποθήκευσης του ελαίου πριν από την ανάλυση της ποιότητάς του.

Επιπλέον, τα στατιστικά στοιχεία που παρέχονται στα επίπεδα ποιότητας διατροφής είναι αντιπροσωπευτικά μόνο της ακρίβειας των μεθόδων δοκιμών και δεν αντικατοπτρίζουν απαραίτητα ένα πραγματικό δείγμα ενός συνολικού πληθυσμού.

5. Η SCFE-CO₂ θεωρήθηκε ως μια πιθανή μέθοδος για την εκχύλιση ελαίου τόσο από σπόρους όσο και από πολτό. Αυτή η παρατήρηση προσδιορίστηκε με βάση τις υψηλές ανακτήσεις ελαίου που αποδίδουν έλαια καλής διατροφικής ποιότητας.

6. Η εκτιμώμενη τιμή του ελαίου σπόρων και πολτού που απαιτείται για να εξισορροπηθεί χρησιμοποιώντας την SCFE-CO₂ ως την πιθανή μέθοδο ανάκτησης ελαίου είναι 390 \$/kg και 700 \$/kg αντίστοιχα. Η τιμή αυτή είναι σημαντικά υψηλότερη από τις αναφερόμενες ευρωπαϊκές τιμές. Υπάρχει η υποψία ότι η πώληση υποπροϊόντων (συγκεκριμένα χυμός), η ανάπτυξη μιας αποτελεσματικής μεθόδου συγκομιδής (μηχανικά συστήματα) και η αυξημένη απόδοση εκχύλισης των ελαίων μπορεί να συμβάλουν σε μεγαλύτερες συνεισφορές στην αντιστάθμιση, στις τιμές των ελαίου σπόρων και πολτού, καθώς και του κεφαλαιακού και λειτουργικού κόστους (δηλαδή αγορά συστήματος SCFE, πρώτης ύλης και αναλώσιμων), που σχετίζεται με την SCFE-CO₂.

6.1 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

1. Ενώ η πιλοτική διαδικασία αποδείχθηκε αποτελεσματική στην απομόνωση των σπόρων από νιφάδες-πολτό, η επεξεργασία των παρτίδων ήταν μια κουραστική και έντονη εργασία. Θα πρέπει να αναπτυχθεί ένα συνεχές σύστημα για την αύξηση των δυναμικότητας επεξεργασίας, ώστε να αποδίδονται σπόροι και νιφάδες-πολτός σε επαρκείς ποσότητες για την εκχύλιση ελαίου από αυτά τα χαμηλής περιεκτικότητας σε έλαιο υλικά.
2. Πρόσθετες έρευνες πρέπει να διεξαχθούν για να γίνουν περισσότερα κατανοητά σχετικά με τη διαδικασία ξήρανσης (χαρακτηριστικά ξήρανσης) για τη βελτίωση της επεξεργασίας. Η ξήρανση αναγνωρίστηκε ως ένα κρίσιμο στάδιο επεξεργασίας, που απαιτείται για τον διαχωρισμό σπόρων και νιφάδων-πολτού και την εκχύλιση ελαίου, χρησιμοποιώντας την εκχύλιση με διαλύτη, την SCFE και την κοχλιωτή έκθλιψη.
3. Θα πρέπει να διεξαχθεί περαιτέρω έρευνα στον τομέα της παρασκευής υλικού πριν από την εκχύλιση ελαίου. Η προετοιμασία, σε ό,τι αφορά τη βελτιστοποίηση του περιεχομένου της υγρασίας του υλικού και του μεγέθους των σωματιδίων (νιφαδοποίηση) δεν μελετήθηκε εκτενώς και μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην αύξηση των αποδόσεων ελαίου, όπως υποδεικνύεται στην υπάρχουσα βιβλιογραφία.
4. Πρόσθετες δοκιμές της SCFE-CO₂ θα πρέπει να διεξαχθούν σε εναλλακτικές θερμοκρασίες και πιέσεις (χαμηλότερες πιέσεις) για τη βελτιστοποίηση της

εκχύλισης, ώστε να επιτραπεί μεγαλύτερος έλεγχος της ποιότητας διατροφής του εκχυλισμένου ελαίου.

5. Απαιτούνται πρόσθετες δοκιμές για τη βελτιστοποίηση μιας υδατικής διαδικασίας για την επαρκή αξιολόγηση αυτής της τεχνολογίας ως πιθανής μεθόδου εκχύλισης ελαίου από τους σπόρους και τον πολτό του ιπποφαούς. Η χρήση ενζύμων έχει εισαχθεί για την αύξηση των αποδόσεων του ελαίου από τους σπόρους και τον πολτό του ιπποφαούς. Ωστόσο, η διαθέσιμη βιβλιογραφία είναι ελάχιστη. Η χρήση ενζύμων δεν μελετήθηκε στην παρούσα έρευνα, αν και αυξάνεται σε δημοτικότητα στην εκχύλιση συγκεκριμένων παραμέτρων στη βιομηχανία λειτουργικών τροφίμων και θρεπτικών ουσιών.
6. Η ημερομηνία συγκομιδής (ωριμότητα καρπών), ο χρόνος αποθήκευσης και η ποικιλία ή τα υποείδη ιπποφαούς θα πρέπει να μελετηθούν για να αναδειχτούν περαιτέρω οι επιδράσεις τους, καθώς σχετίζονται με τη διατροφική ποιότητα των ελαίων (λιπαρά οξέα, τοκοφερόλες και τοκοτριενόλες, καροτενοειδή και στερόλες).

Βιβλιογραφία

- Abu-Arabi, M.K., M.A. Allawzi, H.S. Al-Zoubi and A. Tamimi. 2000. Extraction of jojoba oil by pressing and reaching. *The Chemical Engineering Journal*, 76: 61-65.
- Abraham, c., R.J. Hron, M.S. Kuk and P.J. Wan. 1993. Water accumulation in the alcohol extraction of cottonseed. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 70: 207-208.
- Adeeko, K.A, and O.O. Ajibora. 1990. processing factors affecting yield and quality of mechanically expressed groundnut oil. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 45:31-43.
- Ajibola, O.O., S.E. Eniyemo, O.O. Fasina and K.A. Adeeko. 1990. Mechanical expression of oil from melon seeds. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 45:45-53.
- Almonor, G.O., G.P. Fenner and R.F. Wilson. 1998. Temperature effects on tocopherol composition in soybeans with genetically improved oil quality. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 75:591-596.
- Anand, A., G. Leigh and A. Utioh. 2000. *Supercritical fluid extraction technology - applications in the agri-food industry*. Food Development Centre, Portage la Prairie.
- Andlauer, W. and P. Fürst. 2002. Nutraceuticals: a piece of history, present status and outlook. *Food Research International*, 35:171-176.
- Aslanov, S.M. and E.N. Novruzov. 1976. The oil from the pulp residues of Hippophaë rhamnoides. *Chemistry of Natural Compounds*, 12:584-585.
- Attah, J.c. and J.A. Ibemesi. 1990. Solvent extraction of the oils of rubber, melon, pumpkin, and oilbean seeds. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 67:25-27.
- Bandonienè, D., A. Pukalskas, P.R. Venskutonis and D. Gruzdiené. 2000. Preliminary screening of antioxidant activity of some plant extracts in rapeseed oil. *Food Research International*, 33:785-791.
- Bargale, P.C., R.J. Ford, F.W. Sosulski, D. Wulfsohn and J. Irudayaraj. 1999. Mechanical oil expression from extruded soybean samples. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 76:223-229.
- Berezhnaya, G.4., I.P. Eliseev, V.D. Tsydendambaev and A.G. Vereshchagin. 1989. Fatty acid composition and quantitative lipid content in sea buckthorn fruit. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 24:471-475.
- Bernardini, E. 1976. Batch and continuous solvent extraction. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 52:275-279.

- Beveridge, T. 2003. Chemical composition and some physical properties. In *Sea buckthorn (Hippophae rhamnoides L.): production and utilization*, eds. T.S.C. Li and T. Beveridge, 79-88. NRC Research Press.
- Beveridge, T., T.S.C. Li, B.D. Oomah, and A. Smith. 1999. Sea buckthorn products: manufacture and composition. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 47:3480-3488.
- Beveridge, T., J.E. Harrison and J. Drover. 2002. processing effects on the composition of sea buckthorn juice from *Hippophaë rhamnoides L. cv. Indian-Summer*. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50:113-116.
- Bizimana, V., W.M. Breene and A.S. Csallany. 1993. Avocado oil extraction with appropriate technology for developing countries. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 70:821-822.
- Bligh, E.G. and W.J. Dyer. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, 37:911- 917.
- Bockisch, M. 1998. *Fats and Oils Handbook*. AOCS Press.
- Bott, E.W. and P. Schöttler. 1999. *Centrifuges, decanters, and processing lines for the citrus industry. Technical-scientific documentation no. 14*. Westfalia Separator AG.
- Bozan, B. and F. Temelli. 2002. Supercritical CO₂ extraction of flaxseed. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 79:251-255.
- Bredeson, D.K. 1978. Mechanical extraction. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 55:762-764.
- Bredeson, D.K. 1983. Mechanical oil extraction. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 60: 163-165.
- Brühl, L. and B. Matthäus. 1999. Extraction of oilseeds by SFE - a comparison with other methods for the determination of the oil content. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 364:631-634.
- Bulley, N.R., M. Fattori, A. Meisen and L. Moyls. 1984. Supercritical fluid extraction of vegetable oil seeds. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 61:1362-1365.
- Burkhalter, J.P. 1976. Crude oil handling and storage. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 53:332-333.
- Carlson, K.D., E.C. Baker and G.C. Mustakas. 1985. Processing of *Crambe abyssinica* seed in commercial extraction facilities. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 62:897-905.

- Carlson, K.D., R. Kleiman and R.P. Pavlik. 1983. Prepress solvent extraction of cuphea seed. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 70:1269-1272.
- Carr, R. 1997. oilseed processing. In *Technology and solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils*, eds. P. Wän and P. Wakelyn, 101-120. AOCS press.
- Champagne, E.T., R.J. Hron, Sr, and G. Abraham. 1992. Utilizing ethanol to produce stabilized brown rice products. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69:205-208.
- Chen, Y.T. and Y.C. Ling. 2000. An overview of supercritical fluid extraction in Chinese herbal medicine: from preparation to analysis. *Journal of Food and Drug Analysis* 8:255-247.
- Chiu, K.L., Y.C. Cheng, J.H. Chen, C.J. Chang and P.W. Yang, 2002. supercritical fluids extraction of ginkgo ginkgolides and flavonoids. *Journal of Supercritical Fluids*. 24:77-87.
- Christensen, P.L. 1983. solvent extraction: recent developments. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 60:214-225.
- Chu, Y.H. 1995. Effects of soybean pretreatments on crude oil quality. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 72:177-181.
- Conkerton, E.J., P.J. Wan and O.A. Richard. 1995, Hexane and heptane as extraction solvents for cottonseed: a laboratory-scale study. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 72:968-965.
- Cowan, J.C. 1976. Degumming, refining, bleaching, and deodorization theory. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 53:344-346.
- Cross, C.K. 1990. The determination of neutral oil in detergent products by solid phase extraction. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 67:142- 143.
- Cunshe, Y. 1995. A clinical study of reducing fat and anti-oxidation of dried Hippophaë emulsion. *Hippophaë*, 8:93-35.
- Dauksas, E., P.R. Venskutonis and B. Sivik. 2002. Comparison of oil from *Nigella damascena* seed recovered by pressing, conventional solvent extraction, and carbon dioxide extraction. *Journal of Food Science*, 67:1021- 1024.
- Dedio, W. and D.G. Dorrell. 1977. Factors affecting the pressure extraction of oil from flaxseed. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 54:313- 315.
- de Lucas, A., J. Rincón and I. Gracia. 2002. Influence of operating variables on yield and quality parameters of olive husk oil extracted with supercritical carbon dioxide. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 79:237- 243.

- del Valle, J.M. and E.L. Uquiche. 2002. particle size effects on supercritical CO₂ extraction of oil-containing seeds. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 79:1261-1266.
- Devittori, C., D. Gummy, A. Kusy, L. Colarow, C. Bertoli and P. Lambelet. 2000. Supercritical fluid extraction of oil from millet bran. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 77:575-579.
- Dillon, R., P. Loder and D. King. 2002. *Canadian sea buckthorn technology mission to Russia and Germany - final report*. National Research Council Canada/ Industrial Research Assistance program, Government of Canada.
- Diosady, L.L., L.J. Rubin, N. Ting and O. Trass. 1983. Rapid extraction of canola oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 60:1658-1661.
- Djarmati, 2., R.M. Jankov, E. Schwirtlich, B. Djulinac and A. Djordjevic. 1991. High antioxidant activity of extracts obtained from sage by supercritical CO₂ extraction. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 68:731-734.
- Dugan, L.R., and H.R. Kraybill. 1956. Tocopherols as carry-through antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 33:527-528.
- Dunning, J.W. 1953. History and latest developments in expeller and screw press operations on cottonseed. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 30:486-492.
- Dunning, J.W. 1956. Unit operations in a mechanical extraction mill. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 33:462-470.
- Eccleston, C., B. Yang, B. Tahvonen, H.P. Kallio, G.H. Rimbach and A.M. Minihaane. 2002. Effects of an antioxidant-rich juice (sea buckthorn) on risk factors for coronary heart disease in humans. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 13:346-954.
- Eng T.G. and M.M. Tat. 1985. Quality control in fruit processing. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 62:274-282.
- Fasina, O.O. and O.O. Ajibora. 1990. Mechanical expression of oil from conophor nut (*Tetracarpidium conophorum*). *Journal of Agricultural Engineering Research*, 44:275-287.
- Folch, J., M. Lees and G.H. Sloane-Stanley. 1957. A simple method for isolation and purification of total lipids in animal tissues. *Journal of Biological Chemistry*, 226:497-809.
- Friedrich, J.P. and E.H. Pryde. 1984. Supercritical CO₂ extraction of lipid-bearing materials and characterization of the products. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 61:223-228.
- Fullbrook, P.D. 1983. The use of enzymes in the processing of oilseeds. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 60:476-478.

- Galloway, J.P. 1976. Cleaning, cracking, dehulling, decorticating, and flaking of oil-bearing materials. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 53:271-274.
- Gao, X., M. Ohlander, N. Jeppsson, L. Björk and V. Trajkovski. 2000. Changes in antioxidant effects and their relationship to phytonutrients in fruits of sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) during maturation. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 48:1485-1490.
- Geetha, S., M.S. Ram, V. Singh, G. Ilavazhagan and R.C. Sawhney. 2002. Anti-oxidant and immunomodulatory properties of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) - an in vitro study. *Journal of Ethnopharmacology*, 79:373-378.
- George, S. and C. Arumughan. Lipid profile of process streams of palm oil mill. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 69:283-287.
- Ghassempour, A., A. Mohammadkhah, F. Najafi and M. Rajabzadeh. 2002. Monitoring of the pesticide diazinon in soil, stem, and surface water of rice fields. *Analytical Sciences*, 18:779-783.
- Giovacchino, L.D., M. Solinas and M. Miccoli. 1994. Effect of extraction systems on the quality of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 71: 1189-1194.
- Gómez, A.M. and E.M. de la Ossa. 2000. Quality of wheat germ oil extracted by liquid and supercritical carbon dioxide. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 77:969-974.
- Gómez, A.M. and E.M. de la Ossa. 2002. Quality of borage seed oil extracted by liquid and supercritical carbon dioxide. *The Chemical Engineering Journal*, 88:103-109.
- Gómez, A.M., C.P. López and E.M. de la Ossa. 1996. Recovery of grape seed oil by liquid and supercritical carbon dioxide extraction: a comparison with conventional solvent extraction, *The Chemical Engineering Journal*, 61:227-231.
- Goodrum, J.W. and M.B. Kirgo. 1997. peanut oil extraction using compressed CO₂. *Energy in Agriculture*, 6:265-271.
- Gordon, M.H. and I.A. Rahman. 1991. Effect of processing on the compositional and oxidative stability of coconut oil. *The Chemical Engineering Journal*, 61:457-466.
- Gurnham, C. F. and H.J. Masson. 1946. Expression of liquids from fibrous materials. *Industrial and Engineering Chemistry*, 38:1309-1315.
- Hagenmaier, R. 1997. Aqueous processing. In *Technology and solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils*, eds. P. Wän and P. Wakelyn, 311-322. AOCS press.

- Häkkinen, S., M. Heinonen, S. Kärenlampi, H. Mykkanen, J. Ruuskanen and R. Törrönen. 1999 α). Screening of selected flavonoids and phenolic acids in 19 berries. *Food Research International*, 32:345-353.
- Häkkinen, S., S.O. Kärenlampi, L.M. Heinonen, H.M. Mykkänen and A.R. Törrönen. 1999 β). Content of the flavanols quercetin, myricetin, and kaempferol in 25 edible berries. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 47:2274 -2279.
- Halvorsen, 8.L., C. Thomsen, T. Greibrokk and E. Lundanes. 2000, Determination of fenpyroximate in apples by supercritical fluid extraction and packed capillary liquid chromatography with UV detection. *Journal of Chromatography*, 880: 121-128.
- Hanmoungjai, P., D.L. Pyle and K. Niranjana. 2001. Enzymatic process for extracting oil and protein from rice bran. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 78:817-821.
- Heinz, C. and M. Barbaza. 1998. Environmental changes during the late glacial and post-glacial in the central Pyrenees (France); new" charcoal analysis and archaeological data, *Review of Paleobotany and Palynology*, 104:1-17.
- Hénon, G., Z. Kemény, K. Recseg, F. Zwobada and K. Kövári, 1997. Degradation of o-linolenic acid during heating. *Journal of the American oil Chemists Society*, 74:1615-1617.
- Hickox, G.H. 1953, some factors affecting the hydraulic extraction of cottonseed oil. *Journal of the American oil Chemists Society*, 30:481-486.
- Hilton, D.J. 1999. Processing of fruit and vegetables. In *CIGR Handbook of Agricultural Engineering Volume IV – Agro-processing Engineering*, eds. F.W. Bakker-Arkema, 362-380. ASAE.
- Hron, R.J., Sr., G. Abraham, M.S. Kuk and G.S. Fisher. 1992. Acidic ethanol extraction of cottonseed. *Journal of the American oil Chemists Society*, 69:951-1002.
- Hron, R.J. Sr., M.S. Kuk, G. Abraham, and P.J. Wan. 1994. Ethanol extraction of oil, gossypol and aflatoxin from cottonseed. *Journal of the American oil Chemists Society*, 71:417-421.
- Hruschka, S.M. 2000. current experience in the FRIOLEX® oils and fats recovery process. presentation slides. GEA-Westfalia separator, Mechanical Separation Division.
- Hutchins, R.P. 1949. Processing of oilseeds and nuts by hydraulic and mechanical screw press method. *Journal of the American oil Chemists Society*, 26:559-563.
- Hutchins, R.P. 1976. Continuous solvent extraction of soybeans and cottonseed. *Journal of the American oil Chemists Society*, 53:279-282.

- Ibanez, E., A.M. Hurtado Benavides, F.J. Señoráns and G. Reglero. 2002. Concentration of sterols. and tocopherols from olive oil with supercritical carbon dioxide. *Journal of the American oil Chemists Society*, 79:1255-1260.
- James, A.T. 1985. The biotechnology of oilseed crops. *Journal of the American oil Chemists Society*, 62:204-206.
- Jackson, C.-J.C., J.P. Dini, C. Lavandier, H.P.V. Rupasinghe, H. Faulkner, V. Poysa, D. Buzzell and S. DeGrandis. 2002. Effect of processing on the content and composition of isoflavones during manufacturing of soy beverage and tofu. *Process Biochemistry*, 37:1117-7123.
- Jeppsson, N., I.V. Bartish and H.A. Persson. 1999. DNA analysis as a tool in sea buckthorn breeding. In *Perspectives on New crops and New Uses*, eds. J. Janick, 338-341. ASHS Press.
- Johansson, A.K., H. Korte, B. Yang, J.C. Stanley and H.P. Kallio. 2000. Sea buckthorn berry oil inhibits platelet aggregation. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 11 :491-495.
- Johnson, L. 1997. Theoretical, comparative, and historical analyses of alternative technologies for oilseeds extraction. In *Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils*, eds. P. Wän and P. Wakelyn, 4-47. AOCS press.
- Johnson, L.A., J.I. Farnsworth, N.Z. Sadek, N. Chamkasem, E.W. Lusas and B.L. Reid. 1986. Pilot plant studies on extracting cottonseed with methylene chloride. *Journal of the American oil Chemists Society*, 63:647-652.
- Johnson, L.A. and E.W. Lusas. 1983. comparison of alternative solvents for oils extraction. *Journal of the American oil Chemists Society*, 60:181-194.
- Kähkönen, M.P., A I Hopia, H.J. Vuoreta, J.-P. Rauha, K. pihlaja, T.S. Kujala and Heinonen. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47:3945-3962.
- Karlovic, D., M. Solvilj and J. Turkulov. 1992. Kinetics of oil extraction from corn germ. *Journal of the American oil Chemists Society*, 69:471-476.
- Kallio, H., B. Yang and P. Peippo. 2002 α). Effects of different origins and harvesting time on vitamin C, tocopherols, and tocotrienols in sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) berries. *Journal of the American oil Chemists Society*, 50:6136-6142.
- Kallio, H., B. Yang, P. Peippo, R. Tahvonen and R. Pan. 2002 β). Triacylglycerols, glycerophospholipids, tocopherols, tocotrienols in berries and seeds of two species (ssp. *sinensis* and *mongolica*) of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*). *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50:3004-3009.

- Kemper, T.G. 1997. Solvent recovery and loss management. In *Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils*, eds. P. Wãn and P. Wakelyn, 148-152. AOCS press.
- Khan, L.M. and M.A. Hana. 1983. Expression of oil from oilseeds - a review. *Journal of Agriculture Engineering Research*, 28:495-503.
- Khan, L.M. and M.A. Hana. 1984. Expression of soybean oil. *Transactions of the ASAE*, 27:190-194.
- Khor, H.T, and S.L. chan. 1985. Comparative studies of three solvent mixtures for the extraction of soybean lipids. *Journal of the American oil Chemists Society*, 62:98-99.
- Kim, I.H., M.H. Kim, Y.E. Kim and Y.C. Lee. 1998. Oxidative stability and extraction of perilla seed oil with supercritical carbon dioxide. *Food Science and Biotechnology*, 7:177-180.
- Kim, B., K. Dal-Ho, E. Hwang, and S. Hun-Young. 2002. Comparison of sample extraction methods for the determination of bis (p-chlorophenyl) dichloroethylene (p, p'-DDE) in rice flour using isotope dilution mass spectrometry. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 28:935-936.
- Kim, S., W. Lee, S. Yeo and Y. Choi. 1996. Supercritical carbon dioxide extraction of perilla seed oil. *Foods and Biotechnology*, 5:300-304.
- King, J.W. 1997. Critical fluids for oil extraction. In *Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils*, eds. P. Wãn and P. Wakelyn, 383-310. AOCS press.
- Kiriamiti, H.K., E.Rascol, A.Marty and J.S. Condoret. 2001 . Extraction rates of oil from high oleic sunflower seeds with supercritical carbon dioxide. *Chemical Engineering and Processing*, 41:711-718.
- Kiritsakis, A.K. 1984. Effect of selected storage conditions and packaging materials on olive oil quality. *Journal of the American oil Chemists Society*, 61:1868-1870.
- Kiritsakis, A.K., G.D. Nanos, Z. Polymenopoulos, T. Thomai and E.M. Sfakiotakis. 1998. Effect of fruit storage conditions on olive oil quality. *Journal of the American oil Chemists Society*, 75:721-724.
- Koo, E.C. 1942. Expression of vegetable oil - a general equation on oil expression. *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 34:842-345.
- Krause, M.V. and L.K. Mahan. 1979. *Food, Nutrition and Diet therapy*. W.B. Saunders Company.
- Kreuzig, R., A. Koinecke and M. Bahadir. 2000. Use of supercritical fluid extraction in the analysis of pesticides in soil. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 43:403-409.

- Kuk, M.S. and M.K. Dowd. 1998. Supercritical CO₂ extraction of rice bran. *Journal of the American oil Chemists Society*, 75:623-628.
- Kuk, M.S. and R.J. Hron, Sr. 1994, Supercritical carbon dioxide extraction of cottonseed with co-solvents. *Journal of the American oil Chemists Society*, 71:1359-1956.
- Kwiatkowski, J.R. 2002. *Ethanol extraction of oil from dry-milled corn: process optimization and rheological properties of the extract*. ASAE paper No. 026144. ASAE.
- Lang, Q. and C.M. Wai. 2001. supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies - a practical review. *Talanta*, 53:771-782.
- Labconco Corporation. 1997. *Goldfische fat extraction apparatus model 35001 - instruction manual*. Labconco Corporation.
- Lee, W.Y., Y.J. Cho, S.L. Oh, J.H. Park, W.S. Cha, J.Y. Jung and Y.H. Choi, 2000. Extraction of grape seed oil by supercritical CO₂ and ethanol modifier. *Food Science and Biotechnology*, 9:174-178.
- Lee, S.K. and A.A. Kader. 2000. Preharvest and postharvest factors influencing vitamin C content of horticultural crops. *Post Harvest Biology and Technology*, 20:207 -220.
- Lewicki, P.P., H.V. Le and W. Pomarańska-Lazuka. 2002. Effect of pretreatment on convective drying of tomatoes. *Journal of Food Engineering*. 54:141-146.
- Li, T.S.C. 1998. Nutraceuticals in sea buckthorn. In *Prairie Medicinal and Aromatic Plants Conference*, 10-44.
- Li, T.S.C. and W.R. Schroeder. 1996. Sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.): a multipurpose plant. *Hort Technology*, 6:370-380.
- Li, T.S.C. and W.R. Schroeder. 1999. *A Grower's Guide to sea Buckthorn*. Pacific Agri-Food Research Centre, Agriculture and Agri-Food Canada, Research Branch.
- List G.R., J.P. Friedrich and J. Pominski. 1984. Characterization and processing of cottonseed oil obtained by extraction with supercritical carbon dioxide. *Journal of the American oil Chemists Society*, 61:1847-1848.
- Liu, J, and Z. Liu, 1989. Research of processing technology for sea buckthorn concentrated juice. In *Proceedings of International Symposium on Sea Buckthorn (Hippophae rhamnoides L.)*, 314-317.
- Lyon, C.K. and R. Becker. 1987. Extraction and refining of oil from amaranth seed. *Journal of the American oil Chemists Society*, 64:233-236.

- Mamedov, S.S., E.I. Gigienova, A.U. Umarov and S.M. Aslanov. 1981. Lipids of the oils of the fruit and leaves of *Hippophae rhamnoides*. *Chemistry of Natural Compounds*, 17:511-515.
- Maness, N.O., D. Chrz, T. Pierce and G.H. Brusewitz. 1995. Quantitative extraction of pecan oil from small samples with supercritical carbon dioxide. *Journal of the American oil Chemists Society*, 72:665-669.
- Mangold, H.K. 1983. Liquefied gases and supercritical fluids in oilseed extraction. *Journal of the American oil Chemists Society*, 60:226-228.
- Mann, D.D., D.S. Petkau and T.G. Crowe. 2003. Evaluation of a prototype sea buckthorn leaf harvester. *Canadian Biosystems Engineering*, 45:2.9-2.15.
- Manninen, P., E. Häivälä, S. Sarimo and H. Kallio. 1997. Distribution of microbes in supercritical CO₂ extraction of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) oils. *Z Lebensm Unters Forsch A*, 204:202-205.
- Marin, F.R., M. Martinez, T. Uribealago, S. Castillo and M.J. Frutos. 2002. Changes in nutraceutical composition of lemon juices according to different industrial extraction systems. *Food Chemistry*, 78:319-324.
- McHugh, M.A. and V.J. Krukonis. 1986. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. Butterworths publishers.
- Milligan, E.D. 1976. survey of current solvent extraction equipment. *Journal of the American oil Chemists Society*, 53:286-290.
- Mogilevskaya, M.P., L.D. Ageeva, Y.A. Koshelev and M.T. Yanotovskiy. 1978. Method of analysis of palmitoleic acid in sea buckthorn oil. *Khimiko Farmatsevticheskii Zhurnal*, 12:14B3-146.
- Montanari, L., P. Fantozzi, J.M. Snyder and J.W. King. 1999. Selective extraction of phospholipids from soybeans with supercritical carbon dioxide and ethanol. *Journal of Supercritical Fluids*, 14:87-93.
- Morales, M.T. and R. Aparicio. 1999, Effect of extraction conditions on sensory quality of virgin olive oil. *Journal of the American oil Chemists Society*, 76:295-300.
- Motohashi, N., H. Nagashima and C. Párkányi. 2000. Supercritical fluid extraction for the analysis of pesticide residue in miscellaneous samples. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 49:313-328.
- Muuse, B.G., F.P. Cuperus and J.T.P. Derksen. 1994. Extraction and characterization of *Dimorphotheca pluvialis* seed oil. *Journal of the American oil Chemists Society*, 71:313-317.

- Myers, N.W. 1983. Solvent recovery. *Journal of the American oil Chemists Society*, 60:224-225.
- Neidleman, S.L. and J. Geigert. 1984. Biotechnology and oleochemicals: changing patterns. *Journal of the American oil Chemists Society*, 61:290- 297.
- Nerín, C., R. Batlle, M. Sartaguda and C. Pedrocchi. 2002. Supercritical fluid extraction of organochlorine pesticides and some metabolites in frogs from national park of ordesa and monte perdido. *Analytica Chimica Acta*, 464:303-312.
- Nieh, C.D. and H.E. Snyder. 1991 α). Solvent extraction of oil from soybean flour I. - extraction rate, a countercurrent extraction system, and oil quality. *Journal of the American oil Chemists Society*, 68:246-249.
- Nieh, C.D. and H.E. Snyder. 1991 β). Solvent extraction of oil from soybean flour II - pilot plant and two-solvent extractions. *Journal of the American oil Chemists Society*, 68:250 -285.
- Norman, K.N.T., and S.H.W. Panton. 2001. Supercritical fluid extraction and quantitative determination of organophosphorus pesticide residues in wheat and maize using gas chromatography with flame photometric and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography*, 907:247-255.
- Ohlson, J.S.R. 1976. Processing effects on oil quality. *Journal of the American oil Chemists Society*, 53:299-301.
- Oliveira, R., M.F. Rodrigues and M.G. Bernardo-Gil. 2002. Characterization and supercritical carbon dioxide extraction of walnut oil. *Journal of the American oil Chemists Society*, 79:225-250.
- Oomah, B.D. 2003. Sea buckthorn lipids. In *Sea Buckthorn (Hippophaë rhamnoides L.): Production and Utilization*, eds. T.S.C. Li and T. Beveridge, 51-68. NRC Research press.
- Oomah, B.D., S. Ladel, D.V. Godfrey, J. Liang and B. Girard. 2000. Characteristics of raspberry (*Rubus idaeus* L.) seed oil. *Food Chemistry*, 68:187-193.
- Oomah, B.D. and G. Mazza. 1998. Compositional changes during commercial processing of flaxseed. *Industrial Crops and Products*, 9:29-37.
- Oomah, B.D. and G. Mazza. 1999. Health benefits of phytochemicals from selected Canadian crops. *Trends in Food Science and Technology*, 10:193-198.
- Owusu-Ansah, Y.J. 1997. Enzyme-assisted extractions. In *Technology and Solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils*, eds. P. Wãn and P. Wakelyn, 323-392. AOCS press.

- Palazoglu, T.K. and M.O. Balaban. 1998. Supercritical CO₂ extraction of lipids from roasted pistachio nuts. *Transactions of the ASAE*, 41:679-684.
- Papamichail, I., V. Louli and K. Magoulas. 2000. Supercritical fluid extraction of celery seed oil. *Journal of Supercritical Fluids*, 18:213-226.
- Partanen, R., H. Yoshii, H. Kallio, B. Yang. and P. Forssell. 2002. Encapsulation of sea buckthorn kernel oil in modified starches. *Journal of the American oil Chemists Society*, 79:219-225.
- Peñalba M.C., M. Arnold, J. Guiot, J.C. Duplessy and J.L. de Beaulieu. 1997. Termination of the last glaciation in the Iberian Peninsula inferred from the pollen sequence of Quintanar de la Sierra. *Quaternary Research*, 48:205- 214.
- Peterson, C.L., D.L. Auld and J.C. Thompson. 1983. Experiments with vegetable oil expression. *Transactions of the ASAE*, 26:1298-1302.
- Platin, S., E.Ö. Özer, U. Akman and Ö. Hortaçsu. 1994. Equilibrium distributions of key components of spearmint oil in sub/supercritical carbon dioxide. *Journal of the American oil Chemists Society*, 71:833-837.
- Puupponen-Pimiä, R., A.-M. Aura, K.-M. Oksman-Caldentey, P. Myllärinen, M. Saarela, T. Mattila-Sandholm and K. Poutanen. 2002. Development of functional ingredients for gut health. *Trends in Food Science and Technology*, 13:3-11.
- Quirin, K.W. and D. Gerard. 1995. Sea buckthorn pulp and kernel oils: valuable lipids for the skin. *Cosmetics and Toiletries Manufacture Worldwide*, 57:57-60.
- Rizvi, S.S.H., A.L. Benado, J.A. Zoilweg and J.A. Daniels. 1986. Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modeling methods. *Food Technology*, 40:55-65.
- Roden, A. and G. Ulliyot. 1984. Quality control in edible oil processing. *Journal of the American oil Chemists Society*, 61:1109-1111.
- Rousi, A. 1971. The genus *Hippophaë* L. a taxonomic study. *Annates Botanici Fennici*, 8:177-227.
- Rozzi, N.L. and R.K. Singh. 2002 Supercritical fluids and the food industry. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 1:33-44.
- Rozzi, N.L., R.K. Singh, R.A. Vierling and B.A. Watkins. 2002. Supercritical fluid extraction of lycopene from tomato processing byproducts. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50:2638-2643.

- Sahasrabudhe, M.R. and B.W. Smailbone. 1983. Comparative evaluation of solvent extraction methods for the determination of neutral and polar lipids in beef. *Journal of the American oil Chemists Society*, 60:801-805.
- Sarojini, G., K.C. Rao, P.G. Turpure and G. Lakshminarayana. 1985. Effects of processing on physicochemical properties and fatty acid composition of Hibiscus sabdariffa seed oil. *Journal of the American oil Chemists Society*, 62:728-730.
- Schmulgen, M, 2000. *FRIOLEX® oil extraction technology opportunity*. Manitoba Agri-Technologies Committee.
- Schroeder, W.R. and Y. Yao. 1995. *Sea buckthorn: a promising multipurpose crop for Saskatchewan*. Prairie Farm Rehabilitation Administration (PFBA), Agriculture and Agri-Food Canada.
- Shaftan, E.A., N.S. Mikhailova, N.D. Gol'berg and A.V. Pekhov. 1978. An investigation of the chemical composition of a CO₂ carbon dioxide extract from a pulp of Hippophaë rhamnoides. *Chemistry of Natural Compounds*, 14:560-561.
- Sharma, A., S.K. Khare and M.N. Gupta. 2002. Enzyme-assisted aqueous extraction of peanut oil. *Journal of the American oil Chemists Society*, 79:215-218.
- Shi, H., H. Cai, X. Chen and C. Yang. 1994. Studies on the antioxidative effect of Hippophae rhamnoides L. seed oil. *Acta Nutrimenta Sinica*, 16:292-295.
- Shinwari, Z.K. and S.S. Gilani. 2003. Sustainable harvest of medicinal plants at Bulashbar Nullah, Astore (Northern Pakistan). *Journal of Ethnopharmacology*, 84:289-298.
- Sihvonen, M., E. Järvenpää, V. Hietaniemi and R. Huoparahti. 1999. Advances in supercritical carbon dioxide technologies. *Trends in Food science and Technology*, 10:217-222.
- Singh, J. and P.C. Bargare. 2000. Development of a small capacity double stage compression screw press for oil expression. *Journal of Food Engineering*, 43:75-82.
- Singh, V. and K.K. Dogra. 1996. Characteristics, distribution, utilization, regeneration, biomass, and nutritional values of sea buckthorn (Hippophaë). *Indian Forester*, 122:486-491.
- Singh, M.S., A. Farsaie, L.E. Stewart and L.W. Douglass. 1984. Development of mathematical models to predict sunflower oil expression. *Transactions of the ASAE*, 27:1190-1194.
- Singh, K.K., D. Wiesenborn, N. Kangas and K. Tostenson. 2002 a). Characterization of preparation parameters for improved screw pressing of crambe seed. *Transactions of the ASAE*, 45:1029-1035.

- Singh, K.K., D. Wiesenborn, N. Kangas and K. Tostenson. 2002 β). Influence of moisture content and cooking on screw pressing of crambe seed. *Journal of the American oil Chemists Society*, 79:165-170.
- Sivala, K., N.G. Bhore, and R.K. Mukherjee. 1991. Effect of moisture on rice bran oil expression. *Journal of Agriculture Engineering Research*, 50:81-91.
- Sosulski, K. and F.W. Sosulski. 1999. Enzyme-aided vs. two-stage processing of canola: technology, product quality, and cost evaluation. *Journal of the American oil Chemists Society*, 70:825-829.
- Spriçigo, C.B., L.T. Pinto, A. Borzan and A.F. Novais. 1999. Extraction of essential oil and lipids from nutmeg by liquid carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 15:253-259.
- Süleyman, H., K. Gumustekin, S. Taysi, S. Keles, N. Oztasan, O. Aktas, K. Aliinkaynak, H. Timur, F. Akçay, S. Akar, S. Dane and M. Gul. 2002. Beneficial effects of *Hippophaë rhamnoides* L. on nicotine induced oxidative stress in rat blood compared with vitamin E. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 25:1133-1136.
- Süleyman, H., M.E. Büyükokurogju, M. Koruk, F. Akçay, A. Kiziltunç and A. Gepdiremen. 2001. The effects of *Hippophaë rhamnoides* l. extract on ethanol-induced gastric lesion and gastric tissue glutathione level in rats: a comparative study with melatonin and omeprazole. *Indian Journal of Pharmacology*, 33:77-81.
- Stainsby, M.A. 1988. Developments in screw pressing. *Journal of the American oil Chemists Society*, 65:1413-1416.
- Stastová, J., J. Jez, M. Bárilová and H. Sovová. 1996. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ - III extraction from sea buckthorn. *Chemical Engineering Science*, 51:4347-4352.
- Storey, G. 2000. *Competitive market analysis of sea buckthorn in Saskatchewan*. Department of Agricultural Economics, University of Saskatchewan.
- Stein W., and F.W. Glaser. 1976. Continuous solvent extraction of sunflower seed, groundnuts, palm kernels, rapeseed, and copra. *Journal of the American oil Chemists Society*, 53:283-285.
- Swientek, R.J. 1987. Supercritical fluid extraction separates components in foods. *Food Processing*, 48:32-36.
- Szentmihályi, K., P. Vinkler, B. Lakatos, V. Illés and M. Then. 2002. Rose hip (*Rosa canina* L.) oil obtained from waste hip seeds by different extraction methods. *Bioresource Technology*, 82:195-201.

- Tang, X., N. Kälviäinen and H. Tuorila. 2001. Sensory and hedonic characteristics of juice of sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) origins and hybrids. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 34:102-110.
- Tang, X. and P.M.A. Tigerstedt. 2001. Variation of physical and chemical characters within an elite sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) breeding population. *Scientia Horticulturae*, 88:208-214.
- Tavlarides, L.L., W. Zhou and G. Anitescu. 2000. Supercritical fluid technology for remediation of PCB/PAH-contaminated soils/sediments. In *Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research*, 239-255.
- Taylor, S., J. King and G. List. 1993. Determination of oil content in oilseeds by analytical supercritical fluid extraction. *Journal of the American oil Chemists Society*, 70:437-439.
- Tian, C. X. He., Y. Zhong and J. Chen. 2002. Effects of VA mycorrhizae and Frankia dual inoculation on growth and nitrogen fixation of *Hippophaë tibetana*. *Forest Ecology and Management*, 170:307-312.
- Tranchino, L. and F. Melle. 1984. Evaluation of extractive contact units for oil extraction from dehulled sunflower seed. *Journal of the American oil Chemists Society*, 61:1258-1261.
- Tulbentçi, H.S.G. 1986. Extraction of rapeseed, linseed, safflower, and tobaccoseed with a new laboratory extractor, *Journal of the American oil Chemists Society*, 63: 1465- 1469.
- Utioh, A. 2002. *Sea buckthorn technology mission to Russia and Germany, August 30 - September 14, 2002 a final report*. Food Development Centre.
- Vaher, M. and M. Koer. 2003. Separation of polyphenolic compounds extracted from plant matrices using capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography*, 990 :225 -280.
- Wan, P.J, D.R. Pakarinen, R.J. Hron, Sr., O.L. Richard and E.J. Conkerton. 1995 α). Alternative hydrocarbon solvents for cottonseed extraction. *Journal of the American oil Chemists Society*, 72:653-659.
- Wan, P.J, R.J. Hron, Sr., M.K. Dowd, M.S. Kuk and E.J. Conkerton. 1995 β). Alternative hydrocarbon solvents for cottonseed extraction: plant trials. *Journal of the American oil Chemists Society*, T2:661_664.
- Wang, H., G. Cao and R.L. Prior. 1996. Total antioxidant capacity of fruits. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44:701-705.
- Wang, H.C., C.R. Chen and C.J. Chang. 2001. Carbon dioxide extraction of ginseng root hair oil and ginsenosides. *Food Chemistry*, 72:505-509.

- Wang, T. and L.A. Johnson. 2001. Refining normal and genetically enhanced soybean oils obtained by various extraction methods. *Journal of the American oil Chemists Society*, 78:809-815.
- Ward, J.A. 1976. Processing high oil content seeds in continuous screw presses. *Journal of the American oil Chemists Society*, 53:261-264.
- Ward, J.A. 1984. Pre-pressing of oil from rapeseed and sunflower. *Journal of the American oil Chemists Society*, 61:1358-1361.
- Wiesenborn, D., R. Doddapaneni, K. Tostenson and N. Kangas. 2002, Kinetic characterization of cooking-induced changes in crambe seed prepared for expelling. *Journal of Food Engineering*, 55:157-163.
- Williams, M.A. 1997. Preparation of oil-bearing materials for extraction. In *Technology and solvents for Extracting Oilseeds and Nonpetroleum Oils*, eds. P. Wän and P. Wakelyn, 121-186. AOCS press.
- Xing, J., B. Yang, Y. Dong, B. Wang, J. Wang and H.P. Kallio, 2002. Effects of sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) seed and pulp oils on experimental models of gastric ulcer in rats. *Fitoterapia*, 73:644-650.
- Xu, M. 1995. Anticancer effects of and direction of research on *Hippophaë*. *Hippophaë*, 7:41-43.
- Xu, Z. and J.S. Godber. 2000. Comparison of supercritical fluid and solvent extraction methods in extracting γ -oryzanol from rice bran. *Journal of the American oil Chemists Society*, 77:547551.
- Yang, B. and H. Kallio. 2001. Fatly acid composition of lipids in sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) berries of different origins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49:1939-1947.
- Yang, B. and H. Kallio. 2002 α). Composition and physiological effects of sea buckthorn (*Hippophaë*) lipids. *Trends in Food Science and Technology*, 13:160-167.
- Yang, B. and H. Kallio. 2002 β). Effects of harvesting time on triacylglycerols and glycerophospholipids of sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) berries of different origins. *Journal of Food Composition and Analysis*, 15:143-157.
- Yang, B., K.O. Kalimo, L.M. Mattila, S.E. Kallio, J.K. Katajisto, O.J. Peltola and H.P. Kallio. 1999. Effects of dietary supplementation with sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) seed and pulp oils on atopic dermatitis. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 10:622-630.

- Yang, B., K.O. Kalimo, R.L. Tahvonen, L.M. Mattila, J.K. Katajisto and H.P. Kallio. 2000. Effect of dietary supplementation with sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) seed and pulp oils on the fatty acid composition of skin glycerophospholipids of patients with atopic dermatitis. *Journal of Nutritional Biochemistry*, 11 :338-340.
- Yang, B., R.M. Karlsson, P.H. Oksman and H.P. Kallio. 2001. Phytosterols in sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides* L.) berries: identification and effects of different origins and harvesting times. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49:5620-5629.
- Yao, Y., P.M.A. Tigerstedt and P. Joy. 1992. Variation of vitamin C concentration and character correlation between and within natural sea buckthorn (*Hippophaë rhamnoides* L.) populations. *Acta Agriculturae Scandinavica Section F-Soil and Plant Science*, 42:12-17.
- Yoon, S.H., S.K. Kim, K.H. Kim, T.W. Kwon and Y.K. Teah. 1987. Evaluation of physicochemical changes in cooking oil during heating. *Journal of the American oil Chemists Society*, 64:870-873.
- Zanoni, S., C. Peri, R. Nani and V. Lavelli. 1999. Oxidative heat damage of tomato halves as affected by drying. *Food Research International*, 31:395-401.
- Zhang, P., X. Ding, L. Mao, D. Li and L. Li, 1989 α). Antitumor effects of fruit juice and seed oil of *Hippophaë rhamnoides* and their influences on immune function. In *Proceedings of International Symposium on Sea Buckthorn (Hippophaë Rhamnoides L.)*, 373-381.
- Zhang, Y., J. Xu. and N. Yu. 1989 β). Research on the centrifuge technology of sea buckthorn juice and oil. In *Proceedings of International Symposium on Sea Buckthorn (Hippophaë Rhamnoides L.)*, 307-310.
- Zúñiga, M.E., C. Soto, A. Mora. R, Chamy, and J.M. Lema. 2003. Enzymatic pre-treatment of guinea avocado oil extraction by pressing. *Process Biochemistry*, 39(1):51-57.