



**ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ  
ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ**

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ:**

«ΤΡΟΦΙΜΑ, ΔΙΑΤΡΟΦΗ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ»

**ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ : ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ**

«ΦΙΣΤΙΚΕΛΑΙΟ ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΟ ΑΠΟ ΚΕΛΥΦΩΤΑ ΦΙΣΤΙΚΙΑ  
(*PISTACIA VERA*): ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ,  
ΤΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ  
ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΧΗΜΕΙΟΤΥΠΟΥ ΤΟΥ»



**ΙΩΑΝΝΑ Κ. ΘΑΝΟΥ**

**Επιβλέπων Καθηγητής:**

Παππάς Χρήστος, Αναπληρωτής καθηγητής Γ.Π.Α

**ΑΘΗΝΑ 2020**

**Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών**  
**Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου**

**Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών :**  
**«Τρόφιμα, Διατροφή και Υγεία»**

**ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ : ΜΕΛΕΤΗ ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ**  
**ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ**

**Μεταπτυχιακή Ερευνητική Μελέτη**

**« Φιστικέλαιο προερχόμενο από κελυφωτά φιστίκια (*Pistacia vera*):  
προσδιορισμός της ελεύθερης οξύτητας, της αντιοξειδωτικής δράσης  
και φασματοσκοπική μελέτη του χημειότυπού του »**

**« Pistachio oil derived from pistachios (*Pistacia vera*): determination of  
free acidity, antioxidant activity and spectroscopic study of the  
chemotype »**

**ΙΩANNA K. ΘANΟΥ**

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Παπάς Χρήστος , Αναπληρωτής καθηγητής Γ.Π.Α

Πέτρος Ταραντίλης, Καθηγητής Γ.Π.Α

Νικόλαος Στοφόρος, Καθηγητής Γ.Π.Α

**Αθήνα 2020**

*... Στους γονείς μου, Κώστα - Ντίνα  
και στην αγαπημένη μου γιαγιά, Άννα...*

«Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έχει διασταυρωθεί από λογισμικό ανίχνευσης λογοκλοπής, με τη συναίνεση και την έγκριση της συγγραφέως, που διαθέτει το Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών».

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή ερευνητική μελέτη εκπονήθηκε στο Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας Τροφίμων, του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου, στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών με κατεύθυνση Μελέτη και Αξιοποίηση Φυσικών Προϊόντων, κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2018-2020.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κύριο Χρήστο Παππά, για την ανάθεση του θέματος της μεταπτυχιακής διατριβής μου, για την άριστη συνεργασία, την υποστήριξη του και την πολύτιμη βοήθειά του καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησής της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές της τριμελούς επιτροπής Πέτρο Ταραντίλη και Νικόλαο Στοφόρο, για τις γνώσεις που μου παρείχαν και τη συνολική τους συμβολή για την ολοκλήρωση αυτής της μεταπτυχιακής διατριβής.

Αναμφισβήτητα, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους υποψήφιους διδακτορικούς φοιτητές του τμήματος, Λυδία Βαλάση και Μαρίνο Ξαγοράρη για την πολύτιμη βοήθεια τους σε ότι κι αν χρειάστηκα, για την άψογη συνεργασία μας, την καθοδήγηση, την υποστήριξη και το αμείωτο ενδιαφέρον τους προς το πρόσωπο μου. Από την πρώτη στιγμή, με εμπιστεύτηκαν και ήταν πάντα διαθέσιμοι να μου λύσουν κάθε απορία.

Επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ, οφείλω στους συμφοιτητές μου Ράνια Δημητρακοπούλου και Λάμπρο Καρκατζούλη για όλη την στήριξη και την βοήθεια που μου παρείχαν καθ' όλη την διάρκεια της φοίτησής μου ,τόσο σε προσωπικό όσο και σε μαθησιακό επίπεδο.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους γονείς μου, Κώστα και Ντίνα, στον αδερφό μου Γιώργο, στους οποίους αφιερώνω την εργασία αυτή, για την αμέριστη αγάπη τους, την υποστήριξη και την προτροπή τους να πραγματοποιώ κάθε όνειρο μου και στην πολυαγαπημένη μου γιαγιά Άννα, που είναι πάντα δίπλα μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

### **ΦΙΣΤΙΚΕΛΑΙΟ ΠΡΟΕΡΧΟΜΕΝΟ ΑΠΟ ΚΕΛΥΦΩΤΑ ΦΙΣΤΙΚΙΑ (*PISTACIA VERA*): ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΕΛΕΥΘΕΡΗΣ ΟΞΥΤΗΤΑΣ, ΤΗΣ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΟΥ ΧΗΜΕΙΟΤΥΠΟΥ ΤΟΥ.**

Το κελυφωτό φιστίκι (*Pistacia vera*) είναι ένας από τους πιο δημοφιλείς καρπούς με κέλυφος στον κόσμο και προτιμάται παγκοσμίως για τη θρεπτική του αξία, τις βιολειτουργικές του ιδιότητες, τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και την οικονομική σημασία του. Αυτή η μελέτη θα παρέχει πληροφορίες για το έλαιο που προέρχεται από το φιστίκι. Αρχικά, τη χρονολογία συγκομιδής 2019 συλλέχθηκαν 17 δείγματα φιστικιών τα οποία καλλιεργούνται σε διάφορες περιοχές της Ελλάδας.

Η παραλαβή των φιστικελαιών πραγματοποιήθηκε με ημισυνεχή εκχύλιση με οργανικό διαλύτη (πετρελαϊκό αιθέρα) σε συσκευή Soxhlet, με σκοπό την απόδοση σε λάδι, στο σπέρμα των φιστικιών όλων των δειγμάτων. Η περιεκτικότητα σε φιστικέλαιο των δειγμάτων έδειξε ότι κυμαίνεται από 46,34 έως 79,83%, με μέση τιμή  $57,41 \pm 5,51\%$ . Η χαμηλότερη και η υψηλότερη περιεκτικότητα σε έλαιο καταγράφηκαν για τα δείγματα EVOIA-1-2019 και SOUV-HLIOS-2019 αντίστοιχα.

Στη συνέχεια, προσδιορίστηκε η ελεύθερη οξύτητα και τα ελεύθερα λιπαρά οξέα των ελαίων. Οι τιμές ελεύθερης οξύτητας των ελαίων στην παρούσα μελέτη κυμαίνονταν από 0,989 -3,035% με μέση τιμή  $2,248 \pm 0,639\%$ . Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι την υψηλότερη ποσότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα την είχε το MEG-HLIOS-2019 ενώ την χαμηλότερη ποσότητα την είχε το LAD-FTHIOT-2019.

Επιπλέον, ακολούθησε μελέτη της αντιοξειδωτικής ικανότητας και η εκτίμησή της έγινε με τις δοκιμές ABTS και DPPH. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως ποσοστό παρεμποδιστικής δράσης (I%). Στην περίπτωση του ABTS οι τιμές κυμάνθηκαν από 1,615% έως 48,394% με μέση τιμή  $3,147 \pm 24,50$ . Το φιστικέλαιο με την ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση ήταν το MODI-FTHIOT-HLIOS-2019 ενώ με την μικρότερη ήταν το AULWNAS-2019. Στην περίπτωση του DPPH, οι τιμές κυμάνθηκαν από 30,211% έως 70,104% με μέση τιμή  $46,271 \pm 10,611$ . Την ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση την είχε το LAD-FTHIOT-2019 ενώ την μικρότερη το AULWNAS-2019.

Επιπρόσθετα, έλαβε χώρα φασματοσκοπία υπεριώδους ορατου (UV-Vis), για τον προσδιορισμό των δεικτών  $k$  και του δείκτη  $R$ , όπου οι τις τιμές  $k_{232}$  κυμάνθηκαν από 0,01 - 0,08 με μέση τιμή  $0,06 \pm 0,02$  και οι τιμές  $k_{270}$  από 0,01-0,05 με μέση τιμή  $0,02 \pm 0,01$ . Όλες οι τιμές  $\Delta k$  ήταν κάτω από 0,01 ενώ ο δείκτης  $R$  κυμάνθηκε από 0,59 - 8,46 με μέση τιμή  $4,55 \pm 2,38$ .

Τέλος, τα δείγματα μελετήθηκαν με χρήση των φασματοσκοπικών τεχνικών υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), Raman και φθορισμού. Παρατηρήθηκε ότι τόσο στα φάσματα FTIR όσο και στα φάσματα Raman επικράτησε ο χημειότυπος των λιπαρών οξέων ενώ στην φασματοσκοπία φθορισμού επικράτησε ο χημειότυπος των τοκοφερολών.

Επιστημονική περιοχή διατριβής : Αθήνα

**Λέξεις κλειδιά:** Φιστικέλαιο • *Pistacia vera L.* • Soxhlet • Ελεύθερη οξύτητα • Αντιοξειδωτικά • UV-Vis • Δείκτης  $k$  • R-value • FT-IR • Raman • Φθορισμομετρία

## ABSTRACT

### **PISTACHIO OIL DERIVED FROM PISTACHIOS (*PISTACIA VERA*):DETERMINATION OF FREE ACIDITY, ANTIOXIDANT ACTIVITY AND SPECTROSCOPIC STUDY OF THE CHEMOTYPE.**

The pistachio nut (*Pistacia vera*) is one of the most popular tree nuts in the world and is globally preferred for its nutritional value, biofunctional properties, sensory characteristics and economic importance. This research will provide information about the oil derived from pistachio nut. Initially, 17 pistachio samples, cultivated in various regions of Greece, were collected in 2019 harvest year.

Pistachio oil was extracted according to the AOAC Official Method 948.22 by semi-continuous extraction with an organic solvent (petroleum ether) with a Soxhlet apparatus, for the purpose of output in oil, in the kernel of all samples. The pistachio oil content of the samples ranged from 46.34 to 79.83% w/w with a mean value of 57.41%. The lowest and highest oil content were recorded for EVOIA-1-2019 and SOUV-HLIOS-2019 samples, respectively.

Afterwards, the free acidity and free fatty acids of the oils were determined. The free acidity values of the oils ranged from 0.989 to 3.035 % with an average of  $2.248 \pm 0.639\%$ . Sample of MEG-HLIOS-2019 exhibited the highest amount of free fatty acids in contrast with LAD-FTHIOT-2019 which had the lowest amount.

Additionally, study of the antioxidant capacity followed and its assessment was performed with the ABTS and DPPH assays. The results were expressed as percentage of inhibitory effect (I%). In the case of ABTS, the values ranged from 1.615% to 48.394 % with average  $3.147 \pm 24.500$ . The highest and lowest antioxidant capacity was presented in MODI-FTHIOT-HLIOS-2019 and AULWNAS-2019, respectively. In the case of DPPH, the average inhibitory effect was  $46.271 \pm 10.611$  and ranged between 30.211%-70.104%. The maximum and minimum antioxidant capacity were of the samples LAD-FTHIOT-2019 and AULWNAS-2019 respectively.

Furthermore, UV-Vis Spectroscopy was performed to determine the k and R values,  $k_{232}$  values fluctuated from 0.01-0.08 whereas  $k_{270}$  values from 0.01-0.05 with mean values  $0.06 \pm 0.02$  and  $0.02 \pm 0.01$ , respectively. All  $\Delta k$  values were below 0.01 while the R-value ranged from 0.59 to 8.46 with an average of  $4.55 \pm 2.38$ .

Finally, the samples were studied using Fourier Infrared (FTIR), Raman and fluorescence spectroscopy. It has been observed that in both FTIR and Raman spectra the fatty acid chemotype dominated, while in fluorescence spectroscopy prevailed the tocopherol chemotype.

Scientific area thesis: Athens

**Key Words:** Pistachio Oil • *Pistacia vera L.* • Soxhlet • Free acidity • Antioxidants  
• UV-Vis • Delta-k • R-value • FTIR • Raman • Fluorescence



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	iv
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	v
ABSTRACT .....	vii
Κατάλογος Εικόνων .....	4
Κατάλογος Πινάκων.....	5
Κατάλογος Συντμήσεων.....	6

### A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>: Η ΦΙΣΤΙΚΙΑ</b> .....	7
1.1 Ιστορικά στοιχεία .....	7
1.2 Οικονομικά στοιχεία .....	9
1.3 Βοτανική ταξινόμηση.....	11
1.4 Πορεία ανάπτυξης φιστικιών.....	12
1.5 Αναπτυξιακές απαιτήσεις .....	13
1.5.1 Κλιματικές απαιτήσεις .....	13
1.5.2 Υψομετρικές απαιτήσεις .....	13
1.5.3 Απαιτήσεις υγρασίας .....	13
1.5.4 Εδαφικές απαιτήσεις .....	14
1.5.5 Αρδευτικές απαιτήσεις .....	14
1.5.6 Απαιτήσεις κλαδέματος .....	14
1.5.7 Απαιτήσεις λίπανσης .....	14
1.6 Δείκτες ωριμότητας φιστικιών .....	15
1.7 Φυσιολογικά αναπτυξιακά προβλήματα φιστικιών .....	16
1.8 Εντομολογικοί εχθροί της φιστικιάς .....	16
1.9 Στάδια παραγωγής φιστικιών .....	17
1.10 Διατροφική αξία φιστικιάς-ελαίου .....	20
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>: ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΛΑΒΗΣ ΕΛΑΙΟΥ</b> .....	21
2.1 Τεχνική Soxhlet.....	21
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>: ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΟΞΥΤΗΤΑ</b> .....	23
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>: ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ</b> .....	25

4.1 Δοκιμή 2,2'azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate) (ABTS).....	26
4.2 Δοκιμή 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) .....	27
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>: ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ</b> .....	28
5.1 Φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού (UV-Vis).....	28
5.1.1 Προσδιορισμός δεικτών k με χρήση φασματοσκοπίας (UV-Vis).....	29
5.2 Φασματοσκοπία υπερύθρου (IR) .....	30
5.2.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό κατά Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR).....	31
5.2.2 Τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance spectroscopy, ATR).....	35
5.3 Φασματοσκοπία Raman .....	36
5.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού.....	38
5.4.1 Μηχανισμοί αποδιέγερσης .....	41
5.4.2 Φάσματα διέγερσης και εκπομπής .....	43

## **B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>: ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ</b> .....	45
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup>: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΑ</b> .....	45
7.1 Δειγματοληψία - Προετοιμασία δειγμάτων.....	45
7.1.1 Κωδικοποίηση δειγμάτων.....	45
7.2 Άλεση .....	46
7.3 Παραλαβή φιστικέλαιου με την τεχνική Soxhlet .....	48
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup>: ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΦΙΣΤΙΚΕΛΑΙΟΥ</b> .....	49
8.1 Προσδιορισμός της ελεύθερης οξύτητας και των ελεύθερων λιπαρών οξέων.....	49
8.2 Εκτίμηση αντιοξειδωτικής δράσης.....	50
8.2.1 Δοκιμή ABTS .....	50
8.2.1.1 Παρασκευή διαλυμάτων .....	50
8.2.1.2 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων .....	51
8.2.1.3 Πειραματική πορεία .....	51
8.2.2 Δοκιμή DPPH .....	52
8.2.2.1 Παρασκευή διαλυμάτων .....	52
8.2.2.2 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων .....	52

8.2.2.3 Πειραματική πορεία.....	52
8.2.3 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αντιοξειδωτικού που εξουδετερώνει τη ρίζα (ABTS, DPPH) κατά 50 % (EC <sub>50</sub> ).....	53
8.3 Ανάλυση προσδιορισμού δεικτών k με χρήση της φασματοσκοπίας UV-Vis.....	53
8.4 Φασματοσκοπική μελέτη του φιστικελαίου με χρήση της φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) και την τεχνική ATR.....	54
8.5 Φασματοσκοπική μελέτη του φιστικελαίου με χρήση της φασματοσκοπίας Raman.....	56
8.6 Φασματοσκοπική μελέτη του φιστικελαίου με χρήση της φασματοσκοπίας φθορισμού.....	57
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9<sup>ο</sup>: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b> .....	58
9.1 Απόδοση ελαίου .....	58
9.2 Αποτελέσματα προσδιορισμού της ελεύθερης οξύτητας και των ελεύθερων λιπαρών οξέων.....	60
9.3 Αποτελέσματα εκτίμησης αντιοξειδωτικής δράσης.....	64
9.3.1 Με την δοκιμή ABTS .....	64
9.3.2 Με την δοκιμή DPPH.....	66
9.3.2.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αντιοξειδωτικού που εξουδετερώνει τη ρίζα (DPPH) κατά 50 % (EC <sub>50</sub> ).....	68
9.4 Αποτελέσματα προσδιορισμού δεικτών k με χρήση φασματοσκοπίας UV-Vis.....	71
9.5 Αποτελέσματα φασματοσκοπικής μελέτης του φιστικελαίου με χρήση της φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR) και την τεχνική ATR .....	74
9.6 Αποτελέσματα φασματοσκοπικής μελέτης του φιστικελαίου με χρήση της φασματοσκοπίας Raman .....	76
9.7 Αποτελέσματα φασματοσκοπικής μελέτης του φιστικελαίου με χρήση της φθορισμομετρίας .....	80
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10<sup>ο</sup>: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ</b> .....	84
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	87
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ</b> .....	97

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

<b>Εικόνα 1:</b> Τιμή προϊόντος σε ευρώ ανά κιλό (€/kg) .....	10
<b>Εικόνα 2:</b> Παραγωγή φιστικιών στην Ελλάδα (1999-2009) .....	10
<b>Εικόνα 3:</b> Χαρακτηριστικά καρπού φιστικιού .....	12
<b>Εικόνα 4:</b> Συσκευή Soxhlet .....	22
<b>Εικόνα 5:</b> Περιστρεφόμενος εξατμιστήρας με υδατόλουτρο .....	23
<b>Εικόνα 6:</b> Μηχανισμός δράσης του ABTS.....	26
<b>Εικόνα 7:</b> Μηχανισμός δράσης του DPPH.....	27
<b>Εικόνα 8:</b> Οργανολογία ενός φασματοφωτόμετρου FTIR .....	32
<b>Εικόνα 9:</b> Αναπαράσταση λήψης φάσματος με φασματοσκοπία FTIR .....	35
<b>Εικόνα 10:</b> Πορεία υπέρυθρης ακτίνας στη μέθοδο ATR .....	36
<b>Εικόνα 11:</b> Διαγραμματική διαμόρφωση ενός τυπικού φασματοφωτόμετρου Raman ..	38
<b>Εικόνα 12:</b> Ηλεκτρονικές καταστάσεις .....	39
<b>Εικόνα 13:</b> Μερικό ενεργειακό διάγραμμα ενός φωτοφωταγάζοντος συστήματος .....	40
<b>Εικόνα 14:</b> Οργανολογία φθορισμόμετρου .....	44
<b>Εικόνα 15:</b> Πολυκόφτης και δείγμα μετά την κονιορτοποίηση.....	46
<b>Εικόνα 16:</b> Κόσκινο μεγέθους 500μm και 800μm .....	47
<b>Εικόνα 17:</b> Ψύκτρα.....	47
<b>Εικόνα 18:</b> Ζυγός.....	47
<b>Εικόνα 19:</b> Κοκκομετρία δείγματος που προηγουμένως έχει αλεσθεί χονδροειδώς .....	47
<b>Εικόνα 20:</b> Συσκευή Soxhlet που χρησιμοποιήθηκε .....	48
<b>Εικόνα 21:</b> Καρτούσες .....	48
<b>Εικόνα 22:</b> Δείγμα πριν(αριστερά) και μετά (δεξιά) την εκχύλιση του λίπους.....	49
<b>Εικόνα 23:</b> Φασματοφωτόμετρο UV-Vis .....	54
<b>Εικόνα 24:</b> Φασματοφωτόμετρο FTIR Thermo Nicolet 7600 που χρησιμοποιήθηκε για τη φασματοσκοπική μελέτη.....	55
<b>Εικόνα 25:</b> Σύστημα ATR (υποδοχέας – κρύσταλλος) .....	55
<b>Εικόνα 26:</b> Φασματοφωτόμετρο Raman που χρησιμοποιήθηκε για τη φασματοσκοπική μελέτη.....	56
<b>Εικόνα 27:</b> Γυάλινος τριχοειδής σωληνίσκος -υποδοχέας δείγματος φιστικέλαιου .....	56
<b>Εικόνα 28:</b> Φασματοφωτόμετρο φθορισμού που χρησιμοποιήθηκε για τη φασματοσκοπική μελέτη .....	57
<b>Εικόνα 29:</b> Κυψελίδες χαλαζία.....	57
<b>Εικόνα 30:</b> Απόδοση σε έλαιο (% w/w) σύμφωνα με τον γενικό μέσο όρο. ....	59
<b>Εικόνα 31:</b> Ραβδόγραμμα ελεύθερης οξύτητας .....	61
<b>Εικόνα 32:</b> Ποσοστό ελεύθερων λιπαρών οξέων σε δείγματα φιστικελαίου.....	62
<b>Εικόνα 33:</b> Ταξινόμηση των φιστικελαίων με βάση τα όρια διαχωρισμού του ελαιολάδου .....	64
<b>Εικόνα 34:</b> Πρότυπη Καμπύλη Trolox για την δοκιμή ABTS .....	64
<b>Εικόνα 35:</b> Αντιοξειδωτική δράση φιστικελαίων, με την δοκιμή ABTS .....	65
<b>Εικόνα 36:</b> Πρότυπη Καμπύλη Trolox για την δοκιμή DPPH .....	66

<b>Εικόνα 37:</b> Αντιοξειδωτική δράση φιστικελαίων, με την δοκιμή DPPH.....	67
<b>Εικόνα 38:</b> Σύγκριση αντιοξειδωτικής ικανότητας των φιστικελαίων με EC <sub>50</sub> .....	69
<b>Εικόνα 39:</b> Σύγκριση δοκιμών DPPH και ABTS.....	70
<b>Εικόνα 40:</b> Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-AKRAIFNO-2019.....	74
<b>Εικόνα 41:</b> Φάσμα Raman του φιστικελαίου oil-AKRAIFNO-2019.....	77
<b>Εικόνα 42:</b> Οι κυριότερες κορυφές και οι αποδόσεις τους, οι οποίες παρατηρήθηκαν στα φάσματα Raman ελαίων προερχόμενων από ξηρούς καρπούς.....	79
<b>Εικόνα 43:</b> Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-AKRAIFNO-2019.....	80

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<b>Πίνακας 1:</b> Παραγωγή φιστικιών παγκοσμίως σε τόνους.....	9
<b>Πίνακας 2:</b> Στατιστικά στοιχεία της καλλιέργειας της φιστικιάς στην Ελλάδα.....	10
<b>Πίνακας 3:</b> Οι εντομολογικοί εχθροί της φιστικιάς στην Ελλάδα.....	17
<b>Πίνακας 4:</b> Σύσταση και θρεπτική αξία φιστικιών.....	20
<b>Πίνακας 5:</b> Σύσταση και θρεπτική αξία φιστικιών.....	21
<b>Πίνακας 6:</b> Χαρακτηριστικά του ελαιολάδου, από τον ΕΟΚ αριθ.2568/91.....	24
<b>Πίνακας 7:</b> Ονομασίες και περιοχές προέλευσης δειγμάτων.....	45
<b>Πίνακας 8:</b> Απόδοση (Α) αποξηραμένων σπερμάτων σε έλαιο ( %w/w).....	58
<b>Πίνακας 9:</b> Ελεύθερη οξύτητα και περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα.....	61
<b>Πίνακας 10:</b> Αποτελέσματα αντιοξειδωτικής δράσης των δειγμάτων με τη δοκιμή ABTS.....	65
<b>Πίνακας 11:</b> Αποτελέσματα αντιοξειδωτικής δράσης των δειγμάτων με τη δοκιμή DPPH.....	67
<b>Πίνακας 12:</b> Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του υπολογισμού EC <sub>50</sub> των δειγμάτων.....	68
<b>Πίνακας 13:</b> Οι τιμές των απορροφήσεων των δειγμάτων φιστικελαίου στα 232, 268, 270 και 274 nm.....	71
<b>Πίνακας 14:</b> Τιμές k <sub>232</sub> , 268, 270, 274, Δk και δείκτη R όλων των δειγμάτων φιστικελαίου.....	72
<b>Πίνακας 15:</b> Απορροφήσεις των κυριότερων κορυφών και οι αντίστοιχες αποδόσεις των FTIR φασμάτων των φιστικελαίων.....	75
<b>Πίνακας 16:</b> Απορροφήσεις των κυριότερων κορυφών και οι αντίστοιχες αποδόσεις των φασμάτων Raman των φιστικελαίων.....	77
<b>Πίνακας 17:</b> Αντιπροσωπευτικές απορροφήσεις φθορισμού φιστικελαίων και οι αντίστοιχες αποδόσεις.....	80
<b>Πίνακας 18:</b> Εμβαδόν περιοχής που αντιστοιχεί στις τοκοφερόλες των φιστικελαίων.....	82

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ

Σύντμηση	Αγγλική Ονομασία	Ελληνική Ονομασία
Γ Π.Α.	Agricultural University of Athens	Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών
ΕΛΟ	Free fatty acid	Ελεύθερα λιπαρά οξέα
ΕΟ	Free acidity	Ελεύθερη οξύτητα
ΕΟΚ	European Commission	Ευρωπαϊκό Πρότυπο ποιότητας
Π.Ο.Π	Protected designation of origin	Προστατευόμενη Ονομασία Προέλευσης
ABTS	2,2'azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate)	2,2'-αζινοδι-(3-αιθυλβενζοδιαζολινο-6-σουλφονικό οξύ)
ATR	Attenuated Total Reflectance	Εξασθενημένη Ολική Ανάκλαση
DPPH	1,1-diphenyl 1,2-picrylhydrazyl	1,1-διφαινυλο 1,2-πικρυλυδραζύλιο
DTGS	Deuterated TriGlycine Sulfate	Δευτεριωμένηθειϊκή τριγλυκίνη
ET	Electron Transfer	Μεταφορά Ηλεκτρονίου
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations	Παγκόσμιος Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας
FIR	Far Infra Red	Άπω Υπέρυθρη
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό κατά Fourier
HAT	Hydrogen Atom Transfer based assays	Μεταφοράς ατόμου υδρογόνου
IR	Infra Red Spectroscopy	Φασματοσκοπία Υπέρυθρης Ακτινοβολίας
LDL	Low-density lipoprotein	Λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας
MIR	Mid InfraRed	Μέσο Υπέρυθρη
NIR	Near InfraRed	Εγγύς Υπέρυθρη
PMT	Photomultiplier tube	Φωτοπολλαπλασιαστές
RT	Retention Time	Χρόνος Συγκράτησης
USDA	United States Department of Agriculture	Υπουργείο Γεωργίας Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής
UV-Vis	Ultraviolet-Visible spectroscopy	Φασματοφωτόμετρο Υπεριώδους-Ορατού
NaOH	Sodium hydroxide	Διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου

## **A.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup>: Η ΦΙΣΤΙΚΙΑ**

#### **1.1 Ιστορικά στοιχεία**

Η φιστικιά *Pistacia vera* είναι το μόνο είδος από τα 11 του γένους *Pistacia* που παράγει βρώσιμους καρπούς με κέλυφος. Το είδος *Pistacia vera* φύεται άγριο στην Κεντρική Ασία και τη Μέση Ανατολή καλύπτοντας τεράστιες ορεινές και πεδινές εκτάσεις (Mahmoudi *et al.*, 2014). Η περιοχή στην οποία αναπτύσσεται αρχίζει από το Ιράν και το Αφγανιστάν και επεκτείνεται μέσω Τουρκμενιστάν, Ουζμπεκιστάν, Τατζικιστάν και Κιργιστάν μέχρι τη δυτική όχθη της λίμνης Ισσίκ-Κουλ (Barghchi , Alderson, 1999). Καλλιεργείται πλέον σε διάφορα μέρη του κόσμου που χαρακτηρίζονται από ζεστό και ξηρό κλίμα (Γεωργιάδου, 2009) , όπως την Κίνα, τη Συρία, το Λίβανο, την Παλαιστίνη, την Ινδία, την Τουρκία, τη νότια Ευρώπη (Ελλάδα), τις ξηροθερμικές χώρες της Αφρικής (Τυνησία) και στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, στη δυτική ακτή (Καλιφόρνια). Με βάση τις στατιστικές της Διεθνούς Οργάνωσης Τροφίμων και Γεωργίας (Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO), το Ιράν είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός φιστικιού στον κόσμο. Το 2004, παρήχθησαν στο Ιράν περίπου 190.000Mt φιστικιού, οι οποίοι ανέρχονται σε 63,33% της παραγωγής φιστικιού στον κόσμο (Mahmoudi *et al.*, 2014).

Η πρώτη αναφορά στη φιστικιά στην αρχαία ελληνική γραμματεία θεωρείται ότι έγινε τον 4<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ από το Θεόφραστο (Περί Φυτών Ιστορία, IV, 4,7). Ο Θεόφραστος γράφει ότι στην Ινδική και στη Βακτρία (Αφγανιστάν) φύεται ένα δένδρο όμοιο με την τέρμινθον (τερέβινθον) ως προς τα φύλλα και τους κλάδους, διαφορετικό, όμως, ως προς τον καρπό. Οι καρποί μοιάζουν με τα αμύγδαλα, αλλά είναι μικρότεροι και το κέλυφός τους δεν είναι τραχύ. Στη γεύση είναι πολύ νοστιμότεροι από τα αμύγδαλα και γι' αυτό προτιμώνται. Ο Θεόφραστος περιγράφει το δένδρο χωρίς να το ονομάζει. Το όνομα «πιστάκια» (από την περσική λέξη πίστα που σημαίνει φιστίκι) απαντάται για πρώτη φορά στο Νίκανδρο (Θηριακά, 891) τον 2<sup>ο</sup> αιώνα π.Χ, ο οποίος επίσης τονίζει την ομοιότητα των καρπών με τα αμύγδαλα (Γεωργιάδου, 2009).

Η φιστικιά εισήχθη στην Ευρώπη κατά την έναρξη της χριστιανικής εποχής (Ferguson, Polito, Kallsen, 2005). Ο Διοσκουρίδης τον 1<sup>ο</sup> αιώνα μ.Χ αναφέρει ότι τα φιστικά παράγονται στη Συρία και έχουν φαρμακευτικές ιδιότητες (Περί Ύλης Ιατρικής, Λόγος

Πρώτος, 124). Για τα φιστίκια γράφει και ο Αθηναίος τον 2<sup>ο</sup> αιώνα μ.Χ (Δειπνοσοφισταί): τα φιστίκια, τα οποία προσφέρονται στο τραπέζι των σοφών, σύμφωνα με τα τότε γνωστά, παράγονται στη Συρία και στην Αραβία. Ο καρπός είναι λευκόφαιος, πράσινος στο εσωτερικό και ενώ είναι λιγότερο χυμώδης από τον σπόρο της κουκουναριάς είναι περισσότερο εύγευστος από αυτόν. Αν και τα φιστίκια ήταν γνωστά ήδη στους αρχαίους Έλληνες και εκτιμούνταν για τη νόστιμη γεύση τους, δεν είναι γνωστός σήμερα ο χρόνος εισαγωγής και καλλιέργειας της φιστικιάς στην Ελλάδα. Είναι ενδιαφέρον ότι εισήχθη στη Ρώμη περίπου το 30μ.Χ. και ταυτόχρονα στην Ισπανία (Πλίνιος, XV, 83,91). Ο Γεννάδιος (1914) ο οποίος ερεύνησε το θέμα αυτό αναφέρει ότι κατά τις πρώτες δεκαετίες του 19<sup>ου</sup> αιώνα το φιστίκι ήταν «οπωρικόν» της Ασίας και η φιστικιά δεν απαντιόταν στην Ελλάδα. Ο ίδιος γράφει ότι το 1856 καλλιεργούνταν στη Ζάκυνθο και μεμονωμένα δένδρα υπήρχαν και σε άλλα μέρη της Ελλάδας (Γεωργιάδου, 2009). Η φιστικιά στην Ελλάδα συνδέεται με το νησί της Αίγινας. Λόγω της κοντινής απόστασης από τη θάλασσα και του φτωχού εδάφους του τόπου τα διάφορα είδη ξηρών καρπών δεν ευδοκιμούν, με εξαίρεση το φιστίκι. Είναι η κύρια καλλιέργεια στο νησί. Ο καρπός ονομάζεται «Αιγινίτικο φιστίκι», ώστε να διακρίνεται από το «αραβικό φιστίκι», και είναι προϊόν Π.Ο.Π (Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης) από το 1997.

Στην Ελλάδα, τα πρώτα φιστικόδενδρα καλλιεργήθηκαν στη Ζάκυνθο και τον Πύργο Ηλείας. Την πρώτη ώθηση της καλλιέργειας έδωσε ο Δημήτριος Παυλίδης (1860) με την εγκατάσταση φιστικεώνα στο Ψυχικό Αττικής, ενώ ουσιαστικά στη διάδοσή της συνέβαλαν οι γεωπόνοι Ορφανίδης και Γεννάδιος, οι οποίοι δημιούργησαν τα πρώτα φυτώρια φιστικιάς στο δημόσιο δενδροκομείο στο Βοτανικό, στην περιοχή του σημερινού Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών (Γ.Π.Α). Αρχικά η καλλιέργεια της φιστικιάς περιορίστηκε στα παράλια της Αττικής και τη νήσο Αίγινα. Από το 1950 άρχισε να επεκτείνεται στη Βοιωτία, Κορινθία, Εύβοια και Φθιώτιδα και από το 1968 στην κεντρική και βόρεια Ελλάδα (Θεσσαλία, Χαλκιδική, Ροδόπη), στην Κρήτη και στις Κυκλάδες (Γεωργιάδου, 2009). Το 1890 η υπηρεσία USDA (United States Department of Agriculture -Υπουργείο Γεωργίας Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής) εισήγαγε το φιστίκι στις ΗΠΑ. Εισήχθη στην Καλιφόρνια το 1904 (Ferguson, Polito, Kallsen, 2005). Στη χώρα μας, ο πρώτος εμπορικός φιστικεώνας της Αίγινας ιδρύθηκε από το Νικόλαο Πέρογλου γύρω στο 1896.



## 1.2 Οικονομικά στοιχεία

Η Ελλάδα κατέχει την έκτη θέση στον κόσμο σε παραγωγή φιστικιών (FAO, 2010). Τις πέντε πρώτες θέσεις κατέχουν: το Ιράν, οι Η.Π.Α., η Τουρκία, η Συρία και η Κίνα (FAO, 2010). Το 1981 οι συστηματικοί φιστικεώνες στην Ελλάδα είχαν έκταση 9,000 στρέμματα που αντιστοιχούσαν σε 809,873 δένδρα, ενώ η μέση παραγωγή ανερχόταν στους 2,627Mt. Η παραγωγή φιστικιών στις κυριότερες χώρες φαίνεται στον Πίνακα 1 (Γεωργιάδου, 2015). Το 1991 η έκταση ανερχόταν στα 41,129 στρέμματα, ο αριθμός των δένδρων σε 1.028.804 και η ετήσια παραγωγή φιστικιών στους 5,016Mt (Ποντίκης, 1996; Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων). Η φιστικιά αποτελεί μια μικρή καλλιέργεια για την Ελλάδα, αν και η έκταση που καταλαμβάνει έχει αυξηθεί τις τελευταίες δεκαετίες. Σύμφωνα με τα στοιχεία της Icar Group, στα έτη 1998-2005, τα κελυφωτά φιστικά κάλυψαν μόλις το 12% της εγχώριας παραγωγής ξηρών καρπών, ενώ στις εξαγωγές αποτελούν το δεύτερο σε θέση ξηρό καρπό, μετά την αμυγδαλόπιχα (Γεωργιάδου, 2015).

**Πίνακας 1:** Παραγωγή φιστικιών παγκοσμίως σε τόνους (Γεωργιάδου, 2015)

Χώρες	Έτος			
	2006	2008	2010	2012
Ιράν	250000	446647	446647	472097
Η.Π.Α	107955	126100	236775	231000
Τουρκία	110000	120113	128000	150000
Κίνα	36000	40000	58000	74000
Συρία	73183	52066	57471	57195
Ελλάδα	8233	8100	8998	10000

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μείωση του αριθμού των δένδρων φιστικιάς που καλλιεργούνται στην Ελλάδα (Πίνακας 2). Ωστόσο όπως φαίνεται από τα διαγράμματα η συνολική παραγωγή και η πρόσδοδος για τον παραγωγό παρουσιάζει αύξηση παρά τη μείωση του αριθμού των δένδρων. Στην Εικ 1, 2 και τον Πίνακα 2 απεικονίζονται κάποια πρόσφατα στοιχεία σχετικά με την καλλιέργεια της φιστικιάς στην Ελλάδα.

**Πίνακας 2:** Στατιστικά στοιχεία της καλλιέργειας της φιστικιάς στην Ελλάδα (πηγή: Υπουργείο Αγροτικής ανάπτυξης και τροφίμων)

Έτος	Αριθμός δένδρων	Παραγωγή (τόνοι)	Τιμή (€/κιλό)
2000	1.241.541	10.081	3,42
2001	1.199.569	10.016	3,46
2002	1.089.486	8.863	4,09
2003	1.101.692	8.520	5,01
2004	869.352	8.960	4,04
2005	874.687	7.310	5,10
2006	916.640	10.230	4,69
2007	905.942	9.840	4,96
2008	896.181	12.422	5,95
2009	867.307	11.554	5,77
2010	881.271	10.000	6,04



**Εικόνα 1:** Τιμή προϊόντος σε ευρώ ανά κιλό (€/kg) (πηγή: Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων)



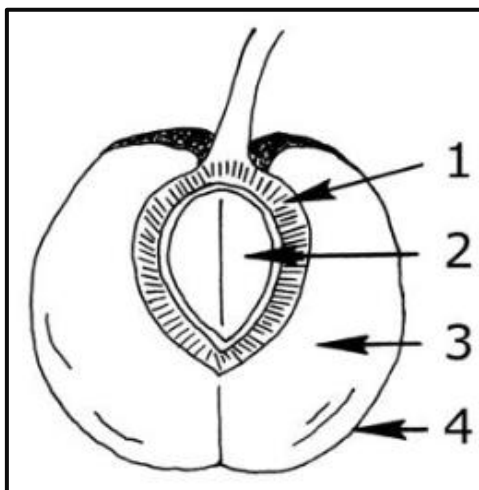
**Εικόνα 2:** Παραγωγή φιστικιών στην Ελλάδα (1999-2009) (πηγή: Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων)

### 1.3 Βοτανική ταξινόμηση

Φιστικιά	
	
Συστηματική ταξινόμηση	
Σύστημα: κατά <u>CRONQUIST, 1981</u>	
Βασίλειο:	Φυτά (Plantae)
Συνομοταξία:	Αγγειόσπερμα (Magnoliophyta)
Ομοταξία:	Δικοτυλήδονα (Magnoliopsida)
Υφομοταξία:	Ροδίδες (Rosidae)
Τάξη:	Σαπινδώδη (Sapindales)
Οικογένεια:	Ανακαρδιοειδή (Anacardiaceae)
Γένος:	Πιστακία (Pistacia)
Είδος:	<i>Pistacia vera</i>
Διώνυμο	
<i>Πιστακία η γνησία (Pistacia vera L.)</i>	

Η φιστικιά (*Pistacia vera*) είναι δικοτυλήδονο φυτό και ανήκει στην οικογένεια των ανακαρδιοειδών. Το γένος *Pistacia* περιλαμβάνει 11 είδη (Τσαφούρος, 2012) Το είδος *Pistacia vera L.* είναι η καλλιεργούμενη ήμερη φιστικιά. Τα υποκείμενα της φιστικιάς είναι σπορόφυτα διαφόρων ειδών του γένους *Pistacia*. Στην Ελλάδα, καλλιεργείται κυρίως η «Αιγινήτικη» ποικιλία, η οποία έχει πολύ ικανοποιητικές δενδροκομικές ιδιότητες (Γεωργιάδου, 2009).

Ο καρπός είναι δρύπη, με σχήμα επίμηκες ωοειδές και σχηματίζεται σε σύνθετους βότρες. Οι καρποί φιστικιάς αποτελούνται από τέσσερα μέρη (Βαλάση, 2016), όπως φαίνεται και στην Εικ 3.



- 1: ενδοκάρπιο ή κέλυφος
- 2: σπέρμα
- 3: μεσοκάρπιο
- 4: εξωκάρπιο ή περικάρπιο ή φλοιός

**Εικόνα 3:** Χαρακτηριστικά καρπού φιστικιού

Το εξωκάρπιο είναι ένα μαλακό σαρκώδες κύτος, αντίθετα το μεσοκάρπιο αποτελεί το σκληρό κέλυφος, ενώ το ενδοκάρπιο είναι το σπέρμα, δηλαδή η ψίχα του καρπού που αποτελεί και το βρώσιμο μέρος του καρπού. Το σπέρμα περιβάλλεται από λεπτό φλοιό χρώματος βυσσινή ή κόκκινο στο μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειάς του, που περικλείει το έμβρυο και τις δύο κοτυληδόνες, που έχουν χρώμα, ανάλογα με την ποικιλία, από κρεμ μέχρι πράσινο. Μετά την επίτευξη πλήρους μεγέθους του καρπού, το μεσοκάρπιο σκληραίνει και σχηματίζει το σκληρό κέλυφος. Αυτό συμβαίνει κατά τη διάρκεια του Ιουνίου. Το ενδοκάρπιο ξεκινά την ανάπτυξή του τον Ιούλιο και γεμίζει πλήρως μέχρι τα μέσα Αυγούστου. Οι καρποί κατά την ωρίμανση αποκτούν χρώμα κρεμ ή κίτρινο με κόκκινη ή ροζ απόχρωση στο τμήμα που βλέπει ο ήλιος. Επιπλέον, το εξωκάρπιο γίνεται μαλακό και ξεκολλάει από το ξυλοποιημένο μεσοκάρπιο εύκολα. Στους γεμάτους καρπούς το ξυλοποιημένο μεσοκάρπιο σχίζεται κατά μήκος της ραφής (ανοικτά φιστίκια), σε ποσοστό που κυμαίνεται από 20-95%, χαρακτηριστικό που καθορίζει την ποιότητά τους και συνεπώς και την τιμή πώλησής του (Βαλάση, 2016). Το ριζικό σύστημα του δένδρου είναι πολύ εκτεταμένο και διεισδύει σε μεγάλα βάθη.

#### **1.4 Πορεία ανάπτυξης φιστικιών**

Η φιστικιά είναι δέντρο φυλλοβόλο (Γεωργιάδου, 2009). Το φθινόπωρο μέχρι το Νοέμβριο αρχίζουν να πέφτουν τα φύλλα και το δέντρο μένει σε λήθαργο όλο το χειμώνα. Η βλάστηση αρχίζει να εκπτύσσεται στα άρρενα δένδρα από τις αρχές Μαρτίου και στα θήλεα από τα τέλη Μαρτίου και ολοκληρώνεται στα τέλη Απριλίου με μέσα Μαΐου. Ο καρπός μετά το δέσιμό του, τον Απρίλιο, Μάιο και Ιούνιο αυξάνει σε

μέγεθος, ενώ το σπέρμα δεν αναπτύσσεται κατά το διάστημα αυτό. Μέχρι το τέλος Ιουνίου το ενδοκάρπιο παραμένει μαλακό και ο καρπός είναι ευάλωτος σε προσβολές εντόμων. Από το τέλος Ιουνίου το ενδοκάρπιο γίνεται σκληρό και αρχίζει να αναπτύσσεται (διεύρυνση πυρήνα) και φτάνει το τελικό του μέγεθος στα μέσα Αυγούστου (Βαλάση, 2016). Όταν αναπτύσσεται ο πυρήνας, το χρώμα του μετατρέπεται σε κόκκινο-μωβ και διαχωρίζεται εύκολα από το κέλυφος, το κέλυφος σκληραίνει και ο φλοιός μαλακώνει (Georgiadou, Dimou, Yanniotis, 2012). Συνήθως οι καρποί δεν ωριμάζουν όλοι μαζί. Οι πρώτοι ώριμοι καρποί εμφανίζονται στις αρχές με τα μέσα Αυγούστου. Λόγω της διαδοχικής τους ωρίμανσης οι καρποί πρέπει να συγκομίζονται δύο φορές, μερικές δε φορές και τρεις. Στην πράξη, όμως, η συγκομιδή γίνεται μονομιάς (Γεωργιάδου, 2009). Σε γενικές γραμμές, τα φιστίκια συλλέγονται από τα μέσα Σεπτεμβρίου έως τα μέσα Οκτωβρίου (Harris, 2013).

## **1.5 Αναπτυξιακές απαιτήσεις**

### **1.5.1 Κλιματικές απαιτήσεις**

Περιοχές κατάλληλες για την παραγωγή φιστικιού χαρακτηρίζονται από ζεστά, ξηρά καλοκαίρια και ήπιους χειμώνες (Βαλάση, 2016).

### **1.5.2 Υψομετρικές απαιτήσεις**

Σε γενικές γραμμές, η φιστικιά αναπτύσσεται καλά μέχρι υψόμετρο 650m και δεν πρέπει να φυτεύεται σε υψόμετρο άνω των 800m ,όπου η ζέστη του καλοκαιριού είναι συνήθως ανεπαρκής για την πλήρη ανάπτυξη του πυρήνα (Βαλάση, 2016).

### **1.5.3 Απαιτήσεις υγρασίας**

Τα κελυφωτά φιστίκια είναι ανθεκτικά στην ξηρασία και μπορεί να επιβιώσουν σε σκληρά κλίματα ελλείψει άρδευσης (Harris, 2013). Η υψηλή υγρασία επηρεάζει αρνητικά την ανάπτυξη της φιστικιάς. Καιρός υγρός και βροχερός την άνοιξη επηρεάζει την επικονίαση και μειώνει την καρπόδεση. Παράλληλα, οι συχνές βροχοπτώσεις κατά το καλοκαίρι και οι υγρές συνθήκες, πριν ή κατά την περίοδο της συγκομιδής, ευνοούν την ανάπτυξη ασθενειών και υποβαθμίζουν την ποιότητα των καρπών. Ακόμα, ο υγρός και ο ζεστός καιρός κατά τη βλαστική περίοδο των δένδρων ευνοεί την ανάπτυξη

μυκητολογικών ασθενειών (Βαλάση, 2016). Η φιστικιά μπορεί να χρησιμοποιήσει μέχρι 220L νερού ανά ημέρα κατά τη διάρκεια του πιο ζεστού τμήματος της ημέρας.

#### **1.5.4 Εδαφικές απαιτήσεις**

Όσον αφορά το έδαφος, τα κελυφωτά φιστίκια μπορεί να καλλιεργηθούν με επιτυχία σε πολλούς τύπους εδάφους. Ωστόσο, προτιμούν τα σχετικά βαθιά, καλά αποστραγγιζόμενα, μέσης σύστασης εδάφη, με υψηλή περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο (Βαλάση, 2016). Ανέχονται, όμως, τα ελαφρώς όξινα, αλκαλικά ή αλατούχα εδάφη (Ferguson, Polito, Kallsen, 2005). Νόστιμα φιστίκια παράγονται σε εδάφη στραγγισμένα, ασβεστώδη και με μέση σύσταση (Βαλάση, 2016). Σε περιοχές με ρηχά σκληρά εδάφη, το μέγεθος των δένδρων και η παραγωγικότητα είναι περιορισμένο.

#### **1.5.5 Αρδευτικές απαιτήσεις**

Η φιστικιά είναι ανθεκτική στην ξηρασία, δίνει, όμως, μεγαλύτερη παραγωγή όταν ποτίζεται. Το πότισμα δίνει καλύτερα αποτελέσματα όταν γίνεται Ιούνιο με Αύγουστο (Βαλάση, 2016). Τα συστήματα αρδύσεως που εφαρμόζονται είναι οι αρδευτικές πλημμύρες, οι λεκάνες, τα αυλάκια, οι εκτοξευτήρες, η άρδευση κατά σταγόνες (στάγδην) και υπόγεια (Harris, 2013).

#### **1.5.6 Απαιτήσεις κλαδέματος**

Το κλάδεμα πρέπει να γίνεται αργά το χειμώνα και πριν από το ξεκίνημα των οφθαλμών. Γενικά, πρέπει να είναι ελαφρό και να αποσκοπεί στη διατήρηση του σχήματος και στην ανανέωση του καρποφόρου ξύλου. Από πλευράς φυτοπροστασίας έχει μεγάλη σημασία κατά το κλάδεμα να αφαιρούνται όλοι οι ξηροί κλάδοι και όσοι είναι προσβεβλημένοι από έντομα και ασθένειες και να καταστρέφονται με καύση (Βαλάση, 2016).

#### **1.5.7 Απαιτήσεις λίπανσης**

Η λίπανση αποτελεί καθοριστικής σημασίας καλλιεργητική επέμβαση για την παραγωγικότητα των δένδρων της φιστικιάς, αφού μέσω αυτής επιδιώκεται η συμπλήρωση της φυσικής γονιμότητας του εδάφους, έτσι ώστε τα δένδρα να έχουν στη διάθεσή τους εγκαίρως όλα τα ανόργανα θρεπτικά στοιχεία, σε επαρκείς ποσότητες και σε αναλογίες ανταποκρινόμενες στις φυσιολογικές τους ανάγκες.

Μολονότι τα προγράμματα λίπανσης διαφοροποιούνται λίγο ή πολύ από φυτεία σε φυτεία, από έτος σε έτος, σε γενικές γραμμές τα στοιχεία N, P και K χορηγούνται σε ίση περίπου αναλογία ή με το P ελαττωμένο. Σπουδαία και εντελώς μοναδική επίδραση ασκεί στη γονιμότητα του εδάφους, η οργανική ουσία «χούμος». Η ευεργετική επίδραση του χούμου αφορά κατά κύριο λόγο τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους – πορώδες, υδατοχωρητικότητα, αερισμό – γεγονός που ευνοεί την ανάπτυξη και λειτουργία του ριζικού συστήματος των δένδρων (Βαλάση, 2016).

### **1.6 Δείκτες ωριμότητας φιστικιών**

Η φιστικιά είναι δένδρο βραδείας ανάπτυξης (Γεωργιάδου, 2009). Χαρακτηρίζεται από μια μακρά νεανική περίοδο (Ferguson *et al.*, 2005). Οι χρόνοι μεταξύ της φύτευσης και της πρώτης συγκομιδής είναι πέντε έως έξι έτη (Harris, 2013). Εισέρχεται σε αξιόλογη καρποφορία από το όγδοο έτος της ηλικίας της (Ferguson, Polito, Kallsen, 2005), φέρει πλήρως καρπούς (μέγιστες αποδόσεις) μεταξύ 10-12 ετών (Ferguson, Polito, Kallsen, 2005) και η παραγωγική ζωή της υπολογίζεται σε 100 και πλέον έτη (Harris, 2013). Ιδανικά, η συγκομιδή γίνεται χρονικά με την πλήρη συσσώρευση του λίπους και της ζάχαρης στους πυρήνες (πλήρη ωριμότητα του καρπού). Αυτό συμπίπτει περίπου με το διαχωρισμό του φλοιού από το κέλυφος (Ferguson, Polito, Kallsen, 2005), δηλαδή με την εύκολη αποκόλληση του εξωκάρπιου από το ξυλοποιημένο ενδοκάρπιο και την εύκολη απόσπαση των καρπών με ελαφρό τίναγμα (Βαλάση, 2016). Η διάσπαση του κελύφους δεν είναι ορατή λόγω του γεγονότος ότι το σαρκώδες μεσοκάρπιο περιβάλλει το κέλυφος στα αναπτυσσόμενα φιστίκια. Ωστόσο, στοιχεία της ωρίμανσης μπορεί να δει κανείς στην αλλαγή του χρώματος του φλοιού, ο οποίος είναι πράσινος όταν ο καρπός δεν είναι ώριμος και στη συνέχεια εξελίσσεται σε κόκκινο με πλήρη ωρίμανση. Αυτό συμβαίνει λόγω μείωσης ή απώλειας της χρωστικής χλωροφύλλης στο φλοιό που επιτρέπει τις κόκκινες χρωστικές να γίνουν ορατές. Όταν είναι πλήρως ώριμος, ο καρπός με το κέλυφός του εκτοξεύεται από το φλοιό, όταν εφαρμόζεται πίεση με τον αντίχειρα και το δείκτη στο απομακρυσμένο άκρο του φλοιού. Τα φιστίκια μπορεί να διαχωριστούν κατά μήκος των διαμήκων ραβδώσεων του κελύφους και στην άκρη του κελύφους. Διάσπαση μπορεί να παρουσιαστεί σε οποιοδήποτε συνδυασμό ενός ή και των δύο διαμήκων κορυφογραμμών, με ή χωρίς διάσπαση στην άκρη, ή στην άκρη μόνο. Αν είναι η ανάπτυξη του πυρήνα που οδηγεί στη διάσπαση του κελύφους, τότε παράγοντες που ενισχύουν το μέγεθος του πυρήνα σε σχέση με το μέγεθος του

κελύφους θα οδηγήσουν σε μεγαλύτερη διάσπαση των καρπών (Ferguson, Polito, Kallsen, 2005).

### **1.7 Φυσιολογικά αναπτυξιακά προβλήματα φιστικιών**

Φυσιολογικά αναπτυξιακά προβλήματα, που προκύπτουν πριν από την επίτευξη της πλήρους ωριμότητας, μπορεί να έχουν ιδιαίτερα σημαντικές συνέπειες για την ποιότητα του καρπού. Επειδή οι ξηροί καρποί είναι χρήσιμοι μόνο όταν έχουν χωριστεί, η αποτυχία του διαχωρισμού του φλοιού μπορεί να προκαλέσει σημαντική μείωση της απόδοσης. Και οι κενοί καρποί αποτελούν αναπτυξιακό πρόβλημα που παρατηρείται συχνά. Δεν είναι γνωστό ότι καθορίζει το ποσοστό των καρπών με γεμάτο κέλυφος, αλλά υπάρχει η υποψία ότι η αποθηκευτική ικανότητα υδατανθράκων του δέντρου αρχικά καθορίζει το ποσοστό των γεμάτων καρπών (Ferguson, Polito, Kallsen, 2005).

### **1.8 Εντομολογικοί εχθροί της φιστικιάς**

Οι ζωικοί εχθροί της φιστικιάς, που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία, είναι τα έντομα, τα ακάρεα, οι νηματώδεις σκώληκες, τα πουλιά και τα τρωκτικά. Στην Ελλάδα από τους εχθρούς αυτούς μόνο τα έντομα αποτελούν σοβαρό πρόβλημα (Γεωργιάδου, 2009). Αρκετά έντομα που είναι παράσιτα των φιστικιών είναι σε θέση να προκαλέσουν επιφανειακή ζημία (αλλοίωση εξωκάρπιου) στους αναπτυσσόμενους καρπούς. Αν τα έντομα είναι σε θέση να εμβαθύνουν ή να εισάγουν παθογόνους μύκητες, αυτά τα παράσιτα μπορεί να προκαλέσουν βλάβη στους πυρήνες. Απολύμανση με μεθυλοβρωμίδιο ή φωσφίνη έχει χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο σε συγκομίζονται φιστικία, αλλά έχει αναφερθεί αντίσταση των εντόμων σε αυτά και η χρήση αυτών των καπνογόνων καταργείται σταδιακά. Εργαστηριακές δοκιμές κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας φιστικιού δείχνουν ότι πολύ λίγα από τα έντομα επιβιώνουν μετά την ξήρανση του καρπού (Ferguson, Polito, Kallsen, 2005). Οι σημαντικότεροι εντομολογικοί εχθροί που αναφέρονται για τη φιστικιά στην Ελλάδα περιγράφονται στον Πίνακα 3. Από αυτούς, το ευρύτομο, ο σκώρος και η ψύλλα της φιστικιάς δημιουργούν κατ' έτος πολύ σοβαρές ζημιές μέχρι και μηδενισμό της παραγωγής (Βαλάση, 2016).



**Πίνακας 3:** Οι εντομολογικοί εχθροί της φιστικιάς στην Ελλάδα (Βαλάση, 2016).

<b>Κοινή ονομασία</b>	<b>Επιστημονική ονομασία</b>
Καπνώδης	<i>Carpodis tenebrionis</i>
Σκολύτης	<i>Acrantus vestitus</i>
Σινόζυλο	<i>Sinoxylon sexdentatum</i>
Τίναε	<i>Teleiodes decorella</i>
Ψύλλα	<i>Agonoscena pistaciae</i>
Σκώρος	<i>Palumbina guerinii</i>
Ευτύτομο	<i>Eurytoma plotnikovi</i>
Τρωγόκαρπος	<i>Megastigmus pistaciae</i>
Τζιτζικάκι	<i>Idiocerus stali</i>
Κοκκοειδή	<i>Aspidiotus sp.</i> <i>Melanaspis sp.</i>
Έντομα αποθήκης	<i>Ephestia kuehniella</i> <i>Piodia interpunctella</i>

## 1.9 Στάδια παραγωγής φιστικιών

### Ανάπτυξη

Τα κελυφωτά φιστίκια αναπτύσσονται σε μεγάλες ομάδες στο δέντρο (Harris, 2013).

### Συλλογή

Η συγκομιδή των φιστικιών στη χώρα μας αρχίζει από τα τέλη Αυγούστου με μέσα Σεπτέμβρη, ανάλογα με την ποικιλία και την περιοχή και διαρκεί 15-20 μέρες. Η συγκομιδή, συνήθως, γίνεται όταν το 60-70% των καρπών έχουν ωριμάσει. Η συγκομιδή περιλαμβάνει την κάλυψη της περιοχής κάτω και γύρω από τα δέντρα με ένα τύπο ανθεκτικού προστατευτικού υφάσματος – πανιού ώστε να μην έρχονται οι ξηροί καρποί σε επαφή με το έδαφος στο περιβάλλον (Harris, 2013), την ανακίνηση των κλαδιών των δέντρων με ράβδισμα και τη συσκευασία όσων καρπών φιστικιών έπεσαν, μέσα σε σακιά. Σε ελληνικούς φιστικεώνες δεν εφαρμόζεται μηχανική συγκομιδή (Βαλάση, 2016). Η περιεκτικότητα σε υγρασία των φιστικιών στη συγκομιδή κυμαίνεται 40% και 50% (νωπού βάρους) (Harris, 2013).

### Ταξινόμηση

Γίνεται η ταξινόμηση των καρπών με κέλυφος ή χωρίς κέλυφος και σε κατηγορίες μεγέθους, σύμφωνα με τα πρότυπα ποιότητας (Harris, 2013). Οι καρποί συλλέγονται σε μουςαμάδες ή πλαίσια (Ferguson, Polito, Kallsen, 2005) και μεταφέρονται σε κάδους ή ρυμουλκούμενα για τη μεταφορά στην εγκατάσταση ξεφλουδίσματος (Harris, 2013).

### Αποφλοιώση

Τα κελύφη των περισσότερων από τα φιστίκια έχουν φυσικά χωρίσει κατά τη στιγμή της συγκομιδής, αλλά οι σαρκώδεις φλοιοί τυπικά παραμένουν άθικτοι. Για να αποφευχθεί η κηλίδωση των κελυφών, τα φιστίκια ιδανικά ξεφλουδίζονται μέσα σε λίγες ώρες από τη συγκομιδή. Αρχικά γίνεται ένας προ-καθαρισμός για να αφαιρεθούν φύλλα και ξύλα (Harris, 2013). Ο διαχωρισμός της μαλακής φλούδας από το κέλυφος πραγματοποιείται μηχανικά με τριβή και έκπλυση με νερό (Βαλάση, 2016). Σε αυτό το σημείο, καρποί κενοί, χαμηλού βάρους, που δεν έχουν αναπτυχθεί επαρκώς (λιγότερο από το 50% του όγκου του κελύφους) ή έχουν υποστεί βλάβη από έντομα, μπορεί να διαχωριστούν από τους πλήρως ανεπτυγμένους σε μια δεξαμενή νερού με επίπλευση, επειδή οι επιθυμητοί καρποί βυθίζονται (Harris, 2013). Τα αποφλοιωμένα φιστίκια πακετάρονται σε σακιά και προωθούνται για ξήρανση (Βαλάση, 2016).

### Θεραπεία με αντιοξειδωτικά

Αν το λευκό χρώμα του ξυλοποιημένου ενδοκαρπίου δεν είναι ικανοποιητικό, τα φιστίκια λευκαίνονται με υποθειώδες νάτριο. Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται για να επιβραδυνθεί η τάγγιση που προκύπτει από την οξείδωση των λιπαρών οξέων.

### Ξήρανση

Η ξήρανση λαμβάνει χώρα αμέσως μετά την αποφλοιώση (φυσιολογικά την ίδια ημέρα) είτε σε ξηραντήρες αέρα είτε κάτω από τον ήλιο (Βαλάση, 2016). Κατά το μηχανικό τρόπο, οι περισσότεροι χρησιμοποιούν μια διαδικασία δύο σταδίων, όπου οι καρποί ξηραίνονται σε έναν ξηραντήρα στήλης σε 12 -13% υγρασία με θερμό αέρα στους 82°C (180°F) και η ξήρανση ολοκληρώνεται πιο αργά σε 24 -48h με αέρα θερμαινόμενο σε όχι περισσότερο από 49°C (120°F). Υπάρχει και δεύτερη μηχανική μέθοδος, κατά την οποία το προϊόν περνάει μέσα από ένα συνεχή ξηραντήρα μέχρι 24h σε αρχικές θερμοκρασίες από 80 περίπου έως 105°C και τελική θερμοκρασία περίπου 70°C. Οι ξηροί καρποί ξηραίνονται σε υγρασία 8-15% και στη συνέχεια μεταφέρονται σε μεγάλα σιλό. Ο αέρας του περιβάλλοντος εισάγεται στα σιλό για αρκετές ημέρες έως ότου οι καρποί έχουν εξισορροπηθεί σε επίπεδα υγρασίας από 5 έως 7% (ενεργότητα νερού 0,50-0,65). Η υπερβολική ξήρανση, κάτω του 2% υγρασίας, μπορεί να έχει αρνητικό αντίκτυπο στη γεύση, το χρώμα και την υφή (Harris, 2013).

### Χειροδιαλογή ή μηχανική διαλογή

Κατά τη διαδικασία αυτή αφαιρούνται οι χαμηλής ποιότητας καρποί (μικρού μεγέθους, αποχρωματισμένοι, ακανόνιστου σχήματος) (Γεωργιάδου, 2012).

### Αλάτισμα και ψήσιμο

Τα κελυφωτά φιστίκια είναι συχνά ψημένα και αλατισμένα ή αρωματισμένα. Το κέλυφος έχει φυσικά ένα ελαφρύ κρεμώδες χρώμα και ο πυρήνας ένα διακριτικό πράσινο (Harris, 2013).

### Συσκευασία

Είναι σημαντικό να προστατεύονται οι ξηροί πυρήνες από την υγρασία και το οξυγόνο. Επομένως, η συσκευασία, σε διάφορους τύπους και μεγέθη, πρέπει να (Harris, 2013):

- A) Παρέχει ένα αποτελεσματικό φράγμα υγρασίας δεδομένου ότι έκθεση σε υγρασία οδηγεί σε απώλεια τραγανότητας και χρόνου ζωής.
  - B) Αποκλείει το οξυγόνο ώστε να επιβραδυνθεί η ανάπτυξη τάγγισης.
  - Γ) Αποκλείει το φως για να ελαχιστοποιηθεί η υποβάθμιση του χρώματος.
- Συνιστάται συσκευασία σε κενό αέρος ή έκλυσης αζώτου (Harris, 2013).

### Αποθήκευση

Οι αποθηκευτικές συνθήκες διαφοροποιούνται ανάλογα με την πρακτική που ακολουθεί κάθε παραγωγός (Βαλάση, 2016). Τα φιστίκια πρέπει να αποθηκεύονται σε καθαρές αποθήκες, με καλή θερμική μόνωση (δροσερή αποθήκευση), με χαμηλή υγρασία για να εμποδίζεται η ανάπτυξη μυκήτων (ξηρή αποθήκευση) και με δυνατότητα αερισμού. Στα παράθυρα των αποθηκών πρέπει να υπάρχει λεπτή σήτα για να αποφεύγεται η είσοδος των εντόμων (Βαλάση, 2016). Έτσι, τα φιστίκια έχουν μια σταθερή σύνθεση και μεγάλη διάρκεια ζωής (Harris, 2013).

### Πώληση

Τα φιστίκια πωλούνται ως συστατικά (σε πυρήνες, κομμάτια, αλεύρι και πάστα) για μια μεγάλη ποικιλία από αλμυρά ή γλυκά προϊόντα. Απορριπτέοι καρποί μπορεί να πιεστούν για την εξόρυξη ελαίου. Οι φλοιοί συχνά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ξυλάνθρακα ή ως καύσιμο λέβητα (Βαλάση, 2016).

### 1.10 Διατροφική αξία φιστικιάς-ελαίου

Το φιστίκι χρησιμοποιείται κυρίως ως σνακ ή ως συστατικό στη βιομηχανία τροφίμων. Η κατανάλωση του φιστικιού έχει αποδειχθεί ότι μειώνει σημαντικά το οξειδωτικό στρες, βελτιώνοντας τόσο τα επίπεδα ολικής χοληστερόλης όσο και τα επίπεδα LDL (Low-density Lipoprotein). Αυτό οφείλεται στο ότι είναι πλούσια σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα (ελαϊκό, λινελαϊκό και λινολενικό οξύ), και είναι χαμηλά σε κορεσμένα λίπη. Επιπλέον, έχει σε μεγάλο ποσοστό βιοδραστικά μόρια, όπως διαιτητικές ίνες, πολυφαινόλες, τοκοφερόλες, καροτενοειδή, φυτοστερόλες και στυλβένια. (Bellomo, Fallico, 2007; Arena *et al.*, 2007; Grippi *et al.*, 2008). Τα φιστίκια είναι μια εξαιρετική πηγή πολλών βασικών μετάλλων, όπως μαγνήσιο (Mg), σίδηρο (Fe), ασβέστιο (Ca), φώσφορο (P), κάλιο (K), ψευδάργυρο (Zn), χαλκό (Cu) και μαγγάνιο (Mn), καθώς και σε βιταμίνες A, B1, B2, B6 (USDA, 2010). Είναι επίσης γνωστό για την αντιοξειδωτική του ικανότητα, η οποία μπορεί να συσχετιστεί με το υψηλό συνολικό φαινολικό της περιεχόμενο (Fabani *et al.*, 2013). Πρόσφατα έχει αναφερθεί επίσης ότι η κατανάλωση φιστικιών τροποποιεί τη σύνθεση μικροβίων του ανθρώπινου εντέρου αυξάνοντας τον αριθμό των ευεργετικών βακτηριδίων αυτού (Ukhanova *et al.*, 2014). Στον Πίνακα 4 και 5 αναφέρονται τα συστατικά και η θρεπτική αξία αυτού.

**Πίνακας 4:** Σύσταση και θρεπτική αξία φιστικιών (Βαλάση, 2016).

<b>Συστατικό</b>	<b>Περιεκτικότητα ανά 100 g ψίχας</b>
Υδωρ (g)	5,6
Πρωτεΐνες (g)	19,6
Λίπη (g)	53,2
Υδατάνθρακες (g)	19,0
Ίνες (g)	2,2
Τέφρα (g)	3,0
Σάκχαρα (g)	6,1
<b>Θερμίδες</b>	594
<b>Σχέση μη κορεσμένων/κορεσμένα λιπαρά οξέα</b>	8,1
<b>Βιταμίνες</b>	
A (LU.)	230
Θειαμίνη (mg)	0,67
Νιασίνη (mg)	1,4
Βιταμίνη C (mg)	0
<b>Ανόργανα στοιχεία (mg)</b>	
Ca	131
P	500
Fe	7,3
K	972
Mg	158

**Πίνακας 5:** Σύσταση και θρεπτική αξία φιστικιών (Βαλάση, 2016).

<b>Συστατικό</b>	<b>Περιεκτικότητα ανά 100g ψίχας</b>
Πρωτεΐνες (g)	19,5
Λίπη (g)	53,6
Υδατάνθρακες (g)	19,4
<b>Θερμίδες</b>	<b>594</b>

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup>: ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΛΑΒΗΣ ΕΛΑΙΟΥ**

Στις μέρες μας, πολλές είναι οι βιοδραστικές ενώσεις οι οποίες παραλαμβάνονται από τα φυτά, και χρησιμοποιούνται σε διάφορους εμπορικούς τομείς, όπως η φαρμακευτική, η βιομηχανία τροφίμων, και οι χημικές βιομηχανίες. Αυτή η ευρεία χρήση τους σε διάφορους τομείς της καθημερινότητας, έχει οδηγήσει στην περαιτέρω αναζήτηση και μελέτη τεχνικών οι οποίες θα συμβάλλουν στην παραλαβή αυτών των συστατικών, με όσο τον δυνατόν πιο εύκολο τρόπο, ώστε να αποκτήσουν εμπορική υπόσταση. Υπάρχουν κάποιες παραδοσιακές τεχνικές, όπως είναι η εκχύλιση Soxhlet, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί για πολλές δεκαετίες στην παραλαβή των βιοδραστικών ενώσεων από τα φυτά, ωστόσο εμφανίζουν κάποια χαρακτηριστικά μειονεκτήματα.

Οι κλασικές τεχνικές που εφαρμόζονται έως και σήμερα, για την εκχύλιση βιοδραστικών ουσιών, με χρήση διαλυτών, στηρίζονται στην επιλογή του κατάλληλου διαλύτη, σε συνδυασμό με τη χρήση θερμότητας. Οι υπάρχουσες κλασικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παραλαβή των ουσιών από τα αρωματικά φυτά είναι η Soxhlet, η διαβροχή, η υδρο-ατμοαπόσταξη, και η εκχύλιση με διαλύτη. Παλαιότερα χρησιμοποιείτο και η εκχύλιση με κρύο ή με ζεστό λίπος.

### **2.1 Τεχνική Soxhlet**

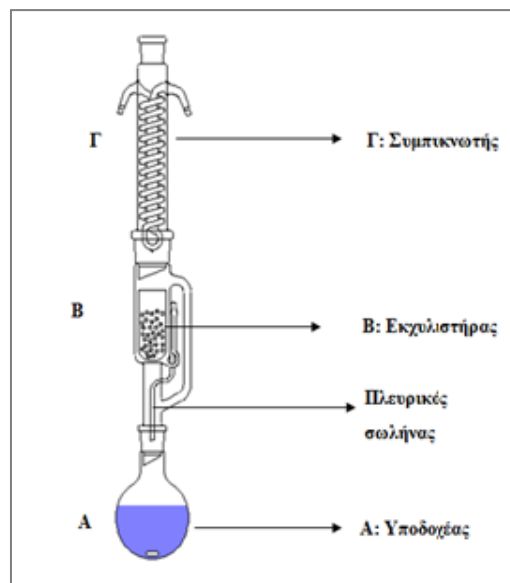
Η εκχύλιση με Soxhlet, η οποία χρησιμοποιείται εκτενώς για πολλά χρόνια, αποτελεί μια τυποποιημένη τεχνική αλλά και κύριο σημείο αναφοράς για την αξιολόγηση της απόδοσης των υπόλοιπων τεχνικών εκχύλισης στερεού-υγρού. Η συσκευή Soxhlet προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Γερμανό χημικό Franz Ritter Von Soxhlet (1879). Σχεδιάστηκε κυρίως για την εκχύλιση λιπιδίων, ωστόσο πλέον δεν περιορίζεται μόνο σε αυτήν, αλλά χρησιμοποιείται για την παραλαβή πολύτιμων βιοδραστικών ενώσεων από διάφορες φυτικές πηγες. Πρόκειται για μια καθιερωμένη τεχνική, η οποία πετυχαίνει

αποδόσεις υψηλότερες από άλλες συμβατικές τεχνικές εκχύλισης, ωστόσο, εμφανίζει αδυναμία εφαρμογής στην παραλαβή θερμοστάτων ενώσεων.

Βασικά πλεονεκτήματα της συμβατικής εκχύλισης Soxhlet, αποτελούν η συνεχής επαφή φρέσκου διαλύτη με την φυτόμαζα καθώς και η διατήρηση μιας σχετικά υψηλής θερμοκρασίας εκχύλισης, με θερμότητα η οποία προέρχεται από τη φιάλη αποστάξεως. Ωστόσο, η συμβατική εκχύλιση Soxhlet, εμφανίζει κάποια πολύ σημαντικά μειονεκτήματα, όπως είναι ο μεγάλος χρόνος εκχύλισης, η αδυναμία χρήσης μεγάλου σκεύους ώστε να ολοκληρωθεί ταχύτερα η διεργασία, αλλά και η μεγάλη ποσότητα διαλύτη που καταναλώνεται. Επίσης, δε μπορεί να αγνοηθεί το φαινόμενο της πιθανής θερμικής αποσύνθεσης των ενώσεων που μπορεί να προκληθεί, αν ληφθεί υπ' όψιν πως η εκχύλιση πραγματοποιείται στο σημείο βρασμού του διαλύτη για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η χρησιμοποιούμενη συσκευή παρουσιάζεται στην Εικ 4.

#### Αρχή λειτουργίας συσκευής Soxhlet :

Ο διαλύτης τοποθετείται μέσα σε γυάλινη φιάλη (σημείο A στην Εικ 4) και θερμαίνεται υπό κάθετο ψυκτήρα. Οι ατμοί του ζέοντος διαλύτη διέρχονται από τον πλευρικό υάλινο σωλήνα του επιθέματος, συμπυκνώνονται στον συμπυκνωτή-ψυκτήρα και επαναρρέουν επί της καρτούσας του στερεού μίγματος στον εκχυλιστήρα. Ο συμπυκνωτής εξασφαλίζει ότι οποιοσδήποτε ατμός διαλύτη ψύχεται και στάζει πίσω μέσα στο θάλαμο που στεγάζει το στερεό υλικό. Όταν ο χώρος στον εκχυλιστήρα πληρωθεί με διαλύτη μέχρι του ύψους του κεκαμμένου πλευρικού απαγωγού σωλήνα (σημείο B στην Εικ 4), γίνεται αυτόματος σιφωνισμός και ο διαλύτης (εκχύλισμα) επαναρρέει στη φιάλη A και ο κύκλος επαναλαμβάνεται. Με τον τρόπο αυτό γίνεται εμπλουτισμός του διαλύματος στη φιάλη με τα διαλυτά συστατικά του στερεού μίγματος. Μετά την εκχύλιση ο διαλύτης απομακρύνεται, συνήθως με τη βοήθεια ενός περιστροφικού εξατμιστήρα κενού, αποδίδοντας το έλαιο. Το μη διαλυτό μέρος των εκχυλισμένων στερεών παραμένει στο θάλαμο και συνήθως απορρίπτεται.



**Εικόνα 4 :** Συσκευή Soxhlet

### Εξάτμιση με περιστρεφόμενους εξατμιστήρες

Με τους περιστρεφόμενους εξατμιστήρες (Εικ 5) διώχνουμε ένα διαλύτη από διάλυμα στερεής ουσίας (επιθυμητό προϊόν) ή και υγρής αρκεί το σημείο ζέσης της να διαφέρει από το σημείο ζέσης του διαλύτη και να μη σχηματίζει αζεοτροπικό μίγμα με αυτόν. Η περιστροφή εξασφαλίζει ομαλή απομάκρυνση του διαλύτη χωρίς κινδύνους εκτίναξης. Έτσι, απομακρύνονται γρήγορα μεγάλες ποσότητες διαλύτη ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και πάλι.



**Εικόνα 5:** Περιστρεφόμενος εξατμιστήρας με υδατόλουτρο

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup>: ΕΛΕΥΘΕΡΗ ΟΞΥΤΗΤΑ**

Η ελεύθερη οξύτητα (ΕΟ) είναι το πιο βασικό κριτήριο βαθμολόγησης και αξιολόγησης του ελαιολάδου. Με βάση την τιμή της οξύτητας το ελαιόλαδο διαχωρίζεται σε βρώσιμο (οξύτητα μικρότερη από 4mg/g) και βιομηχανικό (οξύτητα μεγαλύτερη από 4 mg/g), όσο πιο υψηλή είναι η τιμή, τόσο πιο πολλά είναι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα (ΕΛΟ). Η υδρόλυση του ελαίου οδηγεί στο σχηματισμό υπολειμμάτων ελεύθερων λιπαρών οξέος και γλυκερόλης, υποδεικνύοντας ότι τα έλαια υψηλότερης ποιότητας εμφανίζουν πολύ χαμηλό ποσοστό ελεύθερων λιπαρών οξέων και οξύτητα. Ως αποτέλεσμα, η ελεύθερη οξύτητα ισχυρίζεται ότι είναι ένας πρώιμος δείκτης της πιθανής σταθερότητας αποθήκευσης του ελαίου. Τα ΕΛΟ διαμορφώνουν την οξύτητα του λαδιού (Clodoneo, 2012). Έχει αναφερθεί ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στο άρωμα και τη γεύση και συμβάλλουν στην οργανοληπτική ποιότητα των τροφίμων, όταν υπάρχουν σε επαρκή συγκέντρωση. Τα ΕΛΟ είναι ένας δείκτης φρεσκάδας, χρόνου

αποθήκευσης και σταθερότητας πολλών τροφών πλούσιων σε λιπαρά. Το ευρωπαϊκό πρότυπο ποιότητας του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 2568/91 της Επιτροπής (παράρτημα ΙΧ του κανονισμού) έχει καθορίσει τις σταθερές τιμές για το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο (EVOO), όπως περιγράφεται στον Πίνακα 6. Λαμβάνοντας υπόψη ότι δεν έχει τεκμηριωθεί ένα επίσημο πρωτόκολλο για την πρόβλεψη της ΕΟ και των ελεύθερων λιπαρών οξέων του ελαίου φιστικιού χρησιμοποιήθηκαν τα υφιστάμενα όρια για την αξιολόγηση δειγμάτων φιστικιού ελαίου.

**Πίνακας 6:** Χαρακτηριστικά του ελαιόλαδου, σύμφωνα με τον ΕΟΚ αριθ. 2568/91.

Category	Acidity (%) (*)	Peroxide value mEq O <sub>2</sub> /kg (*)	Waxes mg/kg (**)	Saturated acids in 2-position of the triglyceride (%)	Stigmastadienes mg/kg (†)	Difference between HPLC ECN42 and theoretical ECN42	K <sub>232</sub> (*)	K <sub>270</sub> (*)	Delta-K (*)
1. Extra virgin olive oil	≤ 0,8	≤ 20	≤ 250	≤ 1,5	≤ 0,15	≤ 0,2	≤ 2,50	≤ 0,22	≤ 0,01
2. Virgin olive oil	≤ 2,0	≤ 20	≤ 250	≤ 1,5	≤ 0,15	≤ 0,2	≤ 2,60	≤ 0,25	≤ 0,01
3. Lampante olive oil	> 2,0	—	≤ 300 (‡)	≤ 1,5	≤ 0,50	≤ 0,3	—	—	—
4. Refined olive oil	≤ 0,3	≤ 5	≤ 350	≤ 1,8	—	≤ 0,3	—	≤ 1,10	≤ 0,16
5. Blended olive oil composed of refined olive oils & virgin olive oils	≤ 1,0	≤ 15	≤ 350	≤ 1,8	—	≤ 0,3	—	≤ 0,90	≤ 0,15
6. Crude olive-pomace oil	—	—	> 350 (‡)	≤ 2,2	—	≤ 0,6	—	—	—
7. Refined olive-pomace oil	≤ 0,3	≤ 5	> 350	≤ 2,2	—	≤ 0,5	—	≤ 2,00	≤ 0,20
8. Olive-pomace oil	≤ 1,0	≤ 15	> 350	≤ 2,2	—	≤ 0,5	—	≤ 1,70	≤ 0,18

Σύμφωνα με την οξύτητα καθορίζεται και η αγορανομική ποιότητα του ελαίου: (Ανδρικόπουλος, 2015). Κατά τις διατάξεις της Ευρωπαϊκής Ένωσης διακρίνονται και οι ακόλουθες ποιότητες:

Για όλα τα έλαια:

Για το ελαιόλαδο:

A' Ποιότητα=0-1 %      Εξαιρετική=0-1 % (0,8%)

B' Ποιότητα=1-2 %    ή    Εκλεκτή=1-1,5 %

Γ' Ποιότητα=2-3 %      Συνήθης=1,5-3,3 %.

Μια γνωστή ποσότητα δείγματος διαλύεται σε έναν οργανικό διαλύτη και τιτλοδοτείται με ένα διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) γνωστής συγκέντρωσης χρησιμοποιώντας κάποιο δείκτη συνήθως φαινολοφθαλεΐνη ως έγχρωμη ένδειξη. Ο αριθμός οξέος προσδιορίζει την ποσότητα των ελεύθερων λιπαρών οξέων σε ένα λίπος (Patterson, 2011).



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup>: ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΝΤΙΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ

Τα φιστίκια είναι μια πλούσια πηγή φαινολικών ενώσεων και επομένως μπορούν να θεωρηθούν ως «μοναδικά λειτουργικά τρόφιμα» και πρόσφατα κατατάχθηκαν στα πρώτα προϊόντα τροφίμων που έχουν το υψηλό δυναμικό αντιοξειδωτικών (Tomaino *et al.*, 2010). Οι φαινολικές ενώσεις που περιέχονται στα φιστίκια (ανθοκυανίνες, προανθοκυανιδίνες, φλαβονόλες, φλαβονολίνες, ισοφλαβόνες, φλαβανόνες, στυλβένια και φαινολικά οξέα) είναι γνωστές για την υψηλή αντιοξειδωτική τους ικανότητα (Tomaino *et al.*, 2010; Fregapane *et al.*, 2020) και μπορούν να έχουν προστατευτικά αποτελέσματα έναντι ασθενειών που σχετίζονται με υπερπαραγωγή ελεύθερων ριζών, όπως καρδιαγγειακές παθήσεις και καρκίνο.

Ο ακριβής προσδιορισμός της αντιοξειδωτικής δράσης είναι αδύνατο να πραγματοποιηθεί λόγω της πολυπλοκότητας της σύστασης του εκχυλίσματος, καθώς και της συνεργιστικής δράσης μεταξύ των συστατικών. Υπάρχει πλήθος μεθόδων για τη μέτρηση της αντιοξειδωτικής δράσης αλλά καμία από αυτές δεν αποτελεί επίσημη μέθοδο προσδιορισμού, με αποτέλεσμα τα στοιχεία να μην μπορούν να συγκριθούν και να αξιολογηθούν «κατ' απόλυτο» τρόπο. Παρόλα αυτά, η πολυπλοκότητα των συστημάτων και των υποστρωμάτων της αντιοξειδωτικής δράσης επιβάλλει τη χρήση πολλών διαφορετικών δοκιμών μέτρησης (Huang *et al.*, 2005). Η αντιοξειδωτική δράση των συστατικών επηρεάζεται από τη μέθοδο προσδιορισμού, το χημικό τους τύπο, τους τρόπους εκχύλισης και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες έλαβε χώρα, τη συγκέντρωση του δείγματος.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι: μέθοδοι που παγιδεύουν τις υπάρχουσες ρίζες (free radical – trapping methods), μέθοδοι που προσδιορίζουν την ικανότητα των αντιοξειδωτικών να περιορίζουν την οξείδωση των λιπαρών συστατικών (lipid oxidation). Ανάλογα με τον μηχανισμό των χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα οι μέθοδοι προσδιορισμού της αντιοξειδωτικής ικανότητας, χωρίζονται σε μεθόδους που βασίζονται σε αντιδράσεις:

- Μεταφοράς ηλεκτρονίου (Electron Transfer based assays – ET)
- Μεταφοράς ατόμου υδρογόνου (Hydrogen Atom Transfer based assays – HAT)

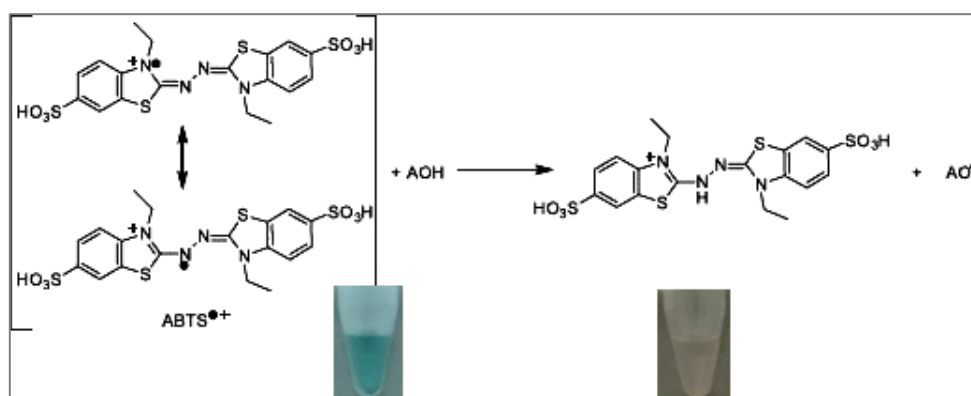
Οι μέθοδοι μεταφοράς ηλεκτρονίου μετρούν την ικανότητα του αντιοξειδωτικού να αλλάζει χρώμα καθώς ανάγεται στην αντίδραση με το οξειδωτικό. Οι μέθοδοι

μεταφοράς ατόμου υδρογόνου εξετάζουν την κινητική των αντιδράσεων και οι συγκεντρώσεις απορρέουν από τις κινητικές καμπύλες (Huang *et al.*, 2005).

#### 4.1 Δοκιμή 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate (ABTS)

Πρόκειται για μία σχετικά νέα μέθοδο που αναπτύχθηκε αρχικά από τους Miller και Rice-Evans το 1993 και εξελίχθηκε από τους Re *et al.*, 1999 και χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας, αφού βασίζεται στην ικανότητα αλληλεπίδρασης αντιοξειδωτικών μορίων με την σταθερή ρίζα  $ABTS^{\bullet+}$ . Το αντιδραστήριο αυτής της μεθόδου είναι το 2,2'-αζινοδι-(3-αιθυλβενζοδιαζολινο-6-σουλφονικό οξύ) ABTS. Το ABTS παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $H_2O_2$ ) και μέσω της δράσης του ενζύμου περοξειδάση (HRP), οξειδώνεται και δημιουργείται η δραστική ρίζα  $ABTS^{\bullet+}$ .

Η συγκεκριμένη ρίζα έχει κυανοπράσινο χρώμα και απορροφά στα 730nm. Για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης ενός μορίου πρέπει πρώτα να προηγηθεί ο σχηματισμός της ρίζας και στη συνέχεια να ακολουθήσει η προσθήκη της εξεταζόμενης ένωσης. Όταν στο διάλυμα προστεθεί μια ένωση με αντιοξειδωτική δράση τότε η ρίζα  $ABTS^{\bullet+}$ , ανάγεται είτε μέσω της προσθήκης ενός ηλεκτρονίου είτε μέσω της προσθήκης ενός ατόμου υδρογόνου (HAT), με αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό του διαλύματος σε βαθμό ανάλογο της συγκέντρωσης του αντιοξειδωτικού και συνεπώς τη μείωση της απορρόφησης στα 734nm (Εικ 6)



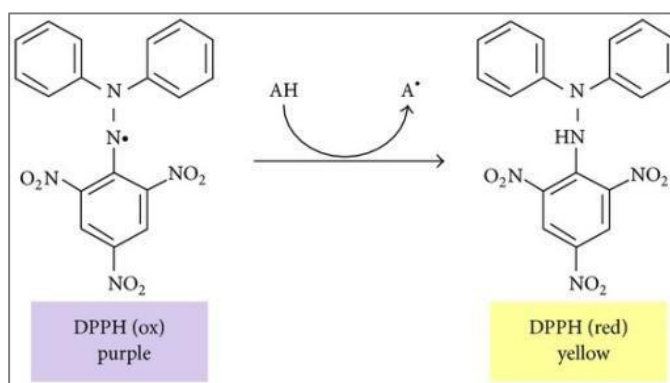
Εικόνα 6: Μηχανισμός δράσης του ABTS

## 4.2 Δοκιμή 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH)

Πρόκειται για την πιο διαδεδομένη δοκιμή προσδιορισμού της αντιοξειδωτικής δράσης μίας ουσίας. Το DPPH είναι μία σταθερή ρίζα, το οργανικό διάλυμα του οποίου παρουσιάζει έντονο ιώδες (μωβ) χρώμα. Η δοκιμασία δέσμευσης της ελεύθερης ρίζας DPPH, μετρά τη μείωση της DPPH από τη δράση των αντιοξειδωτικών, δηλαδή την εκατοστιαία % παρεμπόδιση της ελεύθερης ρίζας του διαλύματος-αντιδραστήριου DPPH, η οποία καταγράφεται ως αλλαγή χρώματος (Singh *et al.*, 2002). Η δοκιμή βασίζεται στην ικανότητα των εκχυλισμάτων να αποχρωματίζουν το διάλυμα του διφαινυλοπικρυλδραζιλίου (Εικ 7).

Το DPPH, σύμφωνα με τους (Foti *et al.*, 2004), αντιδρά με τις φαινολικές ενώσεις (ArOH) με δύο διαφορετικούς τρόπους:

- ✓ Με απόσπαση ενός φαινολικού υδρογόνου από τη ρίζα του DPPH (HAT-αντίδραση).
- ✓ Με μεταφορά ηλεκτρονίου από τη φαινολική ένωση ή από το φαινολικό ανιόν προς την ελεύθερη ρίζα (ET- αντίδραση).



**Εικόνα 7:** Μηχανισμός δράσης του DPPH

Μελέτες έδειξαν ότι ο μηχανισμός ET κυριαρχεί όταν οι διαλύτες είναι ισχυροί πρωτονιοδέκτες όπως η μεθανόλη και η αιθανόλη, όπου η αντίδραση γίνεται αρκετά γρήγορα, ενώ η HAT αντίδραση γίνεται πολύ αργά. Σε πολικούς διαλύτες (η αιθανόλη, η μεθανόλη, το νερό) τα μόρια των φαινολικών ενώσεων σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του διαλύτη. Αποτέλεσμα αυτού είναι να μπορούν να αντιδράσουν αυτές σύμφωνα με το μηχανισμό μεταφοράς ή στην ελεύθερη ρίζα (Huang *et al.*, 2005).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup>: ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Οι τεχνικές φασματοσκοπίας έχουν διαδοθεί επειδή είναι γρήγορες, χαμηλού κόστους και μη καταστροφικές, κατάλληλες για στερεά και υγρά δείγματα. Αυτές οι μέθοδοι περιλαμβάνουν τη μελέτη της αλληλεπίδρασης του δείγματος με την ακτινοβολούσα ενέργεια ως μια συνάρτηση του μήκους κύματος ή της συχνότητας (Γεωργιάδου, 2015).

### 5.1 Φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού (UV-Vis)

Η φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (Ultraviolet–visible spectroscopy, UV-Vis) είναι μία συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική στην ανάλυση φυτοχημικών ενώσεων. Περιλαμβάνει την μέτρηση της ποσότητας της υπεριώδους ή ορατής ακτινοβολίας που απορροφάται από μια ουσία σε ένα διάλυμα σε συγκεκριμένο μήκος κύματος, χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο UV-Vis. Ως εκ τούτου, όταν η δέσμη φωτός διέρχεται μέσω μιας διάφανης κυψελίδας, η οποία περιέχει ένα διάλυμα μιας απορροφητικής ουσίας, μπορεί να προκύψει μείωση της έντασης του φωτός. Από μαθηματική άποψη, ο νόμος των Beer - Lambert εκφράζεται ως  $A = a \cdot b \cdot c$

Όπου,

$A$  = η απορρόφηση ή η οπτική πυκνότητα

$a$  = η απορροφητικότητα ή ο συντελεστής απόσβεσης,

$b$  = το μήκος διαδρομής της ακτινοβολίας μέσω του δείγματος (cm),

$c$  = συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα.

Τόσο το  $b$  όσο και το  $a$  είναι σταθερές, οπότε η απορρόφηση  $A$  είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση  $c$ .

Η ποσοτικοποίηση φυτοχημικών ουσιών σε ολικά φυτικά εκχυλίσματα δεν είναι τόσο εύκολη όσο οι μετρήσεις γνωστών διαλυμάτων μιας συγκεκριμένης ουσίας που απορροφά σε συγκεκριμένο μήκος κύματος. Αντίθετα λόγω της φύσης του εκχυλίσματος η επιλογή ενός μήκους κύματος μέγιστης απορρόφησης ( $\lambda_{max}$ ) δεν είναι δυνατή, ως εκ τούτου, έχουν προταθεί πολλές χρωματομετρικές αντιδράσεις κατά τις οποίες η συγκέντρωση ενός χημικού στοιχείου ή μιας χημικής ένωσης σε ένα διάλυμα καθορίζεται με τη βοήθεια ενός χρωμοφόρου αντιδραστηρίου. Τέτοιες μέθοδοι

αποτελούν τις πλέον κατάλληλες για συνήθεις εργαστηριακές εφαρμογές, δεδομένου ότι είναι εύκολες στην εκτέλεση, ταχείες και έχουν σχετικά χαμηλό κόστος. Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται τέτοιες χρωματομετρικές δοκιμασίες, τα συστατικά του δείγματος προς μελέτη υπολογίζονται από την μετρούμενη απορρόφηση, χρησιμοποιώντας φάσματα ενώσεων ταυτοποιημένης απορρόφησης, καμπύλες βαθμονόμησης, ή και ακόμα και μονά ή διπλά σημεία ταυτοποίησης. Η επιλογή της μεθόδου γίνεται ανάλογα με τον τύπο της ουσίας ή των ουσιών προς προσδιορισμό και το σύστημα στο οποίο βρίσκονται (Ξαγοράρης, 2018).

### **5.1.1 Προσδιορισμός δεικτών k με χρήση της φασματοσκοπίας UV-Vis**

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι ανάλυσης που έχουν προταθεί και χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της μοναδικής σύνθεσης και ποιότητας του ελαιολάδου και γενικότερα των ελαίων. Η ανίχνευση της νόθευσης των ελαίων είναι συχνά περίπλοκη διαδικασία (Houshia *et al.*, 2014). Σύμφωνα με τους Georgia *et al.* (2005), σε προηγούμενες μελέτες ερευνητές μπορούσαν να διαχωρίσουν νοθευμένα ελαιόλαδα από εξαιρετικά παρθένα με χρήση  $^{31}\text{P}$  NMR, ωστόσο η φασματοσκοπική εξέταση στο υπεριώδες μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα ενός ελαίου. Με τη φασματοσκοπική εξέταση υπεριώδους είναι δυνατόν να ληφθούν πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα μιας λιπαρής ύλης, την κατάσταση διατήρησής της και τις μεταβολές που προκλήθηκαν με τεχνολογικές διεργασίες. Η απορρόφηση στα μήκη κύματος που καθορίζονται στη μέθοδο οφείλεται στην παρουσία συζυγιακών διενίων και τριενίων που προέρχονται από διαδικασίες οξείδωσης και/ή πρακτικές εξευγενισμού. Η εν λόγω απορρόφηση εκφράζεται ως ειδική απόσβεση  $E_1\% 1\text{cm}$  (η απόσβεση διαλύματος 1 % της λιπαρής ύλης στον καθοριζόμενο διαλύτη, με κυψελίδα των 10mm), η οποία δηλώνεται κατά σύμβαση με το σύμβολο k (αναφέρεται επίσης ως «συντελεστής απόσβεσης»). Οι τιμές αυτές εκφράζουν την απορρόφηση σε υπεριώδες φως και την κατάσταση οξείδωσης του ελαιόλαδου.

Η απορρόφηση στα 232nm οφείλεται στην παρουσία των συζυγών διενίων, που σχηματίζονται σε μία ενδιάμεση κατάσταση οξείδωσης και στα υδροϋπεροξειδία του αρχικού σταδίου οξείδωσης του ελαιόλαδου. Ο συντελεστής  $k_{232}$  αποτελεί δείκτη αποθήκευσης του ελαιόλαδου υπό ακατάλληλες συνθήκες. Ο δείκτης  $k_{270}$  μετρά συζευγμένα τριένια και τα δευτερογενή προϊόντα της οξείδωσης που μπορεί να

παραχθούν και κατά την βιομηχανική επεξεργασία του ελαιολάδου και απορροφούν στα 270 nm. Η τιμή του  $k_{270}$  εξαρτάται από το πόσο φρέσκο είναι το ελαιόλαδο. Παλαιά ελαιόλαδα ή μείγματα με αυτά έχουν υψηλό  $k_{270}$ . Για τον λόγο αυτό ο συντελεστής  $k_{270}$  χρησιμοποιείται και ως δείκτης νοθείας του ελαιόλαδου. Επιπροσθέτως, η φασματοσκοπική τεχνική μας δίνει χρήσιμες πληροφορίες για τον έλεγχο της ποιότητας του ελαιόλαδου που μας ενδιαφέρει (Casale *et al.*, 2012). Η απορρόφηση στα 270nm, εκτός από κριτήριο ποιότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως κριτήριο γνησιότητας (Ρέππας, 2012). Ο δείκτης R είναι ένα ακόμη κριτήριο για το διαχωρισμό μεταξύ υψηλής και χαμηλής ποιότητας ελαίων. Το ευρωπαϊκό πρότυπο ποιότητας του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 2568/91 της Επιτροπής (παράρτημα ΙΧ του κανονισμού) έχει καθορίσει τις σταθερές τιμές για το εξαιρετικό παρθένο ελαιόλαδο (EVOO). Λαμβάνοντας υπόψη ότι δεν έχει τεκμηριωθεί ένα επίσημο πρωτόκολλο για την πρόβλεψη των δεικτών ποιότητας του ελαίου φιστικιού με βάση την τιμή  $\Delta k$  και R, χρησιμοποιήθηκαν τα υφιστάμενα όρια για την αξιολόγηση δειγμάτων φιστικιού ελαίου.

## 5.2 Φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR)

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (Infra Red spectroscopy) είναι μια τεχνική που βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από το μέσο που εξετάζεται. Όταν το εξεταζόμενο μέσο εκτίθεται σε υπέρυθρη ακτινοβολία (IR), μέρος της ενέργειας IR μπορεί να απορροφηθεί και το υπόλοιπο θα μεταδοθεί. Εάν τοποθετήσουμε έναν ανιχνευτή, που είναι ευαίσθητος στην υπέρυθρη ακτινοβολία, στη διαδρομή της εκπεμπόμενης ακτίνας μπορούμε να ανιχνεύσουμε την ενέργεια που δεν απορροφάται και συνεπώς να προσδιορίσουμε το ποσό της ενέργειας που απορροφάται (Βαλάση, 2016).

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος βρίσκεται μεταξύ του ορατού τμήματος και της περιοχής των μικροκυμάτων (0,75-1000 $\mu\text{m}$ ) και διακρίνεται σε τρεις βασικές υποπεριοχές (Παππάς, 2000):

A) *Εγγύς Υπέρυθρη* (Near IR, NIR) (0,75-2,5 $\mu\text{m}$  ή 13.300-4.000 $\text{cm}^{-1}$ ), όπου

παρατηρούνται συνδυασμοί ταλαντώσεων και σκεδάσεις μεγαλύτερης τάξης.

B) *Μέσο Υπέρυθρη* (Mid IR, MIR) (2,5-50 $\mu\text{m}$  ή 4.000-400 $\text{cm}^{-1}$ ), όπου διεγείρονται

θεμελιώδεις ταλαντώσεις.

Γ) *Απω Υπέρυθρη* (Far IR, FIR) (50-1000 $\mu\text{m}$  ή 400-10 $\text{cm}^{-1}$ ), όπου καλύπτονται οι συχνότητες ταλάντωσης της δομής των μεγάλων μορίων.

Συνήθως στο IR αντί του μήκους κύματος ή της συχνότητας χρησιμοποιείται η έννοια του κυματαριθμού ο οποίος ορίζεται σαν το πηλίκο της συχνότητας της ακτινοβολίας προς την ταχύτητα του φωτός, ο τύπος είναι  $\nu = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ .

Η πλέον αξιοποιήσιμη περιοχή της περιοχής MIR είναι αυτή από 4000 έως 600 $\text{cm}^{-1}$ . Η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα μόριο προκαλεί διεγέρσεις στις δονήσεις των ατόμων σε υψηλότερες στάθμες δόνησης που είναι κβαντισμένες. Οι δονήσεις είναι «δονήσεις τάσης» (stretching vibrations), στις οποίες μεταβάλλεται μόνο το μήκος του δεσμού, δηλαδή οι αποστάσεις μεταξύ των ατόμων κατά μήκος του άξονα του δεσμού τους, και «δονήσεις κάμψης» (bending vibrations) στις οποίες μεταβάλλεται μόνο η γωνία μεταξύ των δεσμών και μπορεί να είναι τεσσάρων ειδών: ψαλιδοειδής (scissoring), λικνιζόμενη (rocking), παλλόμενη (wagging) ή συστρεφόμενη (twisting) (Skoog, Holler, Nieman, 2002). Σ' ένα τυπικό φάσμα υπέρυθρης φασματοσκοπίας, διακρίνουμε δύο κυρίως περιοχές. Την περιοχή των χαρακτηριστικών ομάδων που εκτείνεται από τα 4000 έως τα 1500 $\text{cm}^{-1}$  (οι απορροφήσεις σχετίζονται με τις δονήσεις των ομάδων) και αυτή των δακτυλικών αποτυπωμάτων που εκτείνεται από τα 1500 έως τα 400 $\text{cm}^{-1}$  (Khan *et al.*, 2012).

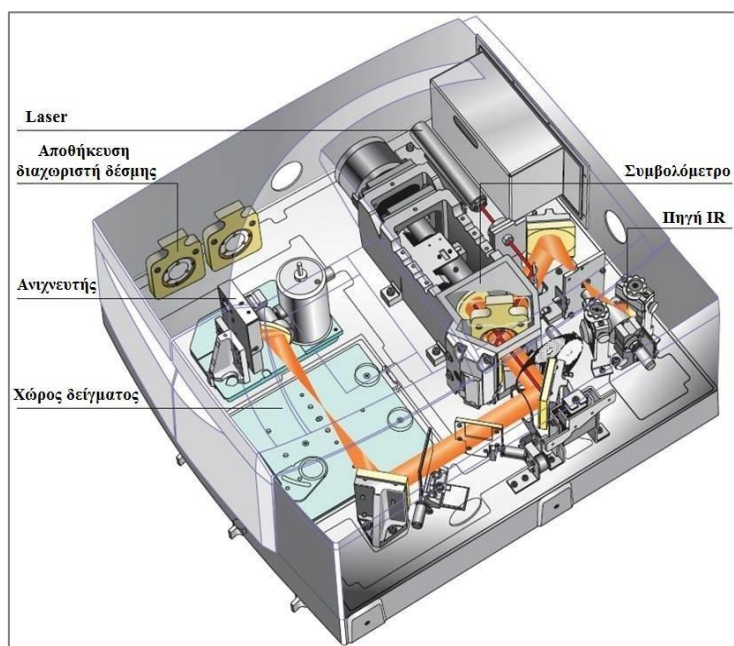
### **5.2.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό κατά Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR)**

Η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό κατά Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR), αποτελεί μία από τις σημαντικότερες σύγχρονες φασματοσκοπικές τεχνικές και βρίσκει πολλές εφαρμογές λόγω της υψηλής ταχύτητας και της ευαισθησίας της. Έχει επεκτείνει σε μεγάλο βαθμό τις δυνατότητες της φασματοσκοπίας IR και εφαρμόζεται σε περιοχές που είναι πολύ δύσκολο ή σχεδόν αδύνατο να αναλυθούν με την κοινή φασματοσκοπία IR. Σε ένα φασματοφωτόμετρο FTIR, αντί να εμφανίζεται η συχνότητα κάθε συστατικού διαδοχικά, όπως σε ένα κοινό φασματόμετρο IR, όλες οι συχνότητες εξετάζονται συγχρόνως. Έτσι ένα πλήρες φάσμα

μπορεί να ληφθεί κατά τη διάρκεια μιας σάρωσης, ενώ ο ανιχνευτής εξετάζει όλες τις συχνότητες ταυτόχρονα (Khan *et al.*, 2012).

Η καταγραφή φασμάτων με μετασχηματισμό κατά Fourier παρουσιάζει, εκτός των άλλων, τα πλεονεκτήματα της υψηλής διαχωριστικής ικανότητας και του χαμηλού «θορύβου». Ως «θόρυβος» ορίζονται εκείνα τα σήματα, τα οποία δεν αντιστοιχούν σε πραγματικές απορροφήσεις του δείγματος και ο οποίος καθορίζει την ποιότητα και κατ' επέκταση την αξιολόγηση ενός φάσματος. Για την αξιολόγηση των σημάτων, χρησιμοποιείται ο όρος «λόγος σήματος προς θόρυβο, Signal to Noise Ratio, RSN» (Παππάς, 2013).

Ένα τυπικό φασματοόμετρο FTIR, αποτελείται από τα εξής κύρια τμήματα :α) την πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, β) την πηγή λέιζερ, γ) το συμβολόμετρο Michelson, δ) τον ανιχνευτή και ε) τον υπολογιστή (Εικ 8).



**Εικόνα 8:** Οργανολογία ενός φασματοφωτόμετρου FTIR



### Πηγή ακτινοβολίας

Η λυχνία νικελίου – χρωμίου (Nicrome) είναι η πλέον γνωστή πηγή ακτινοβολίας για συστήματα μικρού κόστους. Είναι μικρής ισχύος και αερόψυκτη. Η θερμοκρασία που αναπτύσσει είναι 1200-1250°C και εκπέμπει συνεχή ακτινοβολία στην περιοχή του μέσο – υπέρυθρου. Το μειονέκτημα της πηγής αυτής είναι ότι έχει μικρή σταθερότητα και σχετικά μικρή περίοδο ζωής (Βαλάση, 2016).

### Πηγή λέιζερ

Η παραγωγή της ακτίνας λέιζερ γίνεται με τη διέγερση ατόμων ηλίου και νέου (He, Ne) (Βαλάση, 2016).

### Συμβολόμετρο Michelson ή ιντερφερόμετρο

Τα φασματοφωτόμετρα FTIR είναι χωρίς επιλογέα μήκους κύματος, αλλά η λειτουργία τους στηρίζεται στο φαινόμενο της συμβολής με τη βοήθεια ενός «συμβολομέτρου Michelson», που ονομάζεται αλλιώς και «ιντερφερόμετρο. Το ιντερφερόμετρο παράγει ένα μοναδικό τύπο σήματος, που έχει όλες τις υπέρυθρες συχνότητες κωδικοποιημένες σε αυτό. Τα περισσότερα ιντερφερόμετρο αποτελούνται από ένα διαχωριστή δέσμης (beamsplitter), ο οποίος λαμβάνει την εισερχόμενη υπέρυθρη δέσμη και τη διαχωρίζει σε δύο οπτικές δέσμες (Βαλάση, 2016). Αυτός ο διαχωριστής δέσμης είναι μία ημιδιαφανή πλάκα, κατασκευασμένη από βρωμιούχο κάλιο, που δεν απορροφά στο υπέρυθρο (Βαλάση, 2016). Η μία δέσμη (50% της ακτινοβολίας) αντανακλάται σε ένα επίπεδο καθρέπτη σταθερά τοποθετημένο (σταθερό κάτοπτρο), ενώ η άλλη (το υπόλοιπο 50% της ακτινοβολίας) αντανακλάται σε ένα διαρκώς κινούμενο επίπεδο καθρέπτη με μετακίνηση μερικών mm σταθερής ταχύτητας (κινούμενο κάτοπτρο). Στη συνέχεια, οι δύο δέσμες συνδυάζονται, συμβάλλουν και συναντώνται πάλι στο διαχωριστή δέσμης, οπότε το σήμα που εξέρχεται από το ιντερφερόμετρο είναι το αποτέλεσμα των δύο αυτών παλμών σε αλληλεπίδραση μεταξύ τους (μία συνελιγμένη δέσμη). Το σήμα αυτό καλείται ιντερφερογράφημα ή συμβολόγραμμα (interferogram).

### Ανιχνευτής

Ο σκοπός του ανιχνευτή είναι να «αισθανθεί» την υπέρυθρη ακτινοβολία, που έχει διέλθει μέσα από το δείγμα. Ένας από τους πιο συνηθισμένους τύπους ανιχνευτή, τον οποίο διαθέτει και το φασματοφωτόμετρο FTIR της Nicolet (750 Magna series), είναι ο

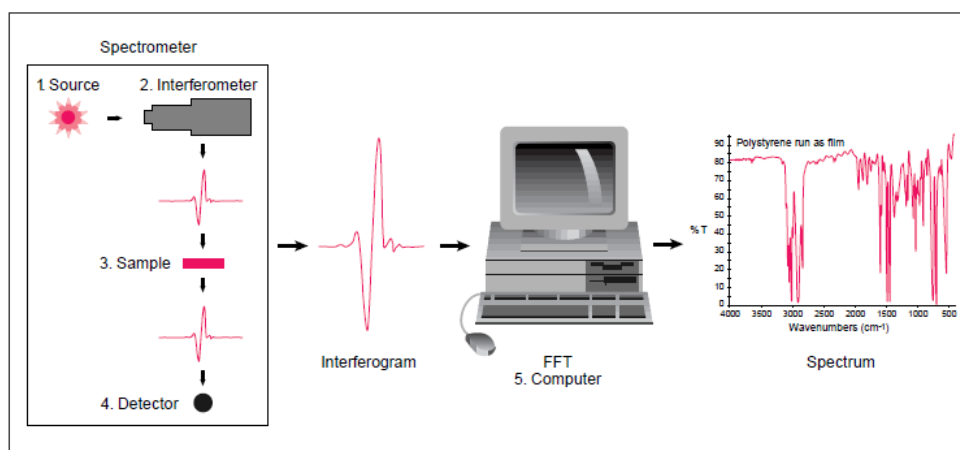
θερμικός, κατασκευασμένος από δευτεριωμένη θειϊκή τριγλυκίνη (Deuterated TriGlycine Sulfate, DTGS). Η λειτουργία του ανιχνευτή αυτού στηρίζεται στην αύξηση της θερμοκρασίας του, όταν δέχεται υπέρυθρη ακτινοβολία. Η αύξηση αυτή της θερμοκρασίας δημιουργεί μια διαφορά δυναμικού. Οποιαδήποτε διακύμανση της ενέργειας της υπέρυθρης ακτινοβολίας, λόγω απορρόφησης από το δείγμα, εκφράζεται από τον ανιχνευτή σε μεταβολή τάσης και σαν τέτοια τη στέλνει, στη συνέχεια, στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Ανιχνευτές αυτού του είδους έχουν τα πλεονεκτήματα ότι ανταποκρίνονται σε μεγάλη περιοχή του υπερύθρου, παράγουν μικρό θόρυβο και δε χρειάζονται ψύξη. Τα μειονεκτήματά τους είναι η σχετικά μικρή ευαισθησία τους και ο σχετικά μεγάλος χρόνος απόκρισής τους (Βαλάση, 2016).

### Υπολογιστής

Το σήμα της μέτρησης μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό σήμα και στέλνεται στον υπολογιστή για να λάβει χώρα ο μετασχηματισμός Fourier (αποκωδικοποίηση σήματος) (Βαλάση, 2016). Τα φασματοφωτόμετρα FT-IR μπορούν, χάρη στο συμβολόμετρο, να εξετάζουν ταυτόχρονα πολλά σημεία του φάσματος. Η διαδικασία αυτή γίνεται σε 10-20sec και επαναλαμβάνεται συνήθως 20-100 φορές. Το τελικό φάσμα προκύπτει από το μέσο όρο των επαναλήψεων «σαρώσεων» που έχουν εκτελεστεί. Με αυτόν τον τρόπο, όταν αυξάνεται ο αριθμός των επαναλήψεων ο «θόρυβος» μειώνεται και οι εντάσεις των απορροφήσεων βελτιώνονται σημαντικά. Η εξασφάλιση ότι το συμβολόγραμμα εξετάζει κάθε φορά τα ίδια σημεία του φάσματος γίνεται με τη βοήθεια μονοχρωματικής ακτινοβολίας λείζερ. Η εξέταση πολλών ταυτόχρονα σημείων προσδίδει σε αυτού του τύπου τα φασματοφωτόμετρα πολύ μεγάλη ταχύτητα. Σε αντίθεση με τα συμβατικά φασματοφωτόμετρα IR, κάθε σημείο εξετάζεται διαδοχικά και μια φορά.

Η καταγραφή φασμάτων με το μετασχηματισμό Fourier παρουσιάζει, εκτός της υψηλής ταχύτητας καταγραφής, τα πλεονεκτήματα της υψηλής διαχωριστικής ικανότητας και του χαμηλού «θορύβου». Επιπλέον, μπορούν να αφαιρεθούν ή να προστεθούν δύο φάσματα, να μεγεθυνθεί τμήμα του φάσματος, να διορθωθεί η βασική γραμμή κλπ. Αρνητικοί παράγοντες στην ποιότητα των FTIR φασμάτων είναι: α) η υγρασία του δείγματος και β) η υγρασία του χώρου τοποθέτησης του δείγματος. Η υγρασία του δείγματος πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλή. Αυτό σε μεγάλο βαθμό μπορεί να λυθεί με την τεχνική της λυοφιλίωσης των δειγμάτων. Η υγρασία του χώρου του

δείγματος μειώνεται με την τοποθέτηση μέσα σ' αυτόν αφυδραντικών (π.χ. silica gel) ή τη διαβίβαση ξηρού αέρα ή αζώτου. Επειδή στο χώρο των οργάνων υπάρχει ατμοσφαιρικός αέρας, το φάσμα που καταγράφεται «λαμβάνει υπόψη» του και εκείνα τα αέρια συστατικά που απορροφούν στο υπέρυθρο (κυρίως υδρατμοί και διοξείδιο του άνθρακα). Για το λόγο αυτό πριν από τη λήψη του φάσματος του δείγματος καταγράφεται φάσμα αναφοράς. Το φάσμα αναφοράς λαμβάνεται με τον υποδοχέα του δείγματος χωρίς δείγμα, αλλά περιέχοντας κατά περίπτωση βρωμιούχο κάλιο ή το διαλύτη διάλυσης του δείγματος ή μόνο τον ατμοσφαιρικό αέρα. Το φάσμα αναφοράς στη συνέχεια αφαιρείται αυτόματα, με τη βοήθεια του λογισμικού, από το συνολικό φάσμα. Ένα φάσμα αναφοράς χρησιμοποιείται για διάφορα δείγματα, επειδή αυτό το φάσμα είναι χαρακτηριστικό μονάχα για το όργανο.



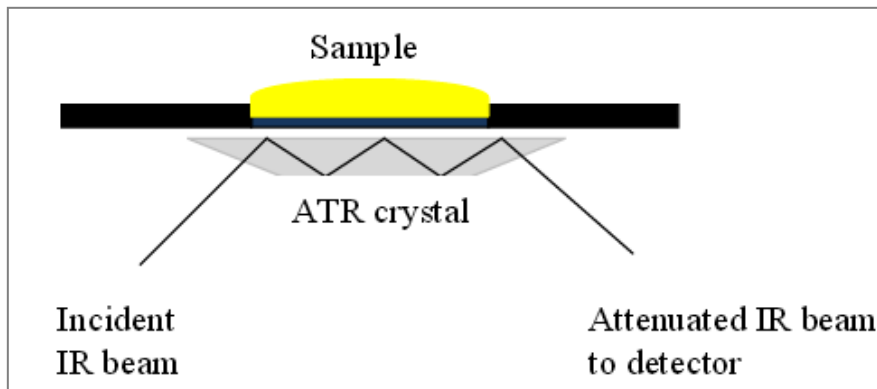
**Εικόνα 9:** Αναπαράσταση λήψης φάσματος με φασματοσκοπία FTIR

### 5.2.2 Τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance spectroscopy, ATR)

Η τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance spectroscopy, ATR) είναι ιδανική για παχιά δείγματα ή δείγματα που απορροφούν έντονα. Το ATR λειτουργεί καλά για τα δείγματα αυτά, επειδή η ένταση των παροδικών κυμάτων εξασθενεί εκθετικά με την απόσταση από την επιφάνεια του κρυστάλλου ATR, καθιστώντας την τεχνική γενικά ευαίσθητη στο πάχος του δείγματος (Βαλάση,

2016). Στη μέθοδο ATR, μια υπέρυθη ακτίνα κατευθύνεται πάνω σε ένα οπτικά πυκνό κρύσταλλο (στοιχείο εσωτερικής ανάκλασης) με υψηλό δείκτη διάθλασης με μία ορισμένη γωνία (Βαλάση, 2016).

Η ακτινοβολία IR ανακλάται ολικά εσωτερικά από την πίσω επιφάνεια, η οποία είναι σε επαφή με το δείγμα. Αυτή η εσωτερική ανάκλαση στη διεπιφάνεια κρυστάλλου – δείγματος δημιουργεί ένα εφήμερο κύμα που εκτείνεται πέρα από την επιφάνεια του κρυστάλλου διεισδύοντας μέσα στο δείγμα που έρχεται σε επαφή με τον κρύσταλλο. Σε περιοχές του υπέρυθρου φάσματος, όπου το δείγμα απορροφά ενέργεια, το παροδικό κύμα θα είναι εξασθενημένο. Η εξασθενημένη δέσμη από κάθε παροδικό κύμα επιστρέφει στον κρύσταλλο, εξέρχεται από το αντίθετο άκρο του κρυστάλλου και διοχετεύεται στον ανιχνευτή στο φασματοόμετρο IR (Βαλάση, 2016). Την πορεία της υπέρυθρης ακτινοβολίας κατά τη μέθοδο ATR δείχνει η Εικ 4. Οι ATR συσκευές μετρούν τη συνολική ανακλώμενη ενέργεια από την επιφάνεια του δείγματος σε επαφή με τον κρύσταλλο μετάδοσης υπερύθρων (Βαλάση, 2016). Χρησιμοποιείται ATR πολλαπλής αναπήδησης (multi-bounce). Το σύστημα στη συνέχεια, δημιουργεί ένα υπέρυθρο φάσμα.



**Εικόνα 10:** Πορεία υπέρυθρης ακτίνας στη μέθοδο ATR

### 5.3 Φασματοσκοπία Raman

#### Αρχή λειτουργίας Raman

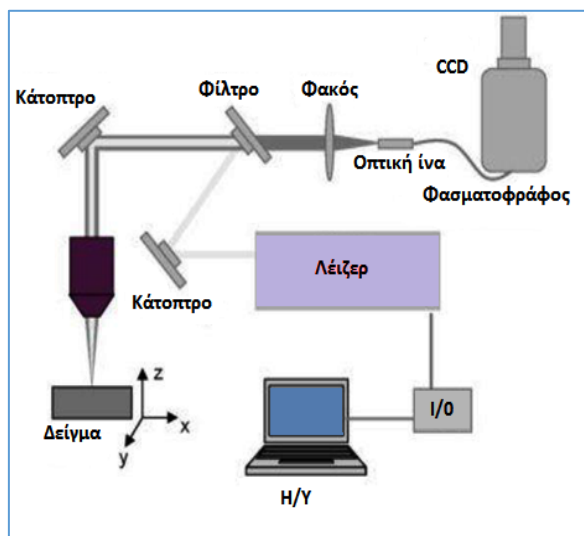
Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στο φαινόμενο της σκέδασης μιας ακτίνας φωτός, όταν πέφτει πάνω σε ένα δείγμα, διεγείροντας τις δονήσεις χαρακτηριστικών ομάδων. Τα φάσματα Raman λαμβάνονται με ακτινοβολία του δείγματος με μια ισχυρή πηγή

λείζερ ορατής ή εγγύς υπερύθρου μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης το φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας λαμβάνεται υπό κάποια γωνία (συνήθως  $90^\circ$ ) με ένα κατάλληλο φασματοφωτόμετρο. Οι εντάσεις των γραμμών Raman αντιστοιχούν περίπου στο 0,001% της έντασης της πηγής. Κατά συνέπεια η ανίχνευση και η μέτρησή τους είναι κάπως πιο δύσκολες σε σχέση με τα φάσματα υπερύθρου. Οι διαφορές μεταξύ ενός φάσματος Raman και ενός φάσματος υπερύθρου δε μας εκπλήσσουν εάν λάβουμε υπ' όψιν ότι, παρόλο που εξαρτώνται από τους ίδιους τρόπους δόνησης, προέρχονται από διαδικασίες με διαφορετικό μηχανισμό. Η απορρόφηση υπερύθρου απαιτεί, οι τρόποι δόνησης ενός μορίου να προκαλούν μεταβολή στη διπολική ροπή ή στην κατανομή φορτίου. Μόνο τότε μπορεί η ακτινοβολία της ίδιας συχνότητας να αλληλεπιδράσει με το μόριο και να το προωθήσει σε μια διεγερμένη δονητική κατάσταση. Αντίθετα, η σκέδαση περιλαμβάνει μια στιγμιαία παραμόρφωση της κατανομής ηλεκτρονίων γύρω από ένα δεσμό του μορίου, που ακολουθείται από επανεκπομπή της ακτινοβολίας καθώς ο δεσμός επιστρέφει στην κανονική του κατάσταση. Εξαιτίας αυτής της θεμελιώδους διαφοράς στο μηχανισμό, η ενεργότητα Raman ενός δεδομένου τρόπου δόνησης μπορεί να διαφέρει σημαντικά από την ενεργότητα στο υπέρυθρο. Δονήσεις που έχουν μια συμμετρική αλλαγή πόλωσης δεν εμφανίζονται στο Raman. Δηλαδή, δονήσεις κάμψης δεν είναι ισχυρές στο Raman και συμμετρικά τμήματα τείνουν να είναι ισχυρά στο Raman. Για τα μόρια με ένα κέντρο συμμετρίας, οι δονήσεις που επιτρέπονται στο Raman απαγορεύονται στο υπέρυθρο και το αντίστροφο. Επιπλέον, η φασματοσκοπία Raman δίνει πληροφορίες για το σκελετό του μορίου (δομικές πληροφορίες), ενώ η φασματοσκοπία IR για τις χαρακτηριστικές ομάδες. Η ένταση ή η ισχύς μιας κανονικής κορυφής Raman εξαρτάται κατά πολύπλοκο τρόπο από την πολωσιμότητα του μορίου, την ένταση της πηγής, τη συγκέντρωση της δραστικής ομάδας, καθώς και από άλλους παράγοντες (Βαλάση, 2016).

#### Οργανολογία Raman:

Το διάγραμμα ενός τυπικού φασματομέτρου Raman φαίνεται στην Εικ 11. Τα μέρη που αποτελείται ένα φασματομέτρο Raman είναι τα εξής: Λείζερ συνεχούς λειτουργίας, οπτικά στοιχεία για την καθοδήγηση (κάτοπτρα) και εστίαση της δέσμης (φακούς εστίασης), οπτική ίνα για την συλλογή και μεταφορά της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στην είσοδο του φασματογράφου, απεικονιστικό φασματογράφο, ανιχνευτή CCD για

την καταγραφή του σήματος εκπομπής και ηλεκτρονικό υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο του πειράματος και την απεικόνιση των φασμάτων.



**Εικόνα 11:** Διαγραμματική διαμόρφωση ενός τυπικού φασματοφωτόμετρου Raman

### Εφαρμογές Raman

Οι φασματοσκοπικές τεχνικές υπέρυθρης ακτινοβολίας και Raman μπορούν να συνδυαστούν για να παρέχουν συμπληρωματικές πληροφορίες για την καλύτερη ανίχνευση του αναλύτη-στόχου. Τα φάσματα Raman παρουσιάζουν λιγότερες κορυφές σε σχέση με τα φάσματα υπέρυθρου. Συνεπώς, η αλληλεπικάλυψη κορυφών στα μίγματα είναι λιγότερο πιθανή και οι ποσοτικές μετρήσεις είναι απλούστερες. Επιπλέον, οι μονάδες τοποθέτησης δείγματος για μετρήσεις Raman δεν προσβάλλονται από την υγρασία και μικρές ποσότητες ύδατος στο δείγμα δεν παρεμποδίζουν. Επίσης, επειδή οι δέσμες των λέιζερ μπορούν να εστιασθούν με ακρίβεια, είναι δυνατό να γίνουν ποσοτικές μετρήσεις σε πολύ μικρά δείγματα.

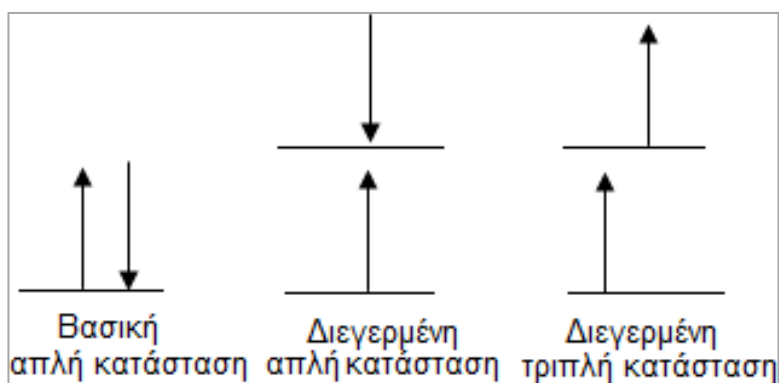
### **5.4 Φασματοσκοπία Φθορισμού**

Ο φθορισμός, αλλά και οι συγγενείς τεχνικές με τον φθορισμό, ο φωσφορισμός και η χημειοφωταύγεια, είναι τεχνικές κατά τις οποίες τα μόρια του αναλύτη διεγείρονται. Τα διεγερμένα χημικά είδη δίνουν φάσματα εκπομπής που παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για ποιοτική και ποσοτική ανάλυση. Συνολικά και οι τρεις τεχνικές είναι γνωστές ως τεχνικές φωταύγειας.

Ο φθορισμός εμφανίζεται τόσο σε απλά όσο και σε σύνθετα χημικά συστήματα αερίων, υγρών και στερεών. Ο τύπος του φθορισμού κατά τον οποίο η ακτινοβολία απορροφάται και επανεκπέμπεται χωρίς μεταβολή της συχνότητας, είναι γνωστός ως ακτινοβολία συντονισμού ή φθορισμός συντονισμού. Πολλά σωματίδια εμφανίζουν φθορισμό συντονισμού. Ωστόσο, πολύ πιο συχνά εμφανίζονται ζώνες μοριακού φθορισμού σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από αυτά της γραμμής συντονισμού. Η μετατόπιση προς μεγαλύτερα μήκη κύματος είναι γνωστή ως μετατόπιση Stokes.

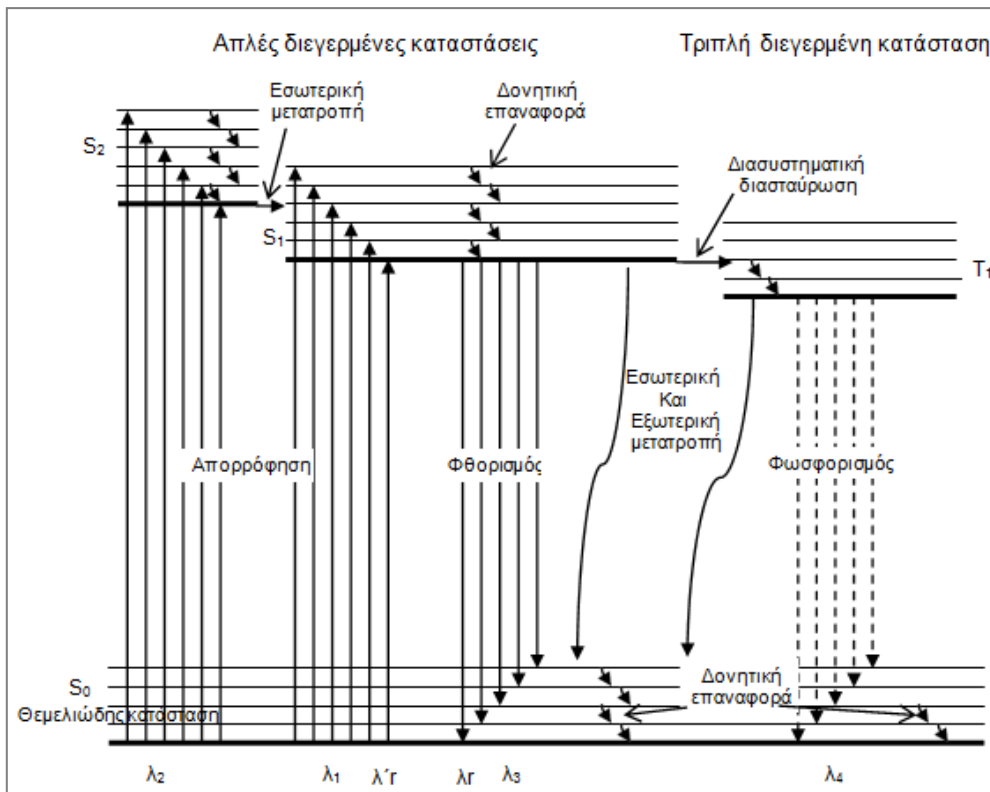
Κρίνεται απαραίτητο, για την κατανόηση του φαινομένου του φθορισμού, να γίνει μια σύντομη ανασκόπηση των όρων απλή/τριπλή κατάσταση. Έτσι, μια μοριακή ηλεκτρονιακή κατάσταση στην οποία όλα τα spin είναι συζευγμένα, καλείται απλή κατάσταση και όταν το μόριο εκτεθεί σε ένα μαγνητικό πεδίο δεν παρατηρείται σχάση των ηλεκτρονιακών ενεργειακών επιπέδων. Αντίθετα, η βασική κατάσταση μιας ελεύθερης ρίζας είναι μια διπλή κατάσταση, διότι το μονό ηλεκτρόνιο μπορεί να αποκτήσει δύο προσανατολισμούς σε μαγνητικό πεδίο, το οποίο διαχωρίζει το σύστημα σε δύο ελαφρά διαφορετικές ενεργειακές καταστάσεις.

Όταν ένα από τα συζευγμένα ηλεκτρόνια ενός μορίου διεγείρεται σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα, σχηματίζεται μια απλή ή μια τριπλή κατάσταση. Στη διεγερμένη απλή κατάσταση το ενεργειακά ανυψούμενο ηλεκτρόνιο εξακολουθεί να αποτελεί ζεύγος με το ηλεκτρόνιο της βασικής κατάστασης ως προς τα spin τους. Στην τριπλή κατάσταση, τα spin των δύο ηλεκτρονίων αποσυζεύγνυνται και γίνονται παράλληλα. Οι καταστάσεις αυτές παριστάνονται όπως δείχνεται στην Εικ 12, όπου τα τόξα δείχνουν την κατεύθυνση της στροφορμής. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι η τριπλή διεγερμένη κατάσταση είναι ενεργειακά χαμηλότερη από την αντίστοιχη απλή διεγερμένη.



**Εικόνα 12:** Ηλεκτρονιακές καταστάσεις

Στην Εικ 13 παρουσιάζεται τμήμα του ενεργειακού διαγράμματος ενός τυπικού φωτοφωταυγάζοντος μορίου. Η κατώτατη παχιά οριζόντια γραμμή αντιστοιχεί στη βασική ενεργειακή κατάσταση του μορίου, που συνήθως συμβολίζεται ως  $S_0$ . Στη θερμοκρασία δωματίου η κατάσταση αυτή εκπροσωπεί τις ενέργειες όλες σχεδόν των μορίων σε ένα διάλυμα.



**Εικόνα 13:** Μερικό ενεργειακό διάγραμμα ενός φωτοφωταυγάζοντος συστήματος

Όπως συμβαίνει συνήθως, η τιμή της ενέργειας της πρώτης διεγερμένης τριπλής είναι μικρότερη από αυτή της αντίστοιχης απλής κατάστασης. Από τις λεπτές οριζόντιες γραμμές φαίνεται ότι σε κάθε μια από τις τέσσερις ηλεκτρονιακές καταστάσεις αντιστοιχεί μεγάλος αριθμός δονητικών ενεργειακών επιπέδων.

Όπως φαίνεται στην Εικ 13 η διέγερση του μορίου αυτού είναι δυνατό να επιτευχθεί με απορρόφηση ακτινοβολίας δυο περιοχών μήκους κύματος, μιας επικεντρωμένης γύρω από το μήκος κύματος  $\lambda_1$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) και μιας δεύτερης γύρω από το μικρότερο μήκος κύματος  $\lambda_2$  ( $S_0 \rightarrow S_2$ ). Η διαδικασία διέγερσης προκαλεί τη μετάβαση του μορίου σε



οποιαδήποτε από τις διάφορες διεγερμένες δονητικές καταστάσεις. Η απευθείας διέγερση του μορίου στην τριπλή κατάσταση δεν παρουσιάζεται στο διάγραμμα, διότι η μετάπτωση αυτή περιλαμβάνει μια αλλαγή πολλαπλότητας, φαινόμενο το οποίο έχει πολύ μικρή πιθανότητα εμφάνισης (απαγορευμένη μετάπτωση). Ο ρυθμός με τον οποίο ένα φωτόνιο απορροφάται είναι πολύ ταχύς και ο μηχανισμός απαιτεί χρόνο της τάξεως του  $10^{-14}$  έως  $10^{-15}$ s, ενώ η εκπομπή φθορισμού συμβαίνει με σημαντικά βραδύτερο ρυθμό. Για συστήματα με ασθενή απορροφητικότητα, όπου η πιθανότητα μετάπτωσης είναι μικρότερη, οι χρόνοι ζωής φτάνουν τα  $10^{-6}$  έως  $10^{-5}$ s. Ο μέσος ρυθμός μετάπτωσης από τριπλή σε απλή κατάσταση είναι μικρότερος από αυτόν της μετάπτωσης από απλή σε απλή. Έτσι ο φωσφορισμός εκπέμπεται σε χρόνους μετά τη διέγερση  $10^{-4}$  έως 10 s ή και μεγαλύτερους.

#### 5.4.1 Μηχανισμοί αποδιέγερσης

Η αποδιέγερση ενός διεγερμένου μορίου προς τη βασική του κατάσταση είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί με συνδυασμό διαφόρων μηχανισμών. Όπως φαίνεται με τα ευθύγραμμα κάθετα τόξα της Εικ 13, δύο από αυτούς τους μηχανισμούς, ο φθορισμός και ο φωσφορισμός πραγματοποιούνται με εκπομπή φωτονίου. Τα άλλα στάδια αποδιέγερσης (κυματιστά τόξα) αποτελούν μηχανισμούς χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας. Η προτιμώμενη πορεία προς τη βασική κατάσταση είναι αυτή που ελαχιστοποιεί το χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης. Έτσι, αφού η αποδιέγερση με εκπομπή φθορισμού είναι ταχύτερη σε σχέση με το μη ακτινοβόλο μηχανισμό, θα παρατηρηθεί εκπομπή ακτινοβολίας φθορισμού. Αντίθετα, αν η μη ακτινοβόλος διαδρομή ευνοείται περισσότερο, δε θα εμφανιστεί καθόλου φθορισμός ή θα εμφανιστεί με πολύ μικρή ένταση. Η φωτοφωταύγεια εμφανίζεται σε σχετικά μικρό αριθμό συστημάτων τα οποία εμπεριέχουν δομικά και περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά που επιβραδύνουν τους ρυθμούς μη ακτινοβόλου αποδιέγερσης σε τέτοιο βαθμό που η αντίδραση να ανταγωνίζεται από κινητική άποψη. Τα δεδομένα ως προς τους μηχανισμούς εκπομπής είναι επαρκή και επιτρέπουν μια ποσοτική εκτίμηση των ρυθμών εμφάνισής τους. Η ερμηνεία της φωτοφωταύγειας απαιτεί συνεξέταση όλων των δυνατών διαδρομών αποδιέγερσης.

**Δονητική επαναφορά:** Όπως φαίνεται στην Εικ 13, ένα μόριο είναι δυνατό κατά την ηλεκτρονιακή διέγερση να ανυψωθεί σε οποιοδήποτε από τα δονητικά επίπεδα. Φυσικά, σε ένα διάλυμα η περίσσεια της δονητικής ενέργειας χάνεται αμέσως λόγω των

κρούσεων μεταξύ των μορίων του διεγερμένου σωματιδίου και του διαλύτη. Αυτός ο μηχανισμός επαναφοράς είναι τόσο αποτελεσματικός, ώστε ο μέσος χρόνος ζωής ενός δονητικά διεγερμένου μορίου είναι 10-12s ή μικρότερος και είναι σημαντικά μικρότερος από το μέσο χρόνο ζωής μιας ηλεκτρονικά διεγερμένης κατάστασης. Για το λόγο αυτό, η εμφάνιση φθορισμού σε διάλυμα περιλαμβάνει πάντα μετάπτωση από το κατώτατο δονητικό επίπεδο σε μια διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση. Ωστόσο, πάντα παράγονται φάσματα με πολλές πυκνά χωροθετημένες γραμμές διότι το ηλεκτρόνιο είναι δυνατό να επιστρέψει σε οποιοδήποτε δονητικό επίπεδο της βασικής κατάστασης από όπου μεταπίπτει ταχύτατα στο χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης με περαιτέρω δονητική αποδιέγερση. Έτσι, οι ζώνες φθορισμού μιας συγκεκριμένης ηλεκτρονικής μετάπτωσης εμφανίζονται μετατοπισμένες προς χαμηλότερες συχνότητες ή μεγαλύτερα μήκη κύματος ως προς την αντίστοιχη ζώνη απορρόφησης (μετατόπιση Stokes). Στην Εικ 13, το μήκος κύματος  $\lambda_r$  της απορροφούμενης ακτινοβολίας που παράγει κορυφή συντονισμού συμβολίζεται με  $\lambda_r$ .

**Εσωτερική μετατροπή:** Ο όρος εσωτερική μετατροπή περιγράφει ενδομοριακούς μηχανισμούς με τους οποίους ένα μόριο καταλήγει σε ενεργειακά χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας. Οι μηχανισμοί αυτοί δεν είναι καθορισμένοι ούτε επαρκώς κατανοητοί, αλλά είναι προφανές ότι χαρακτηρίζονται από μεγάλη απόδοση, αφού είναι σχετικά μικρός ο αριθμός των ενώσεων που φθορίζουν.

**Εξωτερική μετατροπή:** Η αποδιέγερση μιας διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης μπορεί να περιλαμβάνει αλληλεπίδραση και μεταφορά ενέργειας μεταξύ διεγερμένου μορίου και μορίων του διαλύτη ή άλλου συστατικού του διαλύματος. Οι μηχανισμοί αυτοί ονομάζονται συλλογικά εξωτερική μετατροπή ή κρουστική απόσβεση.

**Διασυστηματική διασταύρωση:** Η διασυστηματική διασταύρωση είναι ένας μηχανισμός κατά τον οποίο το spin ενός διεγερμένου ηλεκτρονίου αναστρέφεται με αποτέλεσμα την αλλαγή της πολλαπλότητας του μορίου. Η πιθανότητα αυτής της μετάπτωσης αυξάνει όταν τα δονητικά επίπεδα των δύο καταστάσεων επικαλύπτονται. Η διασυστηματική διασταύρωση είναι συνηθέστερη σε μόρια με βαρέα άτομα όπως βρώμιο και ιώδιο.

**Φωσφορισμός:** Η αποδιέγερση διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων μπορεί επιπλέον να οδηγήσει σε φωσφορισμό. Μετά τη διασυστηματική διασταύρωση σε μια τριπλή κατάσταση είναι δυνατό να ακολουθήσει αποδιέγερση με εσωτερική ή εξωτερική μετατροπή ή με φωσφορισμό. Μια τριπλή → απλή μετάπτωση είναι πολύ λιγότερο πιθανή από ότι μια απλή → απλή μετατροπή. Έτσι, όπως προαναφέρθηκε, ο μέσος χρόνος ζωής της διεγερμένης τριπλής κατάστασης ως προς την εκπομπή βρίσκεται στην περιοχή τιμών  $10^{-4}$  -10s ή και μεγαλύτερων. Άρα μετά από μια τέτοια μετάπτωση είναι δυνατή η συνέχιση εκπομπής για κάποιο χρόνο μετά τη διακοπή της ακτινοβολία διέγερσης. Οι εσωτερικές και εξωτερικές μετατροπές ανταγωνίζονται αποτελεσματικά το φωσφορισμό, ώστε αυτό το είδος εκπομπής να παρατηρείται μόνο σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε ιζώδη διαλύματα ή σε μόρια που έχουν προσροφηθεί σε επιφάνειες στερεών.

#### 5.4.2 Φάσματα διέγερσης και εκπομπής

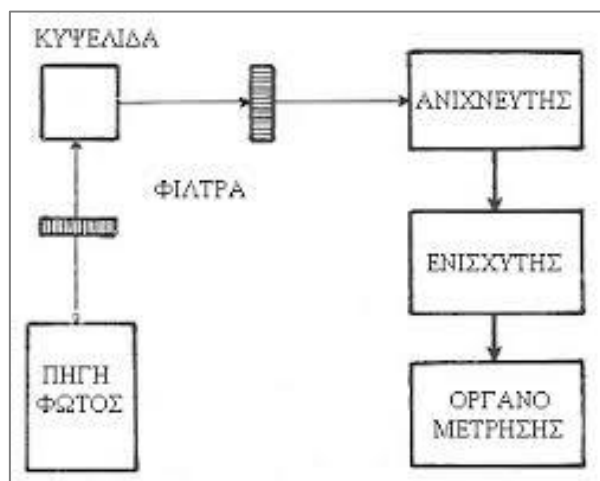
Το φάσμα φθορισμού ή εκπομπής λαμβάνονται με διέγερση σε καθορισμένο μήκος κύματος και καταγραφή της έντασης φθορισμού ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Αντίθετα, το φάσμα διέγερσης λαμβάνεται με καταγραφή της έντασης ακτινοβολίας φθορισμού σε καθορισμένο μήκος κύματος (συνήθως στο σημείο που παρατηρείται μέγιστη ένταση φθορισμού) συναρτήσει του μήκους κύματος της ακτινοβολίας διέγερσης.

#### Οργανολογία Φασματοφθορισμομέτρου

Οι βασικές μονάδες των οργάνων, τα οποία χρησιμοποιούνται για την μέτρηση της εντάσεως της ακτινοβολίας φθορισμού διακρίνονται σε δυο τύπους, τα φθορισμόμετρα και τα φασματοφθορισμόμετρα, ανάλογα με το αν τα οπτικά τους συστήματα αποτελούνται από φίλτρα ή μονοχρωμάτορες. Στην Εικ 14 παρέχεται σχηματικό διάγραμμα ενός φθορισμομέτρου.

Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή φωτός διέρχεται από ένα πρωτογενές φίλτρο (φίλτρο διεγέρσεως), το οποίο επιτρέπει τη διόδο μόνο εκείνου του τμήματος της δέσμης φωτός, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί για τη διέγερση των μορίων (το 95-98% της ακτινοβολίας διεγέρσεως, διέρχεται από την κυψελίδα του δείγματος, χωρίς να απορροφηθεί από αυτό). Η ακτινοβολία φθορισμού του δείγματος εκπέμπεται από το δείγμα προς όλες τις κατευθύνσεις, συνήθως όμως μετριέται υπό γωνία  $90^\circ$  ως προς την

διεγείρουσα ακτινοβολία. Στη συνέχεια διέρχεται από ένα δευτερογενές φίλτρο (φίλτρο φθορισμού), το οποίο επιτρέπει τη διόδο μικρού τμήματός της και προσπίπτει στον ανιχνευτή-φωτοπολλαπλασιαστή (photomultiplier tube, PMT). Το σήμα εξόδου του ανιχνευτή ενισχύεται και παρουσιάζεται σε ένα όργανο μετρήσεως (αναλογικό ή ψηφιακό μετρητή, καταγραφέα ή παλμογράφο).



**Εικόνα 14:** Οργανολογια φθορισμόμετρου

Πηγές φωτός: Χρησιμοποιούνται συνήθως λυχνίες α) Τόξου υδραργύρου υψηλής πίεσεως με εντονότερη γραμμή στα 366nm. β) Τόξου υδραργύρου χαμηλής πίεσεως με εντονότερη γραμμή στα 254nm. γ) Τόξου υδραργύρου χαμηλής πίεσεως με επικάλυψη φωσφόρου με φάσμα εκπομπής από 300-400nm και μέγιστο στα 365nm. δ) Τόξου αερίου ξένου με φάσμα εκπομπής από 250-600nm και μέγιστο στα 470nm. ε) Lasers.

Επιλογείς μήκους κύματος: χρησιμοποιούνται φίλτρα υάλου στα φθορισμόμετρα και φράγματα στα φασματοφθορισμόμετρα. Κατά τη λήψη φάσματος διεγέρσεως πρέπει το εύρος των σχισμών του μονοχρωμάτορα διεγέρσεως να είναι μικρό (καλή διαχωριστικότητα), του δε μονοχρωμάτορα εκπομπής μεγάλο (υψηλή ευαισθησία).

Ανιχνευτές: Χρησιμοποιούνται συνήθως φωτοπολλαπλασιαστές, λόγω της μικρής εντάσεως της ακτινοβολίας φθορισμού.

Κυψελίδες: Χρησιμοποιούνται ορθογώνιες ή κυλινδρικές από ύαλο ή χαλαζία. Ο θάλαμος είναι επιμελώς μαυρισμένος εσωτερικά ώστε να απορροφά οποιαδήποτε άλλη ακτινοβολία.

## Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6<sup>ο</sup>: ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΜΕΛΕΤΗΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη ποιοτικών χαρακτηριστικών φιστικελαίου προερχόμενου από κελυφωτά φιστίκια (*Pistacia vera*). Για την εκπλήρωση του σκοπού αυτού προσδιορίστηκε η ελεύθερη οξύτητα φιστικελαίων και εκτιμήθηκε η αντιοξειδωτική τους ικανότητα με τις δοκιμές ABTS και DPPH. Επιπλέον ακολούθησε φασματοσκοπική μελέτη με UV-Vis προκειμένου να προσδιοριστούν οι δείκτες κ των δειγμάτων αλλά και φασματοσκοπικές τεχνικές (FTIR, RAMAN, φθορισμό) με σκοπό τον γρήγορο προσδιορισμό βασικών συστατικών των φιστικελαίων.

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7<sup>ο</sup>: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

#### 7.1 Δειγματοληψία - Προετοιμασία δειγμάτων

Αρχικά, συλλέχθηκαν δείγματα κελυφωτών φιστικιών ποικιλίας Αιγίνης από διάφορες περιοχές της Ελλάδας, αποθηκεύτηκαν στην κατάψυξη (-20°C) μέχρι να γίνουν περαιτέρω αναλύσεις.

##### 7.1.1 Κωδικοποίηση δειγμάτων

Πίνακας 7 :Ονομασίες και περιοχές προέλευσης δειγμάτων.

No	Κωδικός δείγματος	Περιοχή
1	AKRAIFNO-2019	Βοιωτία
2	EVOIA-1-2019	Εύβοια
3	MODI-FTHIOT-HLIOS-2019	Φθιώτιδα
4	MEND-FTHIOT-2019	Φθιώτιδα
5	LAD-FTHIOT-2019	Φθιώτιδα
6	MWL-LAM-1-2019	Φθιώτιδα
7	MWL-LAM-2-2019	Φθιώτιδα
8	MEG-HLIOS-2019	Μέγαρα
9	MEG-KSHRANT-2019	Μέγαρα

10	AULWNAS-2019	Αυλώνας
11	VWV-HLIOS-2019	Αίγινα
12	LEFK-HLIOS-2019	Αίγινα
13	PERIV-HLIOS-2019	Αίγινα
14	SOUV-HLIOS-2019	Αίγινα
15	MYLOI-HLIOS-2019	Αίγινα
16	FAROS-HLIOS-2019	Αίγινα
17	MAKRH-FTHIOT-2-AIGINA-2019	Αίγινα

## 7.2 Άλεση

Αρχικά, τα φιστίκια αποκελυφώθηκαν και οι ψίχες τους αλέσθηκαν χονδροειδώς με τη βοήθεια πολυκόφτη έως τη μετατροπή αυτών σε σκόνη, η οποία χρησιμοποιήθηκε καθ' όλη την πειραματική διαδικασία. Η σκόνη των φιστικιών αποθηκεύτηκε στους 20°C σε πλαστικές σακούλες (Εικ 15).



**Εικόνα 15:** Πολυκόφτης, και δείγμα μετά την κονιοροποίηση.

Κατά τη διαδικασία της ομογενοποίησης, έγινε κοκκομετρία των δειγμάτων με μέγεθος κόκκων σκόνης φιστικιού 800-500μm. Κατά τη διαδικασία της κοκκομετρίας χρειάστηκαν κόσκινο μεγέθους 500μm (Εικ 16, Α), κόσκινο μεγέθους 800μm (Εικ 16, Β), ψύκτρα καθαρισμού των κόσκινων (Εικ 17), ζυγαριά με δύο δεκαδικά ψηφία (Εικ 18), σακουλάκια αποθήκευσης με ερμητικό κλείσιμο. Μετά την κοκκομετρία τα δείγματα φυλάχθηκαν σε κατάψυξη έως ότου αναλυθούν.



**Εικόνα 16:** Κόσκινα μεγέθους 500μm και 800μm



**Εικόνα 17:** Ψόκτρα



**Εικόνα 18:** Ζυγός



**Εικόνα 19:** Κοκκομετρία δείγματος που προηγουμένως έχει αλεσθεί χονδροειδώς

### 7.3 Παραλαβή φιστικέλαιου με την τεχνική Soxhlet

Η παραλαβή ελαίου από τα αποξηραμένα σπέρματα των κελυφωτών φιστικιών όλων των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με ημισυνεχή εκχύλιση με χρήση οργανικού διαλύτη σε συσκευή Soxhlet (Εικ 20), σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο AOAC 948.22. Σύμφωνα με την παραπάνω μέθοδο, μια ποσότητα του προς εκχύλιση ξηρού στερεού τοποθετήθηκε σε προζυγισμένο ειδικό πορώδη χάρτινο υποδοχέα, την καρτούσα (Εικ 21) και λαμβάνεται μέτρηση από το απόβαρο (κενή καρτούσα) και το μικτό βάρος (καρτούσα και δείγμα) σε ζυγό. Στη συνέχεια, η καρτούσα με το δείγμα τοποθετείται στον εκχυλιστήρα της συσκευής Soxhlet, ο οποίος προσαρμόζεται σε προζυγισμένη γυάλινη φιάλη, η οποία περιέχει 300-400mL διαλύτη εκχύλισης (πετρελαϊκός αιθέρας). Το δείγμα εκχυλίζεται για 6h. Μετά την παραλαβή του λίπους, ο διαλύτης εκχύλισης απομακρύνθηκε σε περιστρεφόμενο εξατμιστήρα κενού συνδεδεμένου με υδατόλουτρο στους 40°C.



**Εικόνα 20:** Συσκευή Soxhlet που χρησιμοποιήθηκε



**Εικόνα 21:** Καρτούσες

Η απόδοση σε έλαιο πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τους Otemuyiwa *et al.*, (2013):  
α) με απευθείας ζύγιση του ελαίου μετά την εξάτμιση σε ζυγό (Εξίσωση 1) και β) με ζύγιση των απολιπασμένων δειγμάτων (η καρτούσα μετά το τέλος της εκχύλισης) σε ζυγό ακριβείας (Εξίσωση 2). Πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις για κάθε δείγμα ξεχωριστά. Υπολογίστηκε η % w/w και υπολογίστηκε ο μέσος όρος των τριών επαναλήψεων. Τελικά υπολογίστηκε ο μέσος όρος των α και β.



$$\alpha) \text{ Έλαιο (\% w/w)} = \frac{m_1 - m_0}{m_2} \times 100 \quad , \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

Όπου :

$m_0$  = Η μάζα φιάλης σε g μαζί με το καπάκι.

$m_1$  = Η μάζα της φιάλης και του δείγματος μετά την εκχύλιση σε g.

$m_2$  = η μάζα του αρχικού δείγματος σε g.

$$\beta) \text{ Έλαιο (\% w/w)} = \frac{G_0 - G_1}{G_2} \times 100 \quad , \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

Όπου:

$G_0$  = Η μάζα της καρτούσας με το δείγμα πριν την εκχύλιση σε g.

$G_1$  = Η μάζα της καρτούσας με το απολιπασμένο δείγμα μετά την εκχύλιση σε g.

$G_2$  = Η μάζα του αρχικού δείγματος σε g.



**Εικόνα 22:** Δείγμα πριν(αριστερά) και μετά ( δεξιά) την εκχύλιση του λίπους

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8<sup>ο</sup>: ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΦΙΣΤΙΚΕΛΑΙΟΥ**

### **8.1 Προσδιορισμός της ελεύθερης οξύτητας και των ελεύθερων λιπαρών οξέων**

Ο προσδιορισμός της ελεύθερης οξύτητας και των ελεύθερων λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τους Otemuyiwa *et al.*, (2013) κάνοντας κάποιες τροποποιήσεις:

Αρχικά, ζυγίστηκαν 0,7-0,9g KHP (όξινο φθαλικό κάλιο) και τοποθετήθηκαν σε φούρνο για 2h στους 110°C. Ύστερα, τοποθετήθηκαν σε ξηραντήριο για 30min. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκαν σε κωνική φιάλη των 250mL και προστέθηκαν σε αυτή 100mL απιονισμένου νερού και τέσσερις σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης. Τέλος, τιτλοδοτήθηκαν με NaOH 0,1M μέχρι να αλλάξει το χρώμα (εμφάνιση ροζ χρώματος).

Στη συνέχεια 1g φιστικελαίου διαλύθηκαν σε 5mL αιθανόλης, προστέθηκαν στο διάλυμα έξι σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης και το διάλυμα τιτλοδοτήθηκε με το διάλυμα NaOH 0,1M, μέχρι να εξαφανιστεί το ροζ χρώμα. Η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές για κάθε δείγμα. Η ελεύθερη οξύτητα εκφράστηκε σε mg ελαϊκού οξέος/g φιστικελαίου. Η τιμή οξέος και το ποσοστό λιπαρών οξέων υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις Εξισώσεις (3) και (4):

$$\text{Ελεύθερη Οξύτητα} = \frac{56 * \text{συγκέντρωση NaOH} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) * \text{όγκος τιτλοδοτή ελαίου(mL)}}{\text{μάζα δείγματος ελαίου(g)}} \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

$$\% \text{ Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα} = 0,503 * \text{τιμή ελεύθερης οξύτητας} \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

## 8.2 Εκτίμηση αντιοξειδωτικής δράσης

### 8.2.1 Δοκιμή ABTS

Η αρχή της δοκιμής ABTS βασίζεται στην οξειδωσή του ( $\text{ABTS}^{2-}$ ) προς ριζικό κατιόν ( $\text{ABTS}^+$ ) με υπερθειικά ιόντα ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) (βαθύ κυανοπράσινο χρώμα) που απορροφά ισχυρά στα 734 nm, και στον ακόλουθο αποχρωματισμό του  $\text{ABTS}^+$ , όταν ανάγεται από τις αντιοξειδωτικές ουσίες.

#### 8.2.1.1. Παρασκευή διαλυμάτων

- *Παρασκευή διαλύματος εργασίας  $\text{ABTS}^+$ :*

Ζυγίστηκαν 96mg ABTS σε ογκομετρική φιάλη των 25mL, διαλύθηκαν σε λίγο απιονισμένο νερό και το διάλυμα αραιώθηκε μέχρι την χαραγή με απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια, ζυγίστηκαν 37,9mg υπερθειικού καλίου ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) σε ειδικό φιαλίδιο και προστέθηκε σε αυτό 1mL απιονισμένου νερού. Τέλος, προστέθηκαν 440μL διαλύματος

K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> στο διάλυμα του ABTS. Το διάλυμα που δημιουργήθηκε αποθηκεύτηκε στο σκοτάδι στους 25°C για 18h, ώστε να προκύψει βαθύ κυανοπράσινο διάλυμα.

- Παρασκευή αραιωμένου διαλύματος ABTS<sup>+</sup>:

Σε ποτήρι ζέσης προστέθηκαν 9,00mL αιθανόλης (EtOH) και 115μL διαλύματος φύλαξης του ABTS<sup>+</sup>. Ακολουθεί καλή ανάδευση και μέτρηση της απορρόφησης στα 734nm η οποία θα πρέπει να βρίσκεται σε τιμή κοντά στο 0,700nm ( $A=0,7 \pm 0,005$ ).

### 8.2.1.2. Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων

Παρασκευάστηκαν διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων (0,1–0,8mM) Trolox (ανάλογο της Βιταμίνης E με ικανότητα δέσμευσης της ελεύθερης ρίζας ABTS).

### 8.2.1.3. Πειραματική Πορεία:

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε ένα ειδικό φιαλίδιο (vial) για να παρασκευαστεί το διάλυμα αναφοράς που περιείχε 100μL EtOH και 2mL αραιωμένου διαλύματος ABTS. Σε vials μεταφέρθηκαν 100μL κάθε δείγματος (ή προτύπου) και προστέθηκαν 4mL αραιωμένου διαλύματος ABTS στο κάθε δείγμα. Ακολούθησε καλή ανάδευση σε vortex. Μετά από περίοδο επώασης 6s σε σκοτεινό περιβάλλον και θερμοκρασία 25°C, μετρήθηκε η απορρόφηση στα 734nm με χρήση φασματόμετρου JascoV-550 τόσο των προτύπων όσο και των δειγμάτων. Με χρήση των προτύπων διαλυμάτων κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς και η συνολική συγκέντρωση των αντιοξειδωτικών ουσιών προσδιορίστηκε με χρήση της καμπύλης αναφοράς και εκφράστηκε σε ισοδύναμα Trolox.

Ακολούθως προσδιορίστηκε το ποσοστό της παρεμπόδισης (I%) σύμφωνα με την Εξίσωση 5:

$$I \% = \frac{A_0 - A}{A_0} * 100 \quad (\text{Εξίσωση 5})$$

όπου: I % = η % παρεμπόδιση της ελεύθερης ρίζας,

A<sub>0</sub> = η απορρόφηση του τυφλού,

A = η απορρόφηση του δείγματος

Οι προσδιορισμοί έγιναν εις τριπλούν και υπολογίστηκε ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση.

## 8.2.2 Δοκιμή DPPH

Η αρχή της δοκιμής DPPH βασίζεται στην αναγωγή της ρίζας του DPPH (DPPH) από αντιοξειδωτικές ουσίες με αποτέλεσμα την εξασθένιση του αρχικού πορφυρού χρώματος (απορρόφηση στα 515nm).

.

### 8.2.2.1. Παρασκευή διαλυμάτων

- *Διάλυμα εργασίας DPPH :*

Ζυγίστηκαν 3,2mg DPPH, της εταιρίας Sigma, και διαλύθηκαν σε 100mL οξικού αιθυλεστέρα (AcOEt). Το διάλυμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 100mL και συμπληρώθηκε ο όγκος με AcOEt έως τα 100mL. Το διάλυμα αποθηκεύτηκε στο σκοτάδι. Το διάλυμα DPPH παρασκευάστηκε την ίδια μέρα που έγινε η ανάλυση.

### 8.2.2.2. Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων

Παρασκευάστηκαν διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων (0,05 – 1,0mM) Trolox σε AcOEt.

### 8.2.2.3. Πειραματική Πορεία

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε ένα φιαλίδιο για να παρασκευαστεί το διάλυμα αναφοράς που περιείχε 100μL AcOEt και 4mL DPPH. Σε ειδικά vials προστέθηκαν 100μL δείγματος και 4mL DPPH. Ακολούθησε καλή ανάδευση σε vortex. Μετά από περίοδο επώασης 30min σε σκοτεινό περιβάλλον και θερμοκρασία 25°C, μετρήθηκε η απορρόφηση στα 515nm με φασματόμετρο JascoV-550.

Με χρήση των προτύπων διαλυμάτων κατασκευάστηκε πρότυπη καμπύλη αναφοράς και η συνολική συγκέντρωση των αντιοξειδωτικών ουσιών προσδιορίστηκε με χρήση της καμπύλης αναφοράς και εκφράστηκε σε ισοδύναμα Trolox.

Ακολούθως προσδιορίστηκε το ποσοστό της παρεμπόδισης (I%) σύμφωνα με την Εξίσωση 5.

Οι προσδιορισμοί έγιναν εις τριπλούν και υπολογίστηκε ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση.

### **8.2.3. Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αντιοξειδωτικού που εξουδετερώνει τη ρίζα (ABTS, DPPH) κατά 50 % (EC<sub>50</sub>).**

Και για τις δύο δοκιμές και για τα δείγματα που παρουσίασαν παρεμποδιστική δράση πάνω από 50 %, υπολογίστηκε το EC<sub>50</sub>. Ο υπολογισμός γίνεται από το διάγραμμα που δείχνει το ποσοστό (%) εξουδετέρωσης της ρίζας σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του εκχυλίσματος.

Για τον υπολογισμό του EC<sub>50</sub> των δειγμάτων της δοκιμής DPPH ακολουθήθηκε η παρακάτω πειραματική πορεία:

Αρχικά, παρασκευάστηκαν για κάθε δείγμα έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις από 100μL έλαιο και 20, 35, 50, 70, 100 και 300μL AcOEt αντίστοιχα. Ακολούθως σε 100μL κάθε αραιωμένου διαλύματος προστέθηκαν 4mL DPPH. Ακολούθησε καλή ανάδευση σε vortex. Μετά από περίοδο επώασης 30min σε σκοτεινό περιβάλλον και θερμοκρασία 25°C, μετρήθηκε η απορρόφηση στα 515nm και προσδιορίστηκε το ποσοστό της παρεμπόδισης (I%) σύμφωνα με την Εξίσωση 5. Έπειτα δημιουργήθηκαν για κάθε δείγμα οι αντίστοιχες καμπύλες οι οποίες είναι της μορφής  $y = ax + \beta$ . Συνεπώς για να βρεθούν οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις που προκαλούν 50% μείωση της ρίζας του DPPH για τα αντίστοιχα έλαια, έγινε αντικατάσταση με  $y=50$  στις αντίστοιχες καμπύλες.

### **8.3 Ανάλυση προσδιορισμού δεικτών k με χρήση της φασματοσκοπίας UV-Vis**

Ο προσδιορισμός των δεικτών k για την ανάλυση ποιότητας του φιστικέλαιου πραγματοποιήθηκε με βάση τη μέθοδο που περιγράφεται από τους Houshia *et al.*, (2014), με κάποιες μικρές τροποποιήσεις. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν φασματοφωτόμετρο UV-Vis της εταιρείας Agilent Technologies, το μοντέλο Cary 60 UV-Vis εφοδιασμένο με το λογισμικό CaryWinUV5.0 (Εικ 23).

Αρχικά, με την βοήθεια πιπέτας Pasteur καθαρίστηκαν οι κυψελίδες με τον διαλύτη εκχύλισης (κυκλοεξάνιο). Έπειτα μηδενίστηκε το όργανο με χρήση μόνον του διαλύτη εκχύλισης (blank). Στη συνέχεια, ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας 0,1g κάθε δείγματος και τοποθετήθηκαν σε ειδικά φιαλίδια, με την βοήθεια πιπέτας Pasteur. Με μηχανική πιπέτα ακριβείας τοποθετήθηκαν στα φιαλίδια με το ζυγισμένο δείγμα από 2mL

κυκλοεξανίου. Τέλος, τοποθετήθηκε το κάθε διάλυμα σε κυψελίδα χαλαζία και στη συνέχεια η κυψελίδα στις ειδικές υποδοχές του οργάνου και μετρήθηκε η απορρόφηση στα 232, 268, 270, 274 nm. Οι τιμές απορρόφησης πρέπει να βρίσκονται μέσα στην περιοχή 0,1-0,8 προκειμένου τα σφάλματα να ελαχιστοποιηθούν ( νόμος του Lambert-Beer). Εάν όχι, οι μετρήσεις πρέπει να επαναληφθούν, χρησιμοποιώντας, κατά περίπτωση, πυκνότερα ή αραιότερα διαλύματα



**Εικόνα 23:** Φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

#### **8.4 Φασματοσκοπική μελέτη του φιστικελαίου με χρήση του FTIR και την τεχνική ATR.**

Τα φάσματα FTIR με την τεχνική ATR ελήφθησαν με φασματοφωτόμετρο υπερύθρου Thermo Nicolet 7600. Το όργανο ήταν συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή με ειδικό λογισμικό OMNIC 7.3 για την επεξεργασία τους. Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική ATR, με έλαια που είχαν προέλθει από εκχύλιση Soxhlet

Αρχικά, ο κρύσταλλος του υποδοχέα ATR καθαρίστηκε με ακετόνη προτού χρησιμοποιηθεί. Η καθαρότητα της πλάκας επαληθεύτηκε καταγράφοντας ένα φάσμα μόνον του κρυστάλλου το οποίο έπρεπε να παρουσιάζει μηδενική απορρόφηση, επειδή δεν περιείχε δείγμα. Ακολούθως 100μL από κάθε έλαιο τοποθετήθηκαν στον κρύσταλλο του ATR (Εικ 25).

Για κάθε δείγμα ελήφθησαν τρία φάσματα και ανά πέντε φάσματα κάθε φορά, λαμβανόταν το υπόβαθρο (background). Οι συνθήκες καταγραφής των φασμάτων ήταν: 100 σαρώσεις, διαχωριστική ικανότητα του οργάνου  $4\text{cm}^{-1}$ , ταχύτητα του κινούμενου κατόπτρου του συμβολόμετρου  $0,3165\text{mm/s}$ .

Στην Εικ 24 φαίνεται το φασματοφωτόμετρο FTIR Thermo Nicolet 7600 που χρησιμοποιήθηκε στις αναλύσεις:



**Εικόνα 24:** Το φασματοφωτόμετρο FTIR Thermo Nicolet 7600 που χρησιμοποιήθηκε για τη φασματοσκοπική μελέτη.



**Εικόνα 25:** Σύστημα ATR (υποδοχέας –κρύσταλλος)

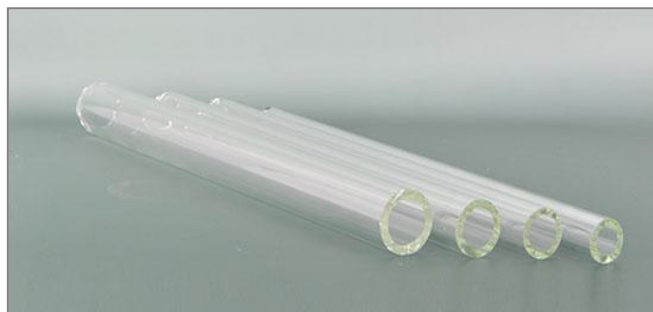
Όλα τα φάσματα FTIR που ελήφθησαν, εξομαλύνθηκαν, έγινε διόρθωση της βασικής γραμμής των φασμάτων και κανονικοποιήθηκε η κλίμακά τους. Οι επεξεργασίες αυτές έγιναν με τη βοήθεια των λειτουργιών «αυτόματης εξομάλυνσης», «αυτόματης διόρθωσης της βασικής γραμμής» και «κανονικοποίησης της κλίμακας» του λογισμικού OMNIC 7.3. Τέλος, υπολογίστηκε ο μέσος όρος των τριών φασμάτων κάθε δείγματος με χρήση του λογισμικού του οργάνου.

## 8.5 Φασματοσκοπική μελέτη του φυστικελαίου με χρήση της φασματοσκοπίας RAMAN.

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο Vis-Raman (πηγή μήκους κύματος τα 768nm) της εταιρείας DeltaNU συνοδευόμενο από το λογισμικό NuSpec (Εικ 26). Σε γυάλινο τριχοειδή σωληνίσκο τύπου τοποθετήθηκε ποσότητα ελαίου (Εικ 27). Τα φάσματα καταγράφηκαν με το πρόγραμμα NuSpec (10 φάσματα σε χρόνο 10s). Στη συνέχεια επεξεργάστηκαν με το λογισμικό OMNIC 7.3. Όλα τα φάσματα που ελήφθησαν, εξομαλύνθηκαν, έγινε διόρθωση της βασικής γραμμής των φασμάτων και κανονικοποιήθηκε η κλίμακά τους. Οι επεξεργασίες αυτές έγιναν με τη βοήθεια των λειτουργιών «αυτόματης εξομάλυνσης», «αυτόματης διόρθωσης της βασικής γραμμής» και «κανονικοποίησης της κλίμακας» του λογισμικού OMNIC 7.3. Τέλος υπολογίστηκε ο μέσος όρος τριών φασμάτων για κάθε δείγμα με χρήση του λογισμικού OMNIC 7.3 .



**Εικόνα 26:** Το φασματοφωτόμετρο Raman που χρησιμοποιήθηκε στη φασματοσκοπική μελέτη



**Εικόνα 27:** Γυάλινος τριχοειδής σωληνίσκος - υποδοχέας δείγματος φυστικέλαιου



## 8.6 Φασματοσκοπική μελέτη του φιστικελαίου με χρήση της φασματοσκοπίας φθορισμού.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το φθορισμόμετρο Fluorescence Spectrometer Fluoro Master (FS-2) της εταιρείας SCINCO (Εικ 28). Το πρόγραμμα ανάλυσης ήταν το Fluoro Master Plus και συγκεκριμένα επιλέχθηκε η λειτουργία Wave Scan. Είναι εξοπλισμένο με πηγή λυχνία Xenon 150W χωρίς όζον, υψηλής απόδοσης μονοχρωμάτορα και φωτοπολλαπλασιαστή υψηλής απόδοσης (R-928, PMT). Η λειτουργία σάρωσης του οργάνου ήταν ρυθμισμένη στην επιλογή εκπομπή. Η τάση του ανιχνευτή ήταν ρυθμισμένη στα 500Volt και ο χρόνος ολοκλήρωσης ήταν 20ms. Τα φάσματα φθορισμού συλλέχθηκαν στην περιοχή εκπομπής 200-900nm και η περιοχή διέγερσης ήταν ρυθμισμένη στα 295nm. Τα πλάτη των σχισμών διέγερσης και εκπομπής ήταν 5nm.

Κατά τη πειραματική διαδικασία 50μL από κάθε έλαιο και 1950mL επτανίου τοποθετήθηκαν σε κυψελίδες χαλαζία (Εικ 29) και ακολούθησε καταγραφή του φάσματος του κάθε δείγματος.



**Εικόνα 28:** Το φασματοφωτόμετρο φθορισμού που χρησιμοποιήθηκε για τη φασματοσκοπική μελέτη



**Εικόνα 29:** Κυψελίδες χαλαζία

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9<sup>ο</sup> :ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 9.1 Απόδοση σε έλαιο

Τα αποτελέσματα ακολουθούν στον παρακάτω Πίνακα 8. Στην Εικ 30 ακολουθεί και ένα συγκεντρωτικό γράφημα.

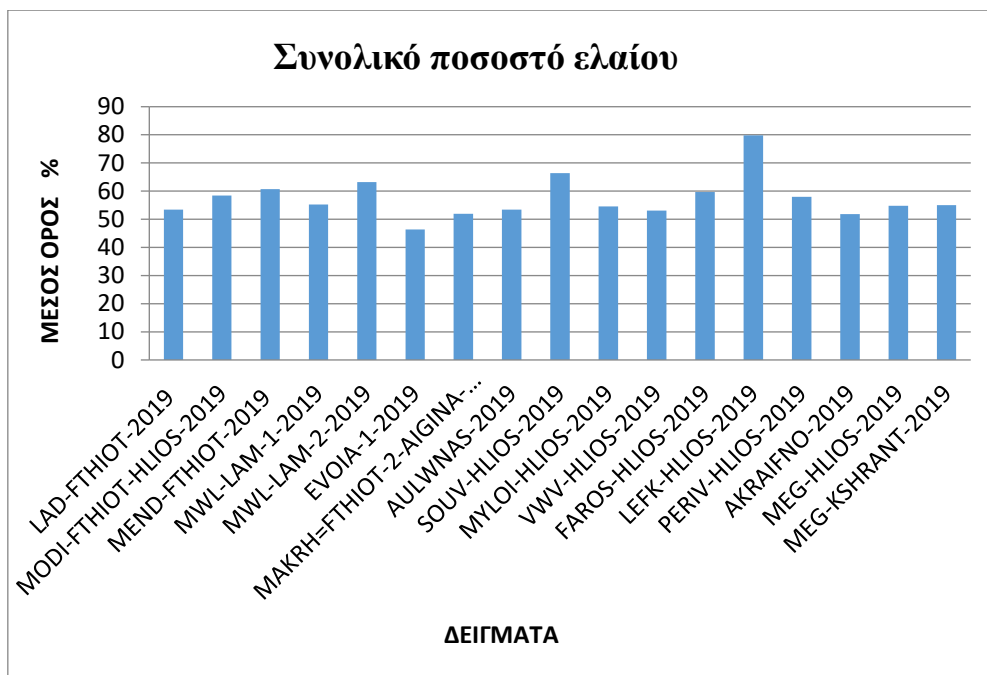
**Πίνακας 8:** Απόδοση (Α) αποξηραμένων σπερμάτων σε έλαιο (%w/w) .

Δείγμα	A <sup>a</sup> (n=3)	A <sup>β</sup> (n=3)	Γενικός μέσος όρος <sup>γ</sup>
LAD-FTHIOT-2019	53,52 ± 7,68	53,40 ± 1,16	53,46 ± 0,08
MODI-FTHIOT-HLIOS-2019	63,07 ± 2,68	53,76 ± 4,68	58,42 ± 6,59
MEND-FTHIOT-2019	63,72 ± 6,97	57,76 ± 0,49	60,74 ± 4,22
MWL-LAM-1-2019	51,15 ± 14,13	59,31 ± 6,77	55,23 ± 5,77
MWL-LAM-2-2019	55,98 ± 6,88	70,48 ± 18,32	63,23 ± 10,25
EVOIA-1-2019	42,92 ± 18,81	49,77 ± 11,28	46,34 ± 4,85
MAKRH-FTHIOT-2-AIGINA-2019	45,97 ± 0,86	57,93 ± 32,25	51,95 ± 8,45
AULWNAS-2019	46,06 ± 4,13	60,76 ± 14,50	53,41 ± 10,40
SOUV-HLIOS-2019	73,60 ± 42,01	59,29 ± 0,75	66,44 ± 10,12
MYLOI-HLIOS-2019	50,88 ± 1,34	58,15 ± 4,77	54,51 ± 5,14
VWV-HLIOS-2019	48,65 ± 2,84	57,57 ± 9,20	53,11 ± 6,31
FAROS-HLIOS-2019	55,75 ± 1,95	63,69 ± 36,13	59,72 ± 5,62
LEFK-HLIOS-2019	66,91 ± 22,21	92,75 ± 29,48	79,83 ± 18,27
PERIV-HLIOS-2019	42,52 ± 25,15	73,34 ± 12,82	57,83 ± 21,80
AKRAIFNO-2019	52,08 ± 2,88	51,65 ± 15,16	51,87 ± 0,30
MEG-HLIOS-2019	50,87 ± 0,90	58,80 ± 8,05	54,84 ± 5,61
MEG-KSHRANT-2019	49,05 ± 1,64	60,96 ± 0,36	55,00 ± 8,42
<b>Συνολικός Μέσος Όρος</b>	<b>53,69 ± 11,42</b>	<b>61,14 ± 11,25</b>	<b>57,41 ± 5,51</b>

α: Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση (τρεις επαναλήψεις) σύμφωνα με την Εξίσωση 1

β: Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση (τρεις επαναλήψεις) σύμφωνα με την Εξίσωση 2

γ. Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση των α και β.



**Εικόνα 30:** Απόδοση σε έλαιο (% w/w) σύμφωνα με τον γενικό μέσο όρο

Η περιεκτικότητα σε έλαιο των σπόρων και των καρπών με κέλυφος είναι μια σημαντική παράμετρος από άποψη θρεπτικής και οικονομικής αξίας. Το φιστίκι είναι ένας ξηρός καρπός πλούσιος σε έλαιο. Η περιεκτικότητα σε φιστικέλαιο των δειγμάτων στο πείραμα έδειξε ότι κυμαίνεται από 46,34 έως 79,83%. Η χαμηλότερη και η υψηλότερη περιεκτικότητα σε έλαιο καταγράφηκαν για τα δείγματα EVOIA-1-2019 και LEFK-HLIOS-2019 αντίστοιχα. Τα δείγματα προέρχονται από την περιοχή της Εύβοιας και της Αίγινας αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα από άλλες έρευνες φαίνονται χαμηλότερα από τα δεδομένα που ελήφθησαν σε αυτή τη μελέτη.

Η περιεκτικότητα σε έλαιο δειγμάτων από φιστίκι σε έρευνα του 2020 (Yahyavi *et al.*) έδειξε ότι κυμαίνεται από 49,9-58,5%. Σε τουρκικά δείγματα η απόδοση ελαίου των φιστικιών σύμφωνα με Satil *et al.*, 2003, κυμάνθηκε μεταξύ 57,1 -58,9% και 56,1-62,6% για τις ποικιλίες Uzun και Siirt αντίστοιχα. Η περιεκτικότητα σε έλαιο των ιρανικών φιστικιών από το Damghan κυμάνθηκε μεταξύ 52,48 - 60,64%. Οι ποικιλίες Akbari, kallequchi και Shahpasand είχαν 60,64, 56,35 και 52,48% έλαιο αντίστοιχα (Abdolshahi *et al.*, 2011). Σε όλες τις παραπάνω μελέτες η απόδοση σε έλαιο ήταν χαμηλότερη σε σχέση με τα δείγματα της παρούσας μελέτης. Σε έρευνα των Vukajlonić

*et al.*, (2019) σχετική με την απόδοση σε έλαιο δειγμάτων που προέρχονταν από άλλους ξηρούς καρπούς, τα δείγματα της παρούσας μελέτης παρουσίασαν υψηλότερη απόδοση. Οι υψηλότερες αποδόσεις σε έλαιο καταγράφηκαν σε αμύγδαλα (45,44%), καρύδια (60,50%), φουντούκια (56,20%). Οι διαφορές ως προς την απόδοση σε έλαιο των φιστικιών μπορεί να προκύψουν από διαφορές σε παράγοντες όπως οι συνθήκες καλλιέργειας, ο χρόνος συγκομιδής, το κλίμα, οι περιοχές και οι ποικιλίες.

## **9.2 Αποτελέσματα προσδιορισμού της ελεύθερης οξύτητας και των ελεύθερων λιπαρών οξέων**

Όπως προαναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η ελεύθερη οξύτητα ή αλλιώς ο σχηματισμός ελεύθερων λιπαρών οξέων, αποτελεί το σημαντικότερο δείκτη ποιότητας του ελαιολάδου και υποδηλώνει την αλλοίωση αυτού. Οι τιμές της ελεύθερης οξύτητας παρέχουν μια ισχυρή ένδειξη για τον τρόπο διαχείρισης του ελαιοκάρπου πριν από την επεξεργασία αλλά και για το χρονικό διάστημα που μεσολάβησε από τη συγκομιδή του μέχρι το σπάσιμο. Επιπλέον, αποτελεί μια πρώιμη ένδειξη της δυνητικής διάρκειας ζωής του ελαιολάδου. Σύμφωνα, με την ισχύουσα νομοθεσία αλλά και πλήθους διεθνών και εμπορικών προτύπων, ελαιόλαδα με ελεύθερη οξύτητα μεγαλύτερη από 0,8% δεν μπορούν να χαρακτηριστούν ως εξαιρετικά παρθένα ελαιόλαδα.

Οι τιμές ελεύθερης οξύτητας καθώς και η περιεκτικότητα των ελεύθερων λιπαρών οξέων των δειγμάτων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 9. Τόσο η ελεύθερη οξύτητα όσο και η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα εκφράζεται σε mg ελαϊκού οξέος /g ελαίου.

**Πίνακας 9:** Ελεύθερη οξύτητα (Ε.Ο) και περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα (Ε.Λ.Ο.).

<b>ΔΕΙΓΜΑ</b>	<b>Ε.Ο<sup>α</sup></b> (mg ελαϊκού οξέος/g ελαίου) (n=3)	<b>Ε.Λ.Ο<sup>α</sup></b> (mg ελαϊκού οξέος/g ελαίου), (n=3)
LAD-FTHIOT-2019	0,989 ± 0,402	0,498 ± 0,202
MODI-FTHIOT-HLIOS-2019	1,261 ± 0,168	0,634 ± 0,085
MEND-FTHIOT-2019	1,562 ± 0,155	0,786 ± 0,078
MWL-LAM-1-2019	1,563 ± 0,164	0,786 ± 0,083
MWL-LAM-2-2019	1,568 ± 0,160	0,789 ± 0,080
EVOIA-1-2019	2,023 ± 0,443	1,018 ± 0,223
MAKRH-FTHIOT-2-AIGINA-2019	2,278 ± 0,018	1,146 ± 0,009
AULWNAS-2019	2,472 ± 0,450	1,243 ± 0,226
SOUV-HLIOW-2019	2,747 ± 0,476	1,382 ± 0,239
MYLOI-HLIOS-2019	2,271 ± 0,022	1,142 ± 0,011
VWV-HLIOS-2019	2,215 ± 0,083	1,114 ± 0,042
FAROS-HLIOS-2019	2,488 ± 0,398	1,252 ± 0,200
LEFK-HLIOS-2019	3,015 ± 0,012	1,516 ± 0,006
PERIV-HLIOS-2019	2,990 ± 0,056	1,504 ± 0,028
AKRAIFNO-2019	2,712 ± 0,385	1,364 ± 0,194
MEG-HLIOS-2019	3,035 ± 0,053	1,527 ± 0,027
MEG-KSHRANT-2019	3,023 ± 0,068	1,521 ± 0,034
<b>Γενικός Μέσος Όρος δειγμάτων</b>	<b>2,248 ± 0,639</b>	<b>1,131 ± 0,321</b>

α: Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση των τριών επαναλήψεων.



**Εικόνα 31:** Ραβδόγραμμα ελεύθερης οξύτητας



**Εικόνα 32:** Ποσοστό ελεύθερων λιπαρών οξέων σε δείγματα φιστικελαίου

Ένας από τους σημαντικούς δείκτες της ποιότητας του φιστικελαίου είναι η οξύτητα. Η υψηλή οξύτητα δείχνει υψηλή περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα και υδρόλυση τριακυλογλυκερόλης. Η υψηλή οξύτητα στο έλαιο προκαλεί γρήγορη οξειδωση, γεγονός που καθιστά το έλαιο λιγότερο χρήσιμο στη βιομηχανία τροφίμων. Οι τιμές οξύτητας των ελαίων στην παρούσα μελέτη κυμαίνονταν από 0,989 - 3,035mg/g (Πίνακας 9). Από τα αποτελέσματα του πίνακα φαίνεται ότι την υψηλότερη ποσότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα την είχε το MEG-HLIOS-2019 ενώ την χαμηλότερη ποσότητα την είχε το LAD-FTHIOT-2019, επομένως συγκρίνοντας μεταξύ τους τα φιστικέλαια χαρακτηρίζονται ως χαμηλής και υψηλής ποιότητας, αντίστοιχα.

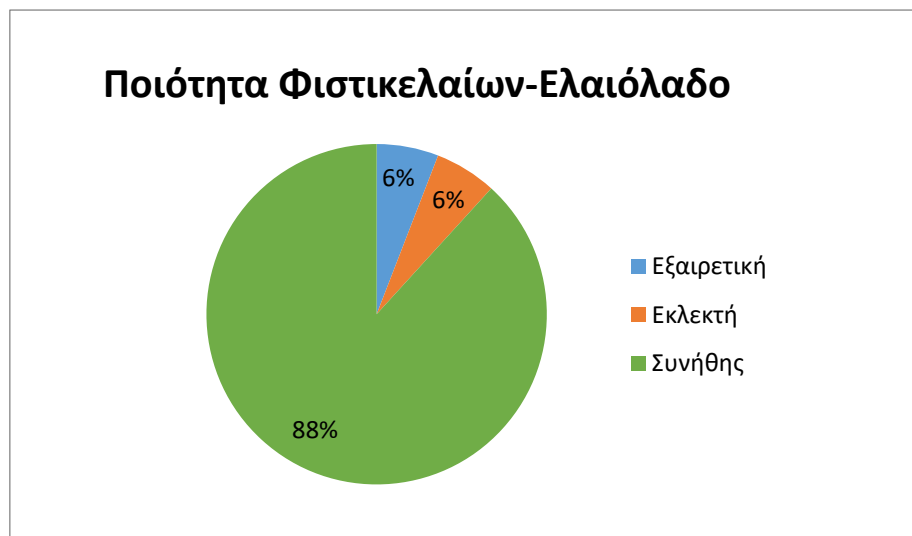
Οι τιμές οξύτητας των φιστικελαίων στην μελέτη των Yahyavi *et al.*, (2020) κυμάνθηκαν από 0,03 έως 0,30 mg/g. Οι Daneshmandi *et al.*, (2014) διαπίστωσαν ότι οι οξύτητες του φιστικελαίου κυμαίνονταν από 0,37 έως 0,62mg/g. Σε άλλη μελέτη, οι αριθμοί οξύτητας κυμαίνονταν από 0,07 έως 0,90 mg/g (Dini *et al.*, 2016). Σύμφωνα με τους Arena *et al.*, (2007), η οξύτητα ιρανικών δειγμάτων φιστικελαίου βρέθηκε να είναι περίπου 0,65mg/g.

Παρακάτω θα αναφερθούν έρευνες συγκρίνοντας έλαια φυτικής προέλευσης. Σύμφωνα με τον Akin-Osanaiye *et al.*, 2015, υπολογίστηκε η ελεύθερη οξύτητα ελαιολάδου από την Τουρκία ( $0,70 \pm 0,07$ ), αραχιδέλαιου ( $1,18 \pm 0,23$ ) και φοινικέλαιου ( $38,50 \pm 0,14$ ). Επιπλέον, σε μία άλλη έρευνα (Kola *et al.*, 2015) η ελεύθερη οξύτητα ελαίου

προερχομένου από βελανίδια ήταν 1,83mg KOH/g ελαίου, από καρύδια ήταν 6,16mg KOH/g ελαίου και από φιστίκια ήταν 4,22mg KOH/g ελαίου. Στην έρευνα των Mohamed *et al.*, 2019, η τιμή ελεύθερης οξύτητας των ελαίων προερχόμενα από φιστίκια και αμύγδαλα βρέθηκε 0,38 και 0,17mg KOH/g ελαίου, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τους Kopuskan *et al.*, 2019 το αραχιδέλαιο φάνηκε να έχει ελαφρά μεγαλύτερη περιεκτικότητα ελεύθερων λιπαρών οξέων (1,36%) σε σχέση με φιστικέλαια της συγκεκριμένης έρευνας (1,13%).

Τέλος, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, η οξύτητα καθορίζει και την αγορανομική ποιότητα του ελαίου (Ανδρικόπουλος, 2015). Για όλα τα έλαια τα όρια της οξύτητας είναι: Α' Ποιότητα=0-1% ,Β' Ποιότητα=1-2% και Γ' Ποιότητα=2-3% ενώ για το ελαιόλαδο οι τιμές είναι Εξαιρετική=0-0,8% (ή 1%) Εκλεκτή=1-1,5% και Συνήθης=1,5-3,3%.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας με τα όρια χαρακτηρισμού ποιότητας του ελαιολάδου προκύπτει το γράφημα της Εικ 33.



**Εικόνα 33:** Ταξινόμηση των φιστικελαιίων με βάση τα όρια διαχωρισμού του ελαιολάδου

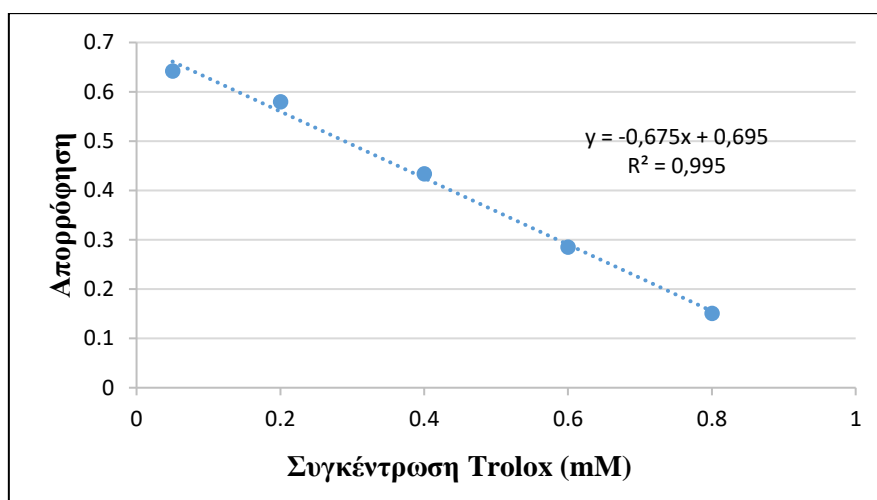
Συμπερασματικά, όλα τα έλαια είναι σύμφωνα με το πρότυπο Codex για Βρώσιμα Λίπη και λάδια, και η τιμή οξέος των ελαίων που είναι κατάλληλη για βρώσιμο φαγητό δεν υπερβαίνει τα 4mg/g. Ωστόσο οι διαφορές στην περιεκτικότητα των ελεύθερων λιπαρών οξέων εξαρτώνται από τον τρόπο συλλογής, τον τρόπο αποθήκευσης, τη

νοθεία ή την ανάμειξη με υποβαθμισμένα έλαια ακόμη και τον τρόπο μεταχείρισης του εκάστοτε ελαίου.

### 9.3 Αποτελέσματα εκτίμησης αντιοξειδωτικής δράσης

#### 9.3.1 Με την δοκιμή ABTS

Στην Εικ 34, φαίνεται η πρότυπη καμπύλη με βάση την οποία προσδιορίστηκε το I (%).



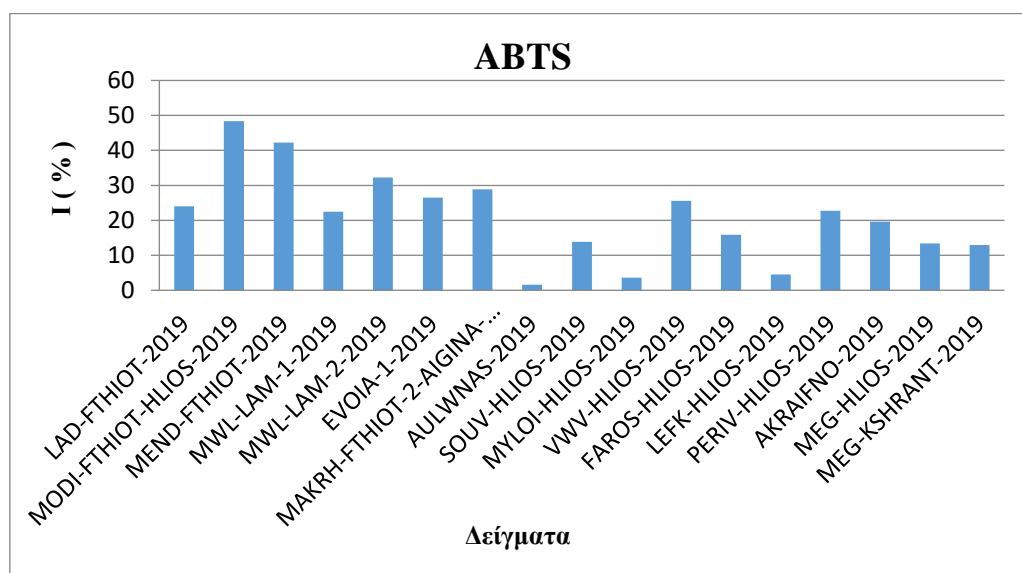
**Εικόνα 34:** Πρότυπη Καμπύλη Trolox για τη δοκιμή ABTS

Στον Πίνακα 10 παραθέτονται τα αποτελέσματα της παρεμπόδισης των ελεύθερων ριζών (I%). Οι αναλύσεις έγιναν εις τριπλούν και η αναγωγή σε ισοδύναμα Trolox έγινε μέσω της εξίσωσης της πρότυπης καμπύλης η οποία είναι η:  $y = (-0,675) x + 0,695$  με  $R^2 = 0,995$ . Τα αποτελέσματα της αντιοξειδωτικής ικανότητας εκφράστηκαν σε mM Trolox. Στα αποτελέσματα έχει υπολογιστεί ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση των μέσων (SD).



**Πίνακας 10:** Αποτελέσματα αντιοξειδωτικής δράσης των δειγμάτων με τη δοκιμή ABTS.

Δείγμα	I (%)	Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση (mMTrolox) (n=3)
LAD-FTHIOT-2019	24,003	0,239 ± 0,519
MODI-FTHIOT-HLIOS-2019	48,394	0,294 ± 0,288
MEND-FTHIOT-2019	42,271	0,425 ± 0,018
MWL-LAM-1-2019	22,474	1,017 ± 1,089
MWL-LAM-2-2019	32,235	0,329 ± 0,104
EVOIA-1-2019	26,508	0,253 ± 0,182
MAKRH-FTHIOT-2-AIGINA-2019	28,845	0,278 ± 0,262
AULWNAS-2019	1,615	0,097 ± 0,295
SOUV-HLIOS-2019	13,854	0,050 ± 0,446
MYLOI-HLIOS-2019	3,575	0,084 ± 0,136
VWV-HLIOS-2019	25,579	0,202 ± 0,306
FAROS-HLIOS-2019	15,861	0,107 ± 0,512
LEFK-HLIOS-2019	4,532	0,004 ± 0,152
PERIV-HLIOS-2019	22,759	0,272 ± 0,373
AKRAIFNO-2019	19,631	0,381 ± 0,012
MEG-HLIOS-2019	13,357	0,155 ± 0,578
MEG-KSHRANT-2019	12,917	0,221 ± 0,743
<b>Γενικός Μέσος Όρος δειγμάτων</b>	<b>3,147 ± 24,50</b>	<b>0,032 ± 0,278</b>

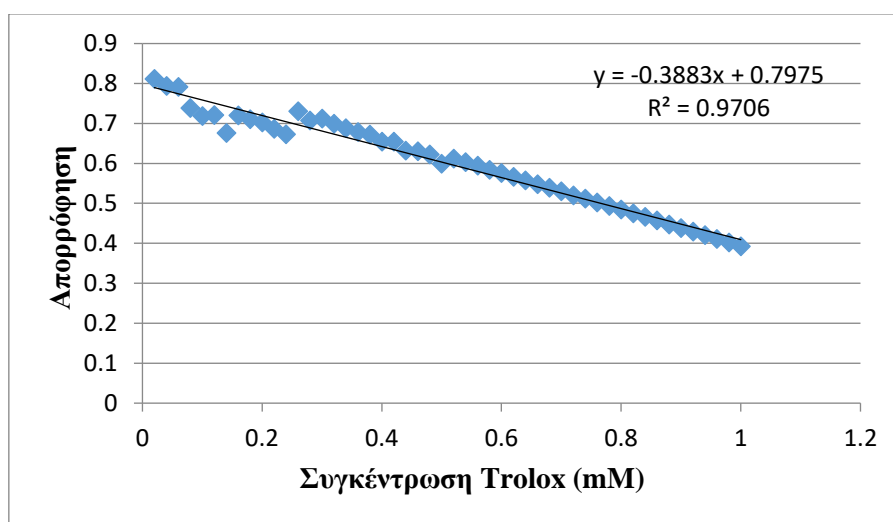


**Εικόνα 35:** Αντιοξειδωτική δράση φιστικελαίων, με την δοκιμή ABTS

Όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 10 οι τιμές για την παρεμπόδιση των ελεύθερων ριζών (I%) κυμάνθηκαν από 1,615% έως 48,394%. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, το φιστικέλαιο με την ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση είναι το MODI-FTHIOT-HLIOS-2019 ενώ με την μικρότερη είναι το AULWNAS-2019.

### 9.3.2 Με την δοκιμή DPPH

Στην Εικ 36, φαίνεται η πρότυπη καμπύλη με βάση την οποία προσδιορίστηκε το I (%).

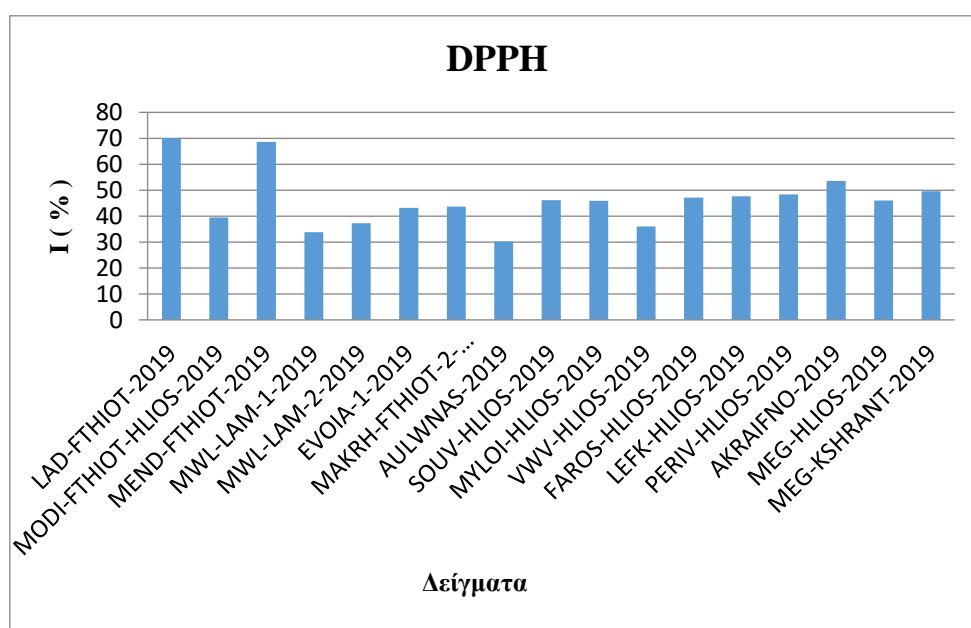


Εικόνα 36: Πρότυπη Καμπύλη Trolox για τη δοκιμή DPPH

Στον Πίνακα 11 παραθέτονται τα αποτελέσματα της παρεμπόδισης των ελεύθερων ριζών (I %). Οι αναλύσεις έγιναν εις τριπλούν και η αναγωγή στο Trolox έγινε μέσω πρότυπης καμπύλης η οποία είναι η:  $y = (-0,388) x + 0,797$  με  $R^2 = 0,971$ . Τα αποτελέσματα της αντιοξειδωτικής ικανότητας εκφράστηκαν σε mM Trolox. Στα αποτελέσματα έχει υπολογιστεί ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση των μέσων (SD).

**Πίνακας 11:** Αποτελέσματα αντιοξειδωτικής δράσης των δειγμάτων με τη δοκιμή DPPH.

Δείγμα	I (%)	Μέσος όρος ± τυπική απόκλιση (mMTrolox) (n=3)
LAD-FTHIOT-2019	70,104	178,627 ± 8,030
MODI-FTHIOT-HLIOS-2019	39,513	99,784 ± 4,694
MEND-FTHIOT-2019	68,637	174,844 ± 4,800
MWL-LAM-1-2019	33,835	85,151 ± 36,913
MWL-LAM-2-2019	37,234	93,911 ± 9,455
EVOIA-1-2019	43,144	109,142 ± 13,543
MAKRH-FTHIOT-2-AIGINA-2019	43,646	110,436 ± 8,881
AULWNAS-2019	30,211	75,809 ± 11,734
SOUV-HLIOS-2019	46,130	116,838 ± 8,163
MYLOI-HLIOS-2019	45,866	116,158 ± 1,533
VWV-HLIOS-2019	36,016	90,770 ± 4,939
FAROS-HLIOS-2019	47,142	119,445 ± 8,219
LEFK-HLIOS-2019	47,581	120,578 ± 5,833
PERIV-HLIOS-2019	48,417	122,732 ± 9,790
AKRAIFNO-2019	53,562	135,992 ± 13,924
MEG-HLIOS-2019	45,997	116,494 ± 5,341
MEG-KSHRANT-2019	49,574	125,714 ± 4,987
<b>Γενικός Μέσος Όρος δειγμάτων</b>	<b>46,271 ± 10,611</b>	<b>117,202 ± 7,822</b>



**Εικόνα 37:** Αντιοξειδωτική δράση φιστικελαίων ,με την δοκιμή DPPH

Όπως φαίνεται οι τιμές για την παρεμπόδιση των ελεύθερων ριζών (I %) κυμάνθηκαν από 30,211% έως 70,104%. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα, το φιστικέλαιο με την ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση είναι τα LAD-FTHIOT-2019 ενώ με την μικρότερη είναι το AULWNAS-2019.

### 9.3.2.1 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αντιοξειδωτικού που εξουδετερώνει τη ρίζα (DPPH) κατά 50 % (EC<sub>50</sub>)

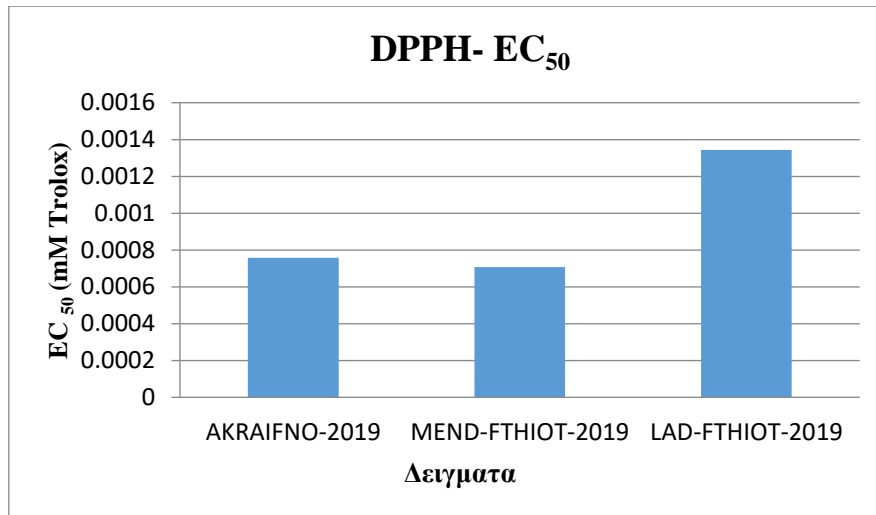
Για τα δείγματα που η παρεμποδιστική ικανότητα εμφανίστηκε μεγαλύτερη από 50%, υπολογίστηκε το EC<sub>50</sub>. Για τον υπολογισμό του ποσοστού της παρεμποδιστικής δράσης κάθε φιστικελαίου χρησιμοποιήθηκε η Εξίσωση 5. Στον Πίνακα 12 παραθέτονται οι συγκεντρώσεις εκείνων των δειγμάτων που παρουσίασαν 50% παρεμπόδιση.

**Πίνακας 12:** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα του υπολογισμού EC<sub>50</sub> των δειγμάτων.

Δείγματα	LAD-FTHIOT-2019		MEND-FTHIOT-2019		AKRAIFNO-2019	
	A <sub>515</sub> (nm)	I (%)	A <sub>515</sub> (nm)	I (%)	A <sub>515</sub> (nm)	I (%)
<b>120</b>	0,494	15,843	0,424	44,063	0,41	30,153
<b>135</b>	0,437	25,554	0,384	49,340	0,384	34,583
<b>150</b>	0,432	26,405	0,428	43,536	0,368	37,308
<b>170</b>	0,458	21,976	0,569	24,934	0,397	32,368
<b>200</b>	0,501	18,957	0,612	19,261	0,406	30,835
<b>400</b>	0,428	13,386	0,646	14,776	0,510	13,118
<b>Εξίσωση<sup>α</sup></b>	y= 32529x +6,286		y= 75782x -3,609		y= 61300x +3,554	
<b>R<sup>2</sup></b>	0,948		0,831		0,889	
<b>EC<sub>50</sub><sup>β</sup></b>	0,0013438		0,0007074		0,0007577	

α: Για τον υπολογισμό της εξίσωσης κρατήθηκαν τα 5 καλύτερα σημεία.

β: Για τον υπολογισμό του EC<sub>50</sub> χρησιμοποιήθηκε για όλα τα y=50. Τα αποτελέσματα είναι εκφρασμένα σε mM Trolox.

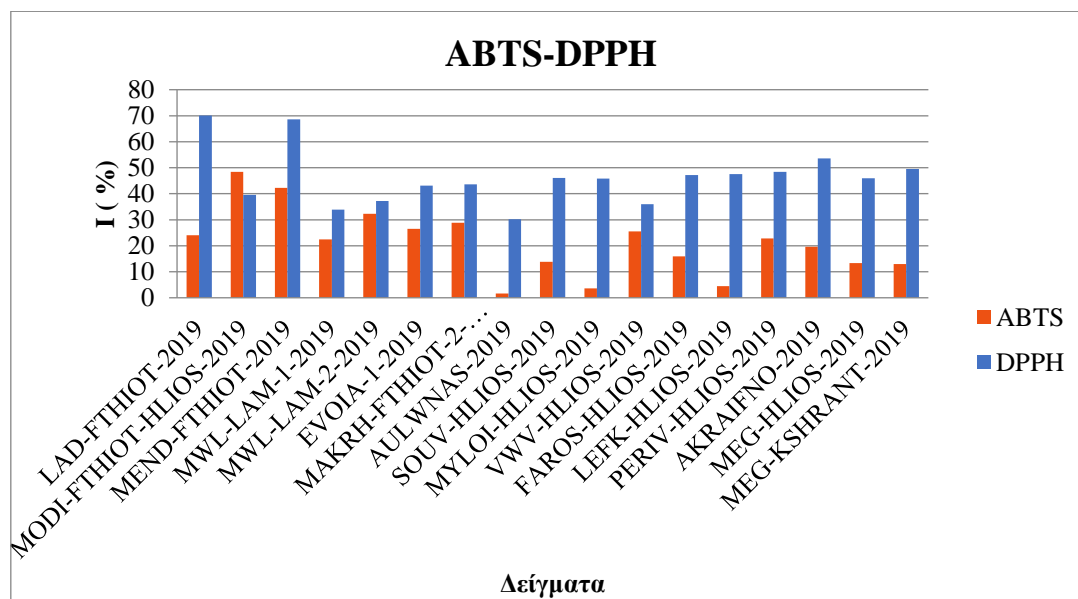


**Εικόνα 38:** Σύγκριση αντιοξειδωτικής ικανότητας των φιστικελαίων με EC<sub>50</sub>

Το EC<sub>50</sub> εκφράζει την συγκέντρωση του ελαίου που απαιτείται για να υπάρξει 50% παρεμποδιστική δράση έναντι των ελεύθερων ριζών. Υπολογίζεται από τη γραφική παράσταση το ποσοστό παρεμπόδισης σε συνάρτηση με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις κάθε δείγματος. Όσο πιο μικρό είναι το EC<sub>50</sub> τόσο μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση έχει το φιστικέλαιο. Επομένως όπως φαίνεται και από την Εικ 38 το έλαιο με την ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση είναι το MEND-FTHIOT-2019 καθώς έχει το μικρότερο EC<sub>50</sub> (0,0007074mM Trolox.). Το λιγότερο δραστικό είναι το LAD-FTHIOT-2019 του οποίου το EC<sub>50</sub> ισούται με 0,0013438 mM Trolox.

Σε έρευνα του 2020, οι τιμές EC<sub>50</sub> του DPPH σε δείγματα φιστικελαίου και ελαίου προερχόμενο από πεκάν ήταν  $0,07 \pm 0,01$  mmol/kg Trolox και για τα δύο έλαια αντίστοιχα (Fregarane *et al.*, 2020). Οι Tomaino *et al.* (2020) ανέφεραν ότι το εκχύλισμα των φιστικιών για τις τιμές EC<sub>50</sub> του DPPH ήταν  $14,99 \pm 1,43$  τα οποία εκφράστηκαν ως mg σπόρου που απαιτείται για να εξουδετερώσουν 50 μmol DPPH. Οι τιμές EC<sub>50</sub> Τούρκικων φιστικελαίων που λαμβάνονται με τις μεθόδους Soxhlet από την δοκιμή DPPH ήταν 2,58 mg/mL (Özbek *et al.*, 2018). Οι Valavanidis *et al.*, (2004) ανέφεραν ότι οι EC<sub>50</sub> τιμές του έξτρα παρθένου ελαιολάδου, αραβοσιτέλαιου, ηλιέλαιου και σογιέλαιου ήταν 11,00, 15,00, 14,00 και 10,00 mg/mL, αντίστοιχα.

## Σύγκριση δοκιμών DPPH και ABTS



Εικόνα 39 Σύγκριση δοκιμών DPPH και ABTS

Με βάση το παραπάνω σχήμα συμπεραίνουμε πως οι τιμές στη δοκιμή DPPH παρουσιάζουν μεγαλύτερη διακύμανση σε σχέση με της ABTS. Αυτό συμβαίνει γιατί η ταχύτητα αντίδρασης του DPPH είναι πιο αργή από αυτή του ABTS. Οι διαφορές που παρουσιάζονται μεταξύ των δύο δοκιμών, μπορεί να οφείλονται στο γεγονός πως η δοκιμή ABTS μπορεί να εφαρμοστεί σε υδρόφιλα και λιπόφιλα αντιοξειδωτικά συστήματα, ενώ αντίθετως η δοκιμή DPPH εφαρμόζεται μόνο σε υδρόφιλα συστήματα (Kim *et al.*, 2002). Φυσικά και οι δύο δοκιμές είναι κατάλληλες για την εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας, όμως η ABTS χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ανιχνευσιμότητα και ευαισθησία.

Τα αποτελέσματα των DPPH, ABTS, συγκρίθηκαν με διάφορες μελέτες από τη βιβλιογραφία. Οι διαφορές που προκύπτουν μπορεί να οφείλονται στη διαφορετική γεωγραφική περιοχή από την οποία προέρχεται το κάθε δείγμα, στην ημερομηνία και εποχή συλλογής και επεξεργασίας του.

#### 9.4 Αποτελέσματα προσδιορισμού δεικτών k με χρήση της φασματοσκοπίας UV-Vis

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο οι τιμές αυτές εκφράζουν την απορρόφηση υπεριώδους ακτινοβολίας. Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των απορροφήσεων στα 232, 268, 270 και 274nm.

**Πίνακας 13:** Οι τιμές των απορροφήσεων των δειγμάτων φιστικελαίου στα 232, 268, 270 και 274 nm.

ΔΕΙΓΜΑ	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ			
	232nm	268nm	270nm	274nm
LAD-FTHIOT-2019	3,915	2,493	2,549	2,660
MODI-FTHIOT-HLIOS-2019	3,478	0,679	0,686	0,705
MEND-FTHIOT-2019	3,259	0,430	0,460	0,455
MWL-LAM-1-2019	3,638	0,669	0,690	0,726
MWL-LAM-2-2019	3,287	0,373	0,388	0,413
EVOIA-1-2019	3,867	1,463	1,462	1,467
MAKRH-FTHIOT-2-AIGINA-2019	3,481	0,518	0,527	0,544
AULWNAS-2019	3,879	1,518	1,524	1,509
SOUV-HLIOS-2019	3,845	1,230	1,228	1,226
MYLOI-HLIOS-2019	3,422	0,473	0,484	0,502
VWV-HLIOS-2019	3,663	0,783	0,788	0,796
FAROS-HLIOS-2019	3,727	1,294	1,356	1,277
LEFK-HLIOS-2019	0,406	0,520	0,535	0,561
PERIV-HLIOS-2019	0,477	0,792	0,814	0,847
AKRAIFNO-2019	3,426	0,560	0,569	0,583
MEG-HLIOS-2019	3,454	0,555	0,567	0,586
MEG-KSHRANT-2019	3,386	0,463	0,477	0,509

Στη συνέχεια με την βοήθεια του προγράμματος Excel υπολογίστηκαν οι τιμές k (232, 268, 270, 274), η τιμή Δk και ο δείκτης R των δειγμάτων φιστικελαίου, με βάση την Εξίσωση 6 και 7:

$k = \frac{A}{C \cdot S}$ , όπου A=η αντίστοιχη απορρόφηση, C= 50g/L, s= 1cm.

Για τον υπολογισμό της τιμής Δk για κάθε έλαιο χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση:

$$\Delta k = k_{270} - \frac{k_{268} + k_{274}}{2} \quad (\text{Εξίσωση 6})$$

και ο δείκτης R υπολογίστηκε από τον τύπο :  $R\text{-value} = \frac{k_{232nm}}{k_{270nm}}$  (Εξίσωση 7)

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των τιμών k, Δk και R.

**Πίνακας 14 :** Τιμές k 232, 268, 270, 274, Δk και δείκτη R όλων των δειγμάτων φιστικελαίου.

ΔΕΙΓΜΑ	k <sub>232</sub>	k <sub>268</sub>	k <sub>270</sub>	k <sub>274</sub>	Δk	R
LAD-FTHIOT-2019	0,08	0,05	0,05	0,05	0,00	1,54
MODI-FTHIOT-HLIOS-2019	0,07	0,02	0,01	0,01	0,00	5,07
MEND-FTHIOT-2019	0,07	0,01	0,01	0,01	0,00	7,09
MWL-LAM-1-2019	0,07	0,01	0,01	0,02	0,00	5,28
MWL-LAM-2-2019	0,07	0,01	0,01	0,01	0,00	8,46
EVOIA-1-2019	0,08	0,03	0,03	0,03	0,00	2,65
MAKRH-FTHIOT-2-AIGINA-2019	0,07	0,01	0,01	0,01	0,00	6,61
AULWNAS-2019	0,08	0,03	0,03	0,03	0,00	2,55
SOUV-HLIOS-2019	0,08	0,03	0,03	0,03	0,00	3,13
MYLOI-HLIOS-2019	0,07	0,01	0,01	0,01	0,00	7,07
VWV-HLIOS-2019	0,07	0,02	0,02	0,02	0,00	4,65
FAROS-HLIOS-2019	0,06	0,03	0,03	0,03	0,00	2,75
LEFK-HLIOS-2019	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,76
PERIV-HLIOS-2019	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,59
AKRAIFNO-2019	0,07	0,01	0,01	0,01	0,00	6,02
MEG-HLIOS-2019	0,07	0,01	0,01	0,01	0,00	6,09
MEG-KSHRANT-2019	0,07	0,01	0,01	0,01	0,00	7,09
<b>Γενικός μέσος όρος ± τυπική απόκλιση</b>	<b>0,06 ±0,02</b>	<b>0,02 ± 0,01</b>	<b>0,02±0,01</b>	<b>0,02 ±0,01</b>	-	<b>4,55 ±2,38</b>

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει ένας χρήσιμος δείκτης για τον καθορισμό της ποιότητας του ελαιολάδου είναι η απορρόφηση στο υπεριώδες φάσμα. Αυτή η μέτρηση δίνει πληροφορίες για την ποιοτική κατάσταση του ελαιολάδου και ειδικότερα για τον



προσδιορισμό του βαθμού της οξειδωτικής του αλλοίωσης. Η διαφορά ( $\Delta k$ ) της απορρόφησης δίνει πληροφορίες για την κατάσταση οξείδωσης του ελαιολάδου. Όσο μικρότερη είναι η τιμή, τόσο υψηλότερη είναι η ποιότητα του ελαιολάδου και δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 0,01 για το «εξαιρετικά παρθένο» ελαιόλαδο.

Άλλοι ποιοτικοί δείκτες είναι ο  $k_{232}$  που δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 2,50 και ο  $k_{270}$  που πρέπει να είναι μικρότερος από 0,22. Από τις τιμές τους μπορεί να γίνει αντιληπτό αν υπάρχουν πολλές οξειδωτικές ουσίες και αν έχει γίνει νόθευση. Επίσης όπως έχουμε ήδη αναφέρει ο δείκτης R είναι ένα ακόμη κριτήριο για το διαχωρισμό των ελαίων όπου για το εξαιρετικά παρθένο έλαιο πρέπει να είναι μικρότερο από 11,36.

Το οποίο υπολογίζεται από  $R\text{-value} < \frac{2,50}{0,22} \Rightarrow R\text{-value} < 11,36$ .

Οι τιμές  $k_{232}$  κυμάνθηκαν από 0,01-0,08 και οι τιμές  $k_{270}$  από 0,01-0,05. Όλες οι τιμές  $\Delta k$  ήταν κάτω από 0,01. Ο δείκτης R κυμάνθηκε από 0,59-8,46. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των τιμών  $k_{232}$ ,  $k_{270}$ ,  $\Delta k$  και R φαίνεται ότι και τα 17 φιστικέλαια είναι στα όρια του κώδικα τροφίμων και ποτών όπως αυτός ορίζει τις τιμές των παραπάνω μεγεθών για το ελαιόλαδο. Επομένως όλα τα φιστικέλαια μπορούν να θεωρηθούν υψηλής ποιότητας.

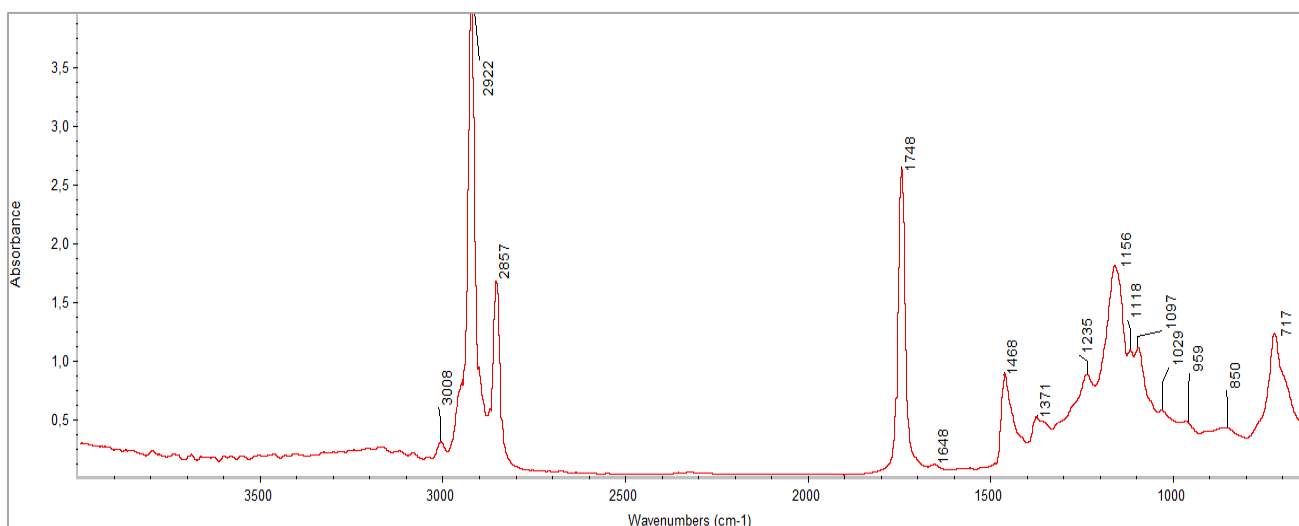
Σε σύγκριση με την έρευνα των Sakar *et al.*, 2017 στην οποία μελετήθηκαν αμυγδαλέλαια από πέντε καλλιέργειες, φάνηκε ότι οι τιμές  $k_{232}$  κυμάνθηκαν από 1,04-1,90 ενώ οι τιμές  $k_{270}$  από 0,06-0,19. Οι τιμές αυτές είναι εντός των ορίων για να θεωρηθούν εξαιρετικής ποιότητας έλαια, ωστόσο συγκριτικά με τα αποτελέσματά της παρούσας μελέτης φαίνονται ελαφρώς αυξημένα. Σε άλλη έρευνα, έλαιο από κολοκύθα είχε τιμές  $k_{232} = 4,80$ ,  $k_{270} = 3,52$  και  $R\text{-value} = 0,74$  (Ardabili *et al.*, 2011).

Τα αποτελέσματα άλλων μελετών, σχετικά με την επίδραση που έχει ο χρόνος αποθήκευσης στην ποιότητα του ελαίου, έδειξαν ότι με την πάροδο του χρόνου οι τιμές  $k_{232}$  και  $k_{270}$  αυξάνονται διαρκώς (Al-Bachira, Othmana., 2019; Kiritsakis *et al.*, 2002).

Μελέτη έδειξε ότι η ποιότητα του ελαιολάδου μειώνεται αν διατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες (ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου) (Brkic Bubola *et al.*, 2014).

## 9.5 Αποτελέσματα της φασματοσκοπικής μελέτης του φιστικελαίου με χρήση της φασματοσκοπίας υπερέθρου (FTIR) και την τεχνική ATR .

Στην Εικ 40 φαίνεται ο μέσος όρος των τριών φασμάτων FTIR δείγματος φιστικελαίου του δείγματος oil-AKRAIFNO-2019. Στο Παράρτημα 1 ακολουθούν τα φάσματα και των υπόλοιπων δειγμάτων.



**Εικόνα 40:** Φάσμα FTIR του φιστικελαίου (oil-AKRAIFNO-2019)

Παρατηρήθηκε ότι τα FTIR φάσματα των δειγμάτων παρουσίασαν σημαντικές ομοιότητες σε όλες τις κύριες φασματικές περιοχές.

Στον Πίνακα 15 φαίνονται οι κυριότερες κορυφές των FTIR φασμάτων των φιστικελαίων καθώς και οι αντίστοιχες αποδόσεις (Rohman *et al.*, 2010; Oguz *et al.*, 2019 ;Gutiérrez *et al.*, 2017; Nazima *et al.*, 2013; Βαλάση, 2016).

**Πίνακας 15 :** Απορροφήσεις των κυριότερων κορυφών και οι αντίστοιχες αποδόσεις των FTIR φασμάτων των φιστικελαίων.

Κυμ/θμοί( $\text{cm}^{-1}$ )	Απόδοση
<b>3000</b>	Δόνηση τάσης C-H των ολεφινικών διπλών δεσμών των ακόρεστων λιπαρών οξέων
<b>2922</b>	Ασύμμετρη δόνηση τάσης μη αρωματικών C-Ητου μεθυλενίου (-CH <sub>2</sub> )
<b>2857</b>	Συμμετρική δόνηση τάσης μη αρωματικών C-Ητου μεθυλενίου (-CH <sub>2</sub> )
<b>1748</b>	Δόνηση λειτουργικής ομάδας καρβονυλίων εστέρων των τριγλυκεριδίων.
<b>1648</b>	Δόνηση τάσης της ομάδας C=Cτων <i>cis</i> –ολεφινών
<b>1468</b>	Δόνηση κάμψης (ψαλιδοειδής) των CH <sub>2</sub> και CH <sub>3</sub> των αλειφατικών ομάδων
<b>1371</b>	Συμμετρική δόνηση κάμψης ομάδων CH <sub>2</sub> ,που αποδίδεται στην ομάδα O-CH <sub>2</sub> (μονο-, δι-, τρι-γλυκερίδια)
<b>1235</b>	Δόνηση τάσης C-O των εστέρων
<b>1156</b>	Δόνηση τάσης C-Οτων εστέρων και δόνηση κάμψης των CH <sub>2</sub>
<b>1118</b>	Δόνηση τάσης της ομάδας C-Οτων εστέρων (σάκχαρα)
<b>1097</b>	Δόνηση τάσης της ομάδας C-Οτων εστέρων(σάκχαρα)
<b>1029</b>	Δόνηση τάσης της ομάδας C-O
<b>959</b>	Δόνηση κάμψης C-H των απομονωμένων <i>trans</i> –ολεφινών
<b>850</b>	Δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου (σειση) του =CH <sub>2</sub>
<b>717</b>	Δόνηση κάμψης στο επίπεδο (αιώρηση) του μεθυλενίου (CH <sub>2</sub> ) και δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου του =C-H των <i>cis</i> -δυποκατεστημένων ολεφινών.

Αρχικά η κορυφή στα  $3008\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στη δόνηση τάσης C-H των ολεφινικών διπλών δεσμών που αποδίδονται στα ακόρεστα λιπαρά οξέα, ενώ οι κορυφές στα  $2922$  και  $2857\text{cm}^{-1}$  είναι γνωστές ως κορυφές απορρόφησης μεθυλενίου, συνδέονται με ασύμμετρες και συμμετρικές δονήσεις τάσης των μη αρωματικών C-H του μεθυλενίου, αντίστοιχα. (Rohman *et al.*, 2010; Oguz *et al.*, 2019; Βαλάση, 2016). Επιπλέον, οι Rohman *et al.* (2010) και οι Uncu *et al* (2019), αναφέρουν ότι η απότομη κορυφή στα  $1748\text{cm}^{-1}$  περίπου, είναι γνωστή ως κορυφή εστέρα αφού οφείλεται στη δόνηση λειτουργικής ομάδας (C=O) καρβονυλίων εστέρων των τριγλυκεριδίων,

χαρακτηριστική των ελαίων με υψηλό βαθμό ακορεστότητας. Η ασθενής ζώνη στα  $1648\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στην δόνηση τάσης της ομάδας C=C των *cis*-ολεφινών. Οι περιοχές του δακτυλικού αποτυπώματος στα  $1468\text{cm}^{-1}$  έχουν αποδοθεί σε δόνηση κάμψης (ψαλιδοειδής) των CH<sub>2</sub> και CH<sub>3</sub> των αλειφατικών ομάδων (Oguz *et al.*, 2019; Gutiérrez *et al.*, 2017).

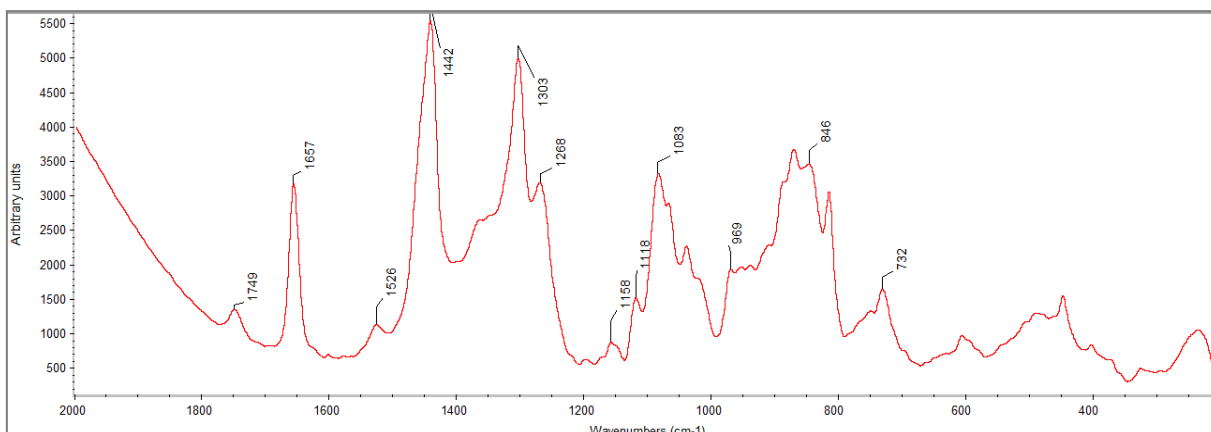
Επίσης, σύμφωνα με τους Rohman *et al.*, 2010, η συμμετρική δόνηση κάμψης των ομάδων CH<sub>2</sub> στα  $1371\text{cm}^{-1}$  μπορεί να αποδοθεί στην ομάδα O-CH<sub>2</sub> των γλυκερολών (μονο,δι-και τριγλυκερίδια). Οι κορυφές στα  $1235$  και  $1156\text{cm}^{-1}$ , τυπική όλων των φυτικών ελαίων, αποδίδεται στην δόνηση τάσης των εστερικών ομάδων C-O και στην δόνηση κάμψης της ομάδας CH<sub>2</sub>. Οι κορυφές που έχουν παρατηρηθεί μεταξύ  $1118$  και  $1097\text{cm}^{-1}$  οφείλονται στο δόνηση τάσης της ομάδας C-O των εστέρων, των σακχάρων (Rohman *et al.*, 2010; Gutiérrez *et al.*, 2017; Βαλάση, 2016).

Ακόμη η κορυφή που παρατηρήθηκε στα  $1029\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στην δόνηση τάσης της ομάδας C-O, ενώ η κορυφή στα  $959\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στην δόνηση κάμψης των χαρακτηριστικών ομάδων C-H των απομονομένων *trans*-ολεφινών. Ωστόσο, περίπου στα  $850\text{cm}^{-1}$  παρατηρείται δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου (σειση) του =CH<sub>2</sub>. Αυτές οι 3 κορυφές συμβαδίζουν με την έρευνα του 2010 των Rohman *et al.* Η τελευταία σημαντική κορυφή που βρίσκεται κοντά στα  $717\text{cm}^{-1}$  θα μπορούσε να συσχετιστεί με τη δόνηση κάμψης στο επίπεδο (αιώρηση) του μεθυλενίου (CH<sub>2</sub>) και την δόνηση κάμψης, εκτός του επιπέδου του =C-H των *cis*-δι-υποκατεστημένων ολεφινών (*cis*-CH=CH-) (Rohman *et al.*, 2010; Oguz *et al.*, 2019; Βαλάση, 2016).

Συμπερασματικά παρατηρούμε ότι στα φάσματα FTIR επικρατεί ο χημειότυπος των λιπαρών οξέων του φιστικελαίου.

## 9.6 Αποτελέσματα φασματοσκοπικής μελέτης του φιστικελαίου με χρήση της φασματοσκοπίας Raman

Στην Εικ 41 φαίνεται ο μέσος όρος των τριών φασμάτων Raman δείγματος φιστικελαίου του δείγματος oil-AKRAIFNO-2019. Στο Παράρτημα 2 ακολουθούν τα φάσματα και των υπόλοιπων δειγμάτων.



**Εικόνα 41:** Φάσμα Raman του φιστικελαίου oil-AKRAIFNO-2019

Παρατηρήθηκε ότι τα φάσματα Raman των δειγμάτων παρουσίασαν σημαντικές ομοιότητες σε όλες τις κύριες φασματικές περιοχές.

Στον Πίνακα 16 φαίνονται οι κυριότερες κορυφές των φασματων Raman των φιστικελαίων καθώς και οι αντίστοιχες αποδόσεις

**Πίνακας 16 :** Απορροφήσεις των κυριότερων κορυφών και οι αντίστοιχες αποδόσεις των φασμάτων Raman των φιστικελαίων.

Κυμ/θμοί( $\text{cm}^{-1}$ )	Απόδοση
1749	Δόνηση λειτουργικής ομάδας καρβονυλίων ( $\text{C}=\text{O}$ )εστέρων των λιπαρών οξέων.
1657	Δόνηση τάσης της ομάδας $\text{C}=\text{C}$ των <i>cis</i> ολεφινών
1526	$\text{C}=\text{C}$ τέντωμα καροτενοειδών (εξαιρετικά παρθένα έλαια)
1442	Δόνηση κάμψης (ψαλιδοειδής) $\text{C}-\text{H}$ των $\text{CH}_2$
1303	Συστροφή $\text{C}-\text{H}$ των $\text{CH}_2$ στο επίπεδο
1268	Συμμετρική ταλάντωση <i>cis</i> = $\text{C}-\text{H}$
1158	Δόνηση τάσης της ομάδας $\text{C}-\text{O}$ των εστέρων, Δόνηση τάσης της ομάδας $\text{C}-\text{C}$
1118	Δόνηση τάσης της ομάδας $\text{C}-\text{O}$ των εστέρων
1083	Δόνηση τάσης της ομάδας $\text{C}-\text{O}$ των εστέρων, Δόνηση τάσης της ομάδας $\text{C}-\text{C}$
969	Δόνηση κάμψης $\text{C}-\text{H}$ των απομονωμένων <i>trans</i> –ολεφινών
846	Δόνηση τάσης της ομάδας $\text{C}-\text{C}$
732	Δόνηση κάμψης στο επίπεδο (αίωρηση) του μεθυλενίου ( $\text{CH}_2$ ) και δόνηση κάμψης εκτός επιπέδου του $=\text{C}-\text{H}$ των <i>cis</i> -διυποκατεστημένων ολεφινών.

Αρχικά, η κορυφή στα  $1749\text{cm}^{-1}$  περίπου, είναι γνωστή ως κορυφή εστέρα αφού οφείλεται στη δόνηση λειτουργικής ομάδας (C=O) καρβονυλίων εστέρων των τριγλυκεριδίων, χαρακτηριστική των ελαίων με υψηλό βαθμό ακορεστότητας (Vaskova *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2020; Portarena *et al.*, 2019). Η έντονη κορυφή στα  $1657\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στην δόνηση τάσης της ομάδας C=C των *cis*-ολεφινών (Vaskova *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2020).

Η κορυφή στα  $1442\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στη ψαλιδοειδή δόνηση κάμψης C-H των  $\text{CH}_2$ , αυτό επιβεβαιώνεται και από άλλους ερευνητές (Vaskova *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2020). Οι κορυφές οι οποίες εντοπίζονται περίπου στα  $1526\text{cm}^{-1}$  (C=C stretching) (Vaskova *et al.*, 2018) και στα  $1158\text{cm}^{-1}$  (C-O stretching) σχετίζονται με την μεταβλητότητα των καρροτενοειδών (Portarena *et al.*, 2019). Η κορυφή στα  $1158\text{cm}^{-1}$  σύμφωνα και με άλλες έρευνες έχει φανεί ότι αποδίδεται και στην δόνηση τάσης της ομάδας C-C (C-C stretching) (Jentzsch, Ciobotă., 2014). Η φασματική ένταση αυτών των ζωνών εξαρτάται έντονα από την ημερομηνία συγκομιδής. Σύμφωνα με μία έρευνα των López-Sanchez *et al.*, (2010) που έκαναν με έλαιο ελιάς έδειξε ότι οι κορυφές αυτές είναι πιο έντονες στην αρχή και μειώνονται με την ωρίμανση της ελιάς. Επιπρόσθετα, η κορυφή που έχει παρατηρηθεί στα  $1118\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στη δόνηση τάσης της ομάδας C-O των εστέρων.

Επιπλέον η κορυφή στα  $1083\text{cm}^{-1}$  αποδίδεται στη δόνηση τάσης της της ομάδας C-C των εστέρων (Jentzsch, Ciobotă, 2014; Portarena *et al.*, 2019). Ωστόσο μία πρόσφατη έρευνα των Liu *et al.*, (2020) αποδίδει την κορυφή στη δόνηση τάσης ομάδας C-O. Ακόμη η κορυφή στα  $969\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στην δόνηση κάμψης των χαρακτηριστικών ομάδων C-H των απομονομένων *trans*-ολεφινών ενώ η κορυφή στα  $846\text{cm}^{-1}$  οφείλεται στην δόνηση κάμψης των χαρακτηριστικών ομάδων C-C (Liu *et al.*, 2020).

Η τελευταία σημαντική κορυφή που βρίσκεται κοντά στα  $732\text{cm}^{-1}$  θα μπορούσε να συσχετιστεί με τη δόνηση κάμψης στο επίπεδο (αιώρηση) του μεθυλενίου ( $\text{CH}_2$ ) και την δόνηση κάμψης, εκτός του επιπέδου του =C-H των *cis*-δι-υποκατεστημένων ολεφινών (*cis*-CH=CH-) (Liu *et al.*, 2020).

Στην Εικ 42 παρουσιάζονται οι κυριότερες κορυφές και οι αποδόσεις τους, οι οποίες παρατηρήθηκαν στα φάσματα Raman ελαίων προερχομένων από ξηρούς καρπούς (Jentzsch, Ciobotă, 2014).

Assignment	Vegetable Oils																	
	Almond	Argan	Avocado	Carrot	Castor	Coconut	Jojoba	Maca-damia	Marigold	Olive	Peanut	Pomegranate	Pumpkin	Sesame	Soybean	Sunflower	Walnut	Wheat
C=O str.	1738 m	1738m	1738 m	1738 m	1738m	1738 m	1731w	1738m	1738m	1738m	1741 m	1738 m	1738m	1738 m	1738m	1740 m	1738m	1738 m
C=C str.	1651 s	1651 s	1651 s	1651 s	1651 s	1651w	1652 s	1651 s	1651 s	1651 s	1651 s	1651 s	1651 s	1651 s	1651 s	1651 s	1651vs	1651vs
CNH bend ?			1523w	1517w									1525w		1526w			1525w
CH <sub>2</sub> bend (scissoring)	1444vs	1444vs	1444vs	1444vs	1444vs	1444vs	1444vs	1444vs	1444vs	1444vs	1444vs	1444vs	1444vs	1444vs	1444vs	1444vs	1444vs	1444vs
O-CH <sub>2</sub> wag	1368sh	1368sh	1368sh	1368sh	1368sh	1368w	1368sh	1368sh	1368sh	1368sh	1368sh	1368sh	1368sh	1368sh	1368sh	1368sh	1368sh	1368sh
CH <sub>2</sub> twist	1306 s	1306 s	1306s	1306 s	1306 s	1306s	1306 s	1306s	1306s	1306s	1306 s	1306s	1306s	1306 s	1306s	1306 s	1306s	1306 s
=C-H bend (cis)	1270 m	1270m	1270 m	1270 m	1270m		1270sh	1270m	1270m	1270sh	1274 m	1270 m	1270m	1270 m	1270s	1270 s	1267s	1266 s
C-O str.													1161w					1161w
C-C str.	1120sh	1120sh	1120sh	1120sh	1120sh	1120w	1120sh	1120sh	1120sh	1120sh	1120sh	1120sh	1120sh	1120sh	1120sh	1120sh	1120sh	1120sh
C=C bend (trans)	966w	966w	966w	966w	966w		966w	966w	966w	966w	966w	966w	966w	966w	966w	966w	966w	966w
=CH <sub>2</sub> wag ?	910sh	910sh	910sh	910sh	910sh		910sh	910sh	910sh	910sh	910sh	910sh	910sh	910sh	910sh	910sh	910sh	910sh
C-C str.	862m	862m	862 m	862m	861 m	862 m	862 m	862 m	862 m	862 m	862 m	866 m	871 m	866m	870 m	870m	870 m	862m
	843m	843 m	843 m	843 m	843 m	843 m	718w	718w	843 m	843 m	843 m	843 m	843 m	843 m	843 m	843 m	843 m	843 m
	718w	718w	718w	718w	718w	718w		718w	718w	718w	718w	718w	718w	718w	718w	718w	718w	718w

**Εικόνα 42:** Οι κυριότερες κορυφές και οι αποδόσεις τους, οι οποίες παρατηρήθηκαν στα φάσματα Raman ελαίων προερχόμενων από ξηρούς καρπούς (Jentzsch,Ciobotă, 2014)

Η φασματοσκοπία Raman μπορεί να παρέχει χρήσιμες ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες για τη χημική σύσταση των ελαίων. Για παράδειγμα μπορεί να ανιχνευθεί εάν το εκάστοτε έλαιο έχει υποστεί υδρογόνωση. Προφανώς, η υδρογόνωση μειώνει την ολική ακορεστότητα στο έλαιο με αποτέλεσμα να μειώνει την κορυφή cis C=C στο φάσμα Raman.

Από τη σύγκριση των φασμάτων FTIR και Raman των δειγμάτων ,παρατηρήθηκε ότι οι κυματαριθμοί ορισμένων χαρακτηριστικών κορυφών ήταν ίδιες, ενώ οι εντάσεις διέφεραν σημαντικά. Για παράδειγμα, η κορυφή στα  $1654\text{cm}^{-1}$  ήταν σχετικά ασθενής στα υπέρυθρα φάσματα, όμως ήταν ισχυρότερη στα φάσματα Raman. Αντίθετα, το σήμα σκέδασης Raman στα  $732\text{cm}^{-1}$  ήταν αρκετά αδύναμο, αλλά η αντίστοιχη κορυφή απορρόφησης υπέρυθρων ήταν έντονη. Έχει ιδιαίτερη σημασία για τα βρώσιμα έλαια ότι η τάση των δεσμών C = C δίνει έντονες κορυφές στα φάσματα Raman ενώ οι κορυφές της τάσης του C = O είναι πολύ ασθενείς, το αντίθετο παρατηρείται στα FTIR φάσματα. Οι παραπάνω παρατηρήσεις οφείλονται στη συμπληρωματικότητα των δύο φασματοσκοπικών τεχνικών.

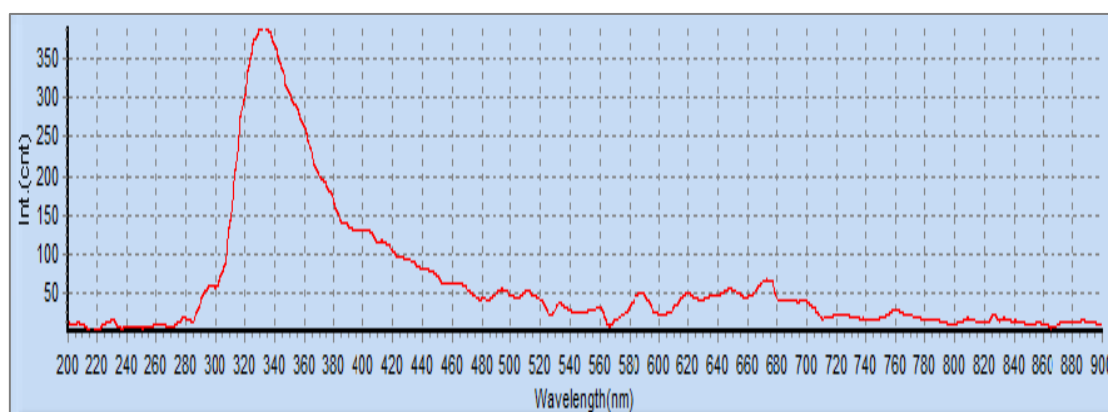
Έτσι, ο συνδυασμός αυτών των δύο διαφορετικών τεχνικών μπορεί να είναι πολύ χρήσιμος στη μελέτη της οξειδωσης του ελαίου και παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις χημικές συνθέσεις των βρώσιμων ελαίων.

Συμπερασματικά παρατηρούμε ότι και στα φάσματα Raman επικρατεί ο χημειότυπος των λιπαρών οξέων (Barthus *et al.*, 2001; El-Abassy *et al.*, 2009; Muik *et al.*, 2003; Yang *et al.*, 2005; Baeten *et al.*, 2005; López-Sanchez *et al.*, 2010).

### 9.7 Αποτελέσματα φασματοσκοπικής μελέτης του φιστικελαίου με χρήση της φθορισμομετρίας

Στην Εικ.43 φαίνεται ο μέσος όρος των τριών φασμάτων φθορισμού του δείγματος φιστικελαίου του δείγματος oil-AKRAIFNO-2019. Στο Παράρτημα 3 ακολουθούν τα φάσματα και των υπόλοιπων δειγμάτων.

Παρατηρήθηκε ότι τα φάσματα των δειγμάτων παρουσίασαν σημαντικές ομοιότητες. Στον Πίνακα 17 φαίνονται οι κυριότερες απορροφήσεις των φασμάτων φθορισμού καθώς και οι αντίστοιχες αποδόσεις



Εικόνα 43: Φάσμα Φθορισμού του φιστικελαίου oil-AKRAIFNO-2019

Πίνακας 17: Αντιπροσωπευτικές απορροφήσεις φθορισμού φιστικελαίων και οι αντίστοιχες αποδόσεις.

Μήκος κύματος (nm)	Απόδοση
300-350	Τοκοφερόλες
500-600	Βιταμίνη E
660-700	Χλωροφύλλες (α και β) και φαιοφυτίνες (α και β)



Η σχετικά έντονη κορυφή, που παρατηρήθηκε στην περιοχή από περίπου 300-350 nm, για κάθε ένα από τα φιστικέλαια που μελετήθηκαν, αποδόθηκε στην εκπομπή τοκοφερόλης και τοκοτριενόλης (Sikorska *et al.*, 2003; Sikorska, Khmelinskii, Sikorski *et al.*, 2012). Παρατηρήθηκε μία κορυφή μικρής έντασης, στη περιοχή 660-700 nm, η οποία αποδόθηκε στις χλωροφύλλες. Αυτή η κορυφή, σύμφωνα με τους Sikorska *et al.* (2003), που υπάρχει στο ελαιόλαδο και στο λιναρόσπορο, είναι χαρακτηριστική του φθορισμού της ομάδας χλωροφύλλης, η οποία περιλαμβάνει χλωροφύλλη *a* και *b* και φαιοφυτίνες  $\alpha$  και  $\beta$  (Yuan *et al.*, 2020). Οι κορυφές αυτές χαρακτηρίστηκαν και συμφωνούν με την έρευνα των Jing *et al.*, (2016) που χρησιμοποίησαν φυτικά έλαια όπως σογιέλαιο, ηλιέλαιο και αραχιδέλαιο. Επιπλέον, σε κάποια φιστικέλαια παρατηρήθηκε κορυφή πολύ μικρής έντασης κοντά στα 500-600nm, η οποία αποδίδεται στη βιταμίνη E (Milanez *et al.*, 2017). Σύμφωνα με την συγκεκριμένη έρευνα που έγινε σε ελαιόλαδα νοθευμένα με σογιέλαιο, φάνηκε ότι τα ραφιναρισμένα έλαια που έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις προϊόντων οξειδωσης λιπαρών οξέων που συνήθως σχετίζονται με τη διεργασία εξευγενισμού, είχαν υψηλότερες εντάσεις φθορισμού μεταξύ 400 και 500 nm. Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως ένας τρόπος για την αυθεντικότητα και άλλων φυτικών ελαίων.

Οι τοκοφερόλες ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  και  $\delta$ ) υπάρχουν σε έλαια σε μεταβλητές ποσότητες, από 70 έως 1900mg/kg, ανάλογα με τον τύπο του ελαίου (Man, 1999). Οι χρωστικές της ομάδας χλωροφύλλης εμφανίζονται κυρίως σε ακατέργαστα έλαια που λαμβάνονται απευθείας από την εκχύλιση ελαιούχων σπόρων και στη συνέχεια αφαιρούνται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας (Man, 1999).

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι χλωροφύλλες που υπάρχουν τόσο στα φιστικέλαια όσο και σε άλλα φυτικά έλαια σχετίζονται με το χρώμα του ελαίου. Σε επαρκώς μεγάλη συγκέντρωση, η χλωροφύλλη δίνει στο λάδι ένα πρασινωπό χρώμα. Ωστόσο, αυτή η χρωστική ουσία μπορεί να εντείνει την οξειδωση και να αλλοιώσει την γεύση του ελαίου, μειώνοντας τη διάρκεια ζωής του. Επομένως, με το φθορισμό μπορούμε να εντοπίσουμε έλαια υψηλής συγκέντρωσης σε χλωροφύλλες. (Yahyavi *et al.*, 2020).

Επιπλέον, έγινε σύγκριση με αποτελέσματα έρευνας που πραγματοποιήθηκε στο ίδιο εργαστήριο και με τα ίδια δείγματα την ίδια χρονική περίοδο, προκειμένου να συγκριθεί η φθορισμομετρία με την υγρή χρωματογραφία λεπτής στιβάδας συζευγμένης με φθορισμομετρικό ανιχνευτή (HPLC-fluorescence). Τα αποτελέσματα της HPLC έδειξαν ότι τα φιστικέλαια με το μεγαλύτερο ποσοστό τοκοφερολών ήταν κατά αύξοντα αριθμό

τα εξής : AKRAIFNO-2019< MYLOI-HLIOS-2019< PERIV-HLIOS-2019< MEND-FTHIOT-2019< MWL-LAM-2-2019< MWL-LAM-1-2019< MAKRH-FTHIOT-2-AIGINA-2019< LEFK-HLIOS-2019< MEG-HLIOS-2019< LAD-FTHIOT-2019< FAROS-HLIOS-2019< MODI-FTHIOT-HLIOS-2019< MEG-KSHRANT-2019< VWV-HLIOS-2019< SOUV-HLIOS-2019< AULWNAS-2018< EVOIA-1-2019.

Ωστόσο, όσον αφορά τα αποτελέσματα του φθορισμόμετρου, επιλέχθηκαν οι τιμές που αντιστοιχούν στις τοκοφερόλες για το κάθε δείγμα και τα αποτελέσματα καταγράφηκαν κατά αύξοντα αριθμό και παραθέτονται στον ακόλουθο πίνακα.

**Πίνακας 18:** Εμβαδόν περιοχής που αντιστοιχεί στις τοκοφερόλες των φυστικελαίων.

<b>Δείγματα</b>	<b>Εμβαδόν περιοχής τοκοφερολών (295-360 nm)<sup>a</sup></b>
<b>FAROS-HLIOS-2019</b>	6121,42
<b>MEND-FTHIOT-2019</b>	8145,97
<b>MWL-LAM-2-2019</b>	10659,85
<b>MODI-FTHIOT-HLIOS-2019</b>	12442,76
<b>PERIV-HLIOS-2019</b>	13425,84
<b>MEG-HLIOS-2019</b>	14708,91
<b>MYLOI-HLIOS-2019</b>	16061,69
<b>AKRAIFNO-2019</b>	17017,52
<b>EVOIA-1-2019</b>	18136,77
<b>LAD-FTHIOT-2019</b>	18701,20
<b>MEG-KSHRANT-2019</b>	20498,88
<b>MWL-LAM-1-2019</b>	21938,14
<b>VWV-HLIOS-2019</b>	23002,96
<b>SOUV-HLIOS-2019</b>	24868,80
<b>MAKRH-FTHIOT-2-AIGINA-2019</b>	30177,78
<b>LEFK-HLIOS-2019</b>	30183,09
<b>AULWNAS-2018</b>	36000,08

Όπως παρατηρήθηκε από τα αποτελέσματα της φθορισμομετρίας τα δείγματα των φυστικελαίων δεν είναι αναλογικά σε σχέση με αυτά της υγρής χρωματογραφίας. Ποιο συγκεκριμένα, στην HPLC το δείγμα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση τοκοφερολών ήταν το MEG-KSHRANT-2019 ενώ στην φθορισμομετρία ήταν το AULWNAS-2018.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι δεν μπορεί να γίνει συσχέτιση των τοκοφερολών των δειγμάτων μεταξύ υγρής χρωματογραφίας συζευγμένης με φθορισμομετρικό ανιχνευτή και φθορισμομετρίας λόγω της φύσης του δείγματος το οποίο δίνει χαμηλή ένταση φθορισμού.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10<sup>ο</sup>: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη φιστικελαιών που προέρχονται από κελυφωτά φιστίκια (*Pistachia vera*) ποικιλίας Αιγίνης από διάφορες ελληνικές γεωγραφικές περιοχές.

Αρχικά, έγινε η παραλαβή των φιστικελαιών, η οποία πραγματοποιήθηκε με ημισυνεχή εκχύλιση με οργανικό διαλύτη (πετρελαϊκό αιθέρα) σε συσκευή Soxhlet σύμφωνα με την επίσημη μέθοδο 925.40 του ΑΟΑC, με σκοπό την απόδοση σε έλαιο στο σπέρμα των φιστικιών όλων των δειγμάτων. Η απόδοση σε φιστικέλαιο των δειγμάτων έδειξε ότι κυμαίνεται από 46,34 έως 79,83%, με μέση τιμή 57,41% w/w και είναι σχετικά υψηλότερη από τις αποδόσεις άλλων φιστικιών καθώς και άλλων ξηρών καρπών. Η χαμηλότερη και η υψηλότερη απόδοση σε έλαιο παρατηρήθηκε στα δείγματα EVOIA-1-2019 και SOUV-HLIOS-2019 αντίστοιχα.

Ακολούθως, προσδιορίστηκε η ελεύθερη οξύτητα και η περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα. Οι τιμές της ελεύθερης οξύτητας των ελαίων και οι τιμές των ελεύθερων λιπαρών οξέων, εκφρασμένες σε mg ελαϊκού οξέος ανά g ξηρού δείγματος, κυμάνθηκαν από 0,989-3,035 με μέση τιμή 2,248 και 0,498-1,527 με μέση τιμή 1,131. Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι την υψηλότερη περιεκτικότητα σε ελεύθερα λιπαρά οξέα την είχε το MEG-HLIOS-2019 ενώ την χαμηλότερη το LAD-FTHIOT-2019. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το σύνολο των φιστικελαιών είχαν χαμηλή περιεκτικότητα ελεύθερων λιπαρών οξέων και χαμηλή τιμή ελεύθερης οξύτητας και ήταν εντός των ορίων που ορίζει ο Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ. 2568/91 για το ελαιόλαδο γεγονός που υποδηλώνει έλαια υψηλής ποιότητας.

Ακολούθησε η εκτίμηση της αντιοξειδωτικής ικανότητας των φιστικελαιών με τις δοκιμές ABTS και DPPH. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως ποσοστό παρεμποδιστικής δράσης (I %). Στην περίπτωση του ABTS οι τιμές κυμάνθηκαν από 1,615% έως 48,394%. Το φιστικέλαιο με την ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση ήταν το MODI-FTHIOT-HLIOS-2019 ενώ με την μικρότερη ήταν το AULWNAS-2019. Στην περίπτωση του DPPH, οι τιμές κυμάνθηκαν από 30,211% έως 70,104% με μέση τιμή 46,271%. Την ισχυρότερη αντιοξειδωτική δράση την είχε το LAD-FTHIOT-2019 ενώ την μικρότερη το AULWNAS-2019. Το γεγονός αυτό πιθανότατα σχετίζεται με την υψηλότερη συγκέντρωση αντιοξειδωτικών (κυρίως τοκοφερόλες) στο κλάσμα λίπους,

γεγονός που υποδηλώνει ότι δεν καταστρέφονται τα αντιοξειδωτικά κατά την διαδικασία της εκχύλισης.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε φασματοσκοπική μελέτη (UV-Vis, FTIR, Raman, φθορισμό) με σκοπό τον γρήγορο προσδιορισμό βασικών συστατικών των φιστικελαίων. Με χρήση της φασματοσκοπίας UV-Vis προσδιορίστηκαν οι δείκτες  $k$ . Οι δείκτες  $k$  σχετίζονται με την ποιότητα των ελαίων και είναι γρήγοροι δείκτες προσδιορισμού της ποιότητας. Οι τιμές  $k_{232}$  κυμάνθηκαν από 0,01-0,08 με μέση τιμή 0,06 και οι τιμές  $k_{270}$  από 0,01-0,05 με μέση τιμή 0,02. Όλες οι τιμές  $\Delta k$  βρέθηκαν μικρότερες από 0,01 ενώ ο δείκτης  $R$  κυμάνθηκε από 0,59-8,46 με μέση τιμή 4,55. Με βάση τις προηγούμενες τιμές προκύπτει ότι το σύνολο των φιστικελαίων είναι στα όρια του κανονισμού (ΕΟΚ) αριθ. 2568/91 όπως αυτός ορίζει τις τιμές των παραπάνω μεγεθών για το ελαιόλαδο. Επομένως όλα τα φιστικέλαια μπορούν να θεωρηθούν υψηλής ποιότητας.

Τέλος η φασματοσκοπική μελέτη έδειξε ότι τόσο στα φάσματα FTIR όσο και στα φάσματα Raman, επικράτησε ο χημειότυπος των λιπαρών οξέων ενώ στα φάσματα φθορισμού ο χημειότυπος των τοκοφερολών. Τα αποτελέσματα των φασματοσκοπικών αναλύσεων ταυτίζονται και με τη βιβλιογραφία. Επομένως οι φασματοσκοπικές τεχνικές, έχουν μεγάλες δυνατότητες για τον χαρακτηρισμό των διαφόρων δειγμάτων ελαίου και ως εκ τούτου την ανίχνευση της νοθείας τους. Είναι γρήγορες, οικονομικές και φιλικές προς το περιβάλλον.

Μελλοντικά, η παρούσα έρευνα θα μπορούσε να επεκταθεί:

Εξέταση, ανάπτυξη και σύγκριση άλλων υψηλής απόδοσης πράσινων διεργασιών εκχύλισης, όπως η εκχύλιση με μικροκύματα και υπερήχους.

- ✓ Μελέτη μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων από διαφορετικές περιοχές της Ελλάδος και σε διαφορετικές περιόδους συγκομιδής (ή/και σύγκριση με άλλους παράγοντες όπως ποικιλία, τρόποι ξήρανσης, αποθήκευσης κ.α) με χρήση φασματοσκοπικών τεχνικών (FTIR, Raman, φθορισμομετρίας), με σκοπό την ανάπτυξη χημειομετρικών μοντέλων διαφοροποίησης.
- ✓ Δημιουργία βιβλιοθηκών-ορίων που σχετίζονται με την ποιότητα των φιστικελαίων όπως γίνεται με το ελαιόλαδο (π.χ οξύτητα, δείκτες  $k$  κ.α).
- ✓ Επιβεβαίωση αποτελεσμάτων αντιοξειδωτικών δοκιμών με φασματοσκοπικές αναλύσεις.

- ✓ Επιβεβαίωση αποτελεσμάτων δεικτών k, αντιοξειδωτικών με φθοριμομετρία για διαχώρισμό ελαίων με βάση την ποιότητα.
- ✓ Ανάπτυξη τελικών προϊόντων τροφίμων ή καλλυντικών στα όποια θα περιέχονται φυσικά εκχυλίσματα προερχόμενα από τις προτεινόμενες πράσινες μεθόδους εκχύλισης. Μελέτη της λειτουργικότητας και της βιοδιαθεσιμότητας των ελαίων σε διάφορα συστήματα προϊόντων.
- ✓ Μελέτη της διάρκειας ζωής των ελαίων τόσο μικροβιακά όσο και ως προς τη διατήρηση της βιοδραστικότητας τους σε σχέση με το χρόνο και τις συνθήκες συντήρησης.
- ✓ Μελέτη της αξιοποίησης των υπολειμμάτων (κελύφη), ώστε να μειωθεί σημαντικά ο όγκος των υπολειμμάτων και να μην προκαλείται μεγαλύτερο πρόβλημα από την απόθεση τους στο περιβάλλον.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### ΕΛΛΗΝΙΚΗ

Ανδρικόπουλος Κ. Νικόλαος.: Ανάλυση Τροφίμων. Θεωρία μεθοδολογίας και οργανολογίας και εργαστηριακές ασκήσεις. Β' έκδοση. Έκδοση Μπιστικέα, 2015 Αθήνα, ISBN 978-960-87371-9-8.

Άρθρο 71, Κώδικας τροφίμων και ποτών: Ελαιόλαδο.

Βαλάση Χ. Λυδία (2016) , Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός αφλατοξίνης σε κελυφωτά φιστίκια και φιστικέλαιο Αιγίνης με τις φασματοσκοπικές τεχνικές FT-IT και Raman. Μεταπτυχιακό πρόγραμμα: Επιστήμη και Τεχνολογία Τροφίμων και Διατροφή του Ανθρώπου, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Γεωργιάδου Μαρία (2009). Μελέτη του προβλήματος των αφλατοξινών σε κελυφωτά φιστίκια. Μεταπτυχιακό πρόγραμμα: Συστήματα Διασφάλισης Ποιότητας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Ζωσιμίδου Σοφία Σ. (2018), Παρασκευή καλλυντικών γαλακτωμάτων από έλαιο Ιπποφαούς που παρήχθη με διάφορες μεθόδους. Μελέτη αντιοξειδωτικών, αντηλιακών και χημικών ιδιοτήτων. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης ,Σχολή Θετικών Επιστήμων, Τμήμα Χημείας.

Κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ. 2568/91 της Επιτροπής, της 11ης Ιουλίου 1991, για τα χαρακτηριστικά του ελαιολάδου και των πυρηνελαίων καθώς και για τις σχετικές μεθόδους ανάλυσης. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content /EN/TXT/ ?uri=CELEX% 3A01991R2568-20151016>

Ξαγοράρης Β. Μαρίνος (2018). Μελέτη της χημικής σύστασης και αντιοξειδωτικής ικανότητας φαινολικών συστατικών στέμφυλων προερχόμενων από ποικιλίες των ιόνων νησιών. Επιστήμη τροφίμων τροφίμων και διατροφής του ανθρώπου, Μεταπτυχιακό πρόγραμμα: Μελέτη και Αξιοποίηση Φυσικών Προϊόντων, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Παππάς, Χ. (2000). Φασματοσκοπική μελέτη συστατικών του φυτού κενάφ (*Hibiscus cannabinus L.*). Διδακτορική διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Ρέππας Ε. Κυριάκος (2012) , Επιχειρηματικό σχέδιο για τη δημιουργία τροποποιητικής εξαγωγικής μονάδας ελαιολάδου, Μεταπτυχιακό πρόγραμμα: Οργάνωση και Διοίκηση Επιχειρήσεων Τροφίμων & Γεωργίας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

## **ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ**

Abdolshahi.A., Mortazavi.S.A., Shabani.A.A., Elhamirad.A.H., Taheri.M. (2011). Evaluation of protein fat and fatty acids content of the pistachio cultivars of Dameghan, Journal of nuts (International Journal of Nuts and Related Sciences), Volume 2 , Number 4; Page(s) 15 To 24.

Akin-Osanaiye Catherine Bukola, Gabriel Adeyemi Francis, Alaje Patience and Omoniyi Ahmed Olalekan, (2015). Effects of different storage temperature on the physicochemical properties of cooking oils available in nigeria markets, European Journal of Academic Essays 2(10): 7-14, January.

Al-Bachira M. and Othmana Y. (2019). Detection of long storage and sunflower adulteration of olive oils using an Ultra-Violet (UV) spectroscopy method. International Journal of Food Studies , October 2019, Volume 8, pages 34–42.

Ardabili A. Gohari, R. Farhoosh and M. H. Haddad Khodaparast (2011).Chemical composition and physicochemical properties of pumpkin seeds (*Cucurbitapepo Subsp. pepo Var. Styriaka*) Grown in Iran . J. Agr. Sci. Tech. (2011), Volume. 13, pages 1053-1063.

Arena.E., Campisi, S., Fallico, B. and Maccarone, E. (2007) Distribution of fatty acids and phytosterols as a criterion to discriminate geographic origin of pistachio seeds. Food Chemistry, Volume 104, pages 403-408.

Baeten V., J.A.F. Pierna, P. Dardenne, M. Meuren, D.L. GarcíaGonzález, R. Aparicio-Ruiz (2005), Detection of the presence of hazelnut oil in olive oil by FT-Raman and FT-MIR spectroscopy. Journal of Agricultural and Food Chemistry, Volume 53, Issue 16, 10 August 2005, Pages 6201-6206.

Bail.S, Stuebiger.G, Unterweger.H, Buchbauer.G, Krist.S (2009). Characterization of volatile compounds and triacylglycerol profiles of nut oils using SPME-GC-MS and MALDI-TOF-MS. European Journal of Lipid Science and Technology, 111 (2) , Pages 170-182.



Bellomo.M.G. and Fallico. B. (2007). Anthocyanins, Chlorophylls and Xanthophylls in Pistachio nuts (*Pistacia vera*) of different geographic origin. Journal of Food Composition and Analysis, Volume 20, Pages 352-359.

Brkić Bubola.K., Koprivnjak.O., Sladonja.B. & Belobrajčić.I. (2014). Influence of storage temperature on quality parameters, phenols and volatile compounds of croatian virgin olive oils. Grasas y Aceites, 65. doi:10.3989/gya.0222141.

Casale Monica , Paolo Oliveri, Chiara Casolino, Nicoletta Sinelli, Paola Zunin, Carla Armanino, Michele Forina, Silvia Lanteri (2012).Characterisation of PDO olive oil Chianti Classico by non-selective (UV-visible, NIR and MIR spectroscopy) and selective (fatty acid composition) analytical techniques. Chemistry, Medicine Published in Analyticachimicaacta 2012 , DOI:10.1016/j.aca.2011.11.015.

Clodoveo M.L., (2012). Malaxation: influence on virgin olive oil quality Past present and future - an overview, Trends Food Sci Tech, Volume 25(1), Pages 13 – 23.

Daneshmandi M.S., M. Azizi, R. Farhoosh, (2014), The study on physical, chemical and biochemical characteristics of pistachio (*Pistacia vera*.L. Cv. Daneshmandi) and its comparison to some commercial cultivars from Iran, J. Hortic. Sci., 28 (1) (2014), Pages 10-17.

Delgado Teresa, Ricardo Malheiro, José Alberto Pereira ,Elsa Ramalhosa (2020), Hazelnut (*Corylus avellana* L.) kernels as a source of antioxidants and their potential in relation to other nuts. Industrial Crops and Products, Volume 32, Issue 3, November 2010, Pages 621-626.

Dini.H, Farrokhi.N, Sedaghat.M, Bagheri.N, Mohammadkhani,(2016), Evaluation of oxidative stability and shelf-life prediction of pistachio oil using rancimat, J.Rafsanjan Univ. Med. Sci., Volume 15 (5), Pages 399-412.

El-Abassy, R.M., Donfack, P., Materny, A.Email Author (2009), Rapid determination of free fatty acid in extra virgin olive oil by raman spectroscopy and multivariate analysis. Journal of the American Oil Chemists' Society Volume 86, Issue 6, June 2009, Pages 507-511.

Ewa Sikorska, Tomasz Górecki ,Igor V Khmelinskii ,Marek Sikorski , Jacek Koziol (2005). Classification of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy. Food Chemistry ,Volume 89, Issue 2, February 2005, Pages 217-225.

Fabani P.María , Lorena Luna, María V.Baroni, Magdalena V.Monferran, Maximiliano Ighani, Alejandro Tapia, Daniel A.Wunderlin, Gabriela Egly Feresin (2013) .Pistachio (*Pistacia vera var Kerman*) from Argentinean cultivars. A natural product with potential to improve human health. Journal of Functional Foods,Volume 5, Issue 3, July 2013, Pages 1347-1356.

Ferguson L., Polito.V. & Kallsen.C, (2005).The pistachio tree: Botany and physiology and factors that affect yield. In: L. Ferguson (Ed.), Pistachio production manual (pp. 31-39). USA: University of California Inc.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). FAOSTAT-Agriculture. <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>.

Foti M. C, Daquino C. & Geraci C. (2004). Electron-transfer reaction of cinnamic acids and their methyl esters with the DPPH• radical in alcoholic solutions. The Journal of organic chemistry, 69(7),2309-2314.

Fregapane Giuseppe, Eduardo Guisantes-Batan, Rosa M.Ojeda-Amador, María Desamparados Salvador, (2020), Development of functional edible oils enriched with pistachio and walnut phenolic extracts. Food Chemistry, Volume 310, 25 April 2020, 125917.

Georgia. F., Apostolos.S., George.S., Emmanuel.S. and Photis.D. (2005). Detection of extra virgin olive oil adulteration with lampante olive oil and refined olive oil using nuclear magnetic resonance spectroscopy and multivariate statistical analysis. Journal of Agricultural and Food Chemistry 53(8):2810-6, DOI: 10.1021/jf040279t.

Georgiadou.M., Dimou.A., & Yanniotis.S. (2012). Aflatoxin contamination in pistachio nuts: A farm to storage study. Food Control, 26, 580-586.

Grippi. F., Crosta. L., Aiello.G., Tolomeo.M., Oliveri.F., Gebbia.N. and Curione.A. (2008). Determination of stilbenes in Sicilian pistachio by high-performance liquid

chromatographic diode array (HPLC-DAD/FLD) and evaluation of eventually mycotoxin contamination. *Food Chemistry*, 107, 483-488.

Gutiérrez Luis-Felipe, Quiñones-Segura Yolanda, Zain Sanchez- Reinoso, Diego Díaz Leonardo, Jormagn Israel Abril (2017) ,Physicochemical properties of oils extracted from  $\gamma$ -irradiated Sacha Inchi (*Plukenetia volubilis* L.) seeds. *Food Chemistry* Volume 237, Pages 581-587.

Harris. L. J. (2013). Improving the safety and quality of nuts, *Food Science, Technology and Nutrition*. UK: Woodhead Publishing Inc.

Houshia Orwa Jaber, Oday Zaid, Hazem Shqair, Motasem Zaid, Nashida Fashafsheh, Reeman Bzoor (2014), Effect of olive oil adulteration on peroxide value, Delta-K and on the acidity Nabali-Baladi Olive Oil Quality, Jenin, Palestine, *Advances in Life Sciences*, 4(5): 235-244, DOI: 10.5923/j.als.20140405.04.

Huang Dejian, Boxin Ou, Ronald L. Prior (2005).The Chemistry behind antioxidant capacity assays,*Journal of Agricultural Food Chemistry*, 2005, 6,1841-1856.

J.M. de Man (1999). *Principles of food chemistry*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (1999).

Jentzsch Vargas.P. & Ciobotă.V. (2014). Raman spectroscopy as an analytical tool for analysis of vegetable and essential oils. *Flavour and Fragrance Journal*, 29(5), 287–295, doi:10.1002/ffj.3203.

Jing Xu, Liu Xiao-Fei, Wang Yu-Tian (2016). A detection method of vegetable oils in edible blended oil based on three-dimensional fluorescence spectroscopy technique. *Food Chemistry*, Volume 212, 1 December 2016, Pages 72-77.

Khan M.K., Abert-Vian M., Fabiano-Tixier A.S., Dangles O., Chemat F. (2010). Ultrasound assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (*Citrus sinensis* L.) peel. *Food Chemistry*. 119: 851-858.

Khan.J.I, Kennedy.T.J. and Christian.D.R. (2012). *Basic principles of forensic chemistry*. Springer Science and Business Media, LLC, pp. 111, 127-132

Kim D.-O., Lee K.W., Lee H.J., Lee C.Y (2002). Vitamin C equivalent antioxidant capacity (VCEAC) of phenolic phytochemicals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 3713–3717.

Kiritsakis.A., Kanavouras.A. & Kiritsakis.K. (2002). Chemical analysis, quality control and packaging issues of olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 628–638. doi:10.1002/chin.200307280.

Kola Osman, Safiyemeryem Özer (2015). Fatty acid profile determination of cold pressed oil of some nut fruits. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse* 92(2):107-111, April 2015.

Konuskan Dilsat Bozdogan, Mehmet Arslan, Abdullah Oksuz, (2019). Physicochemical properties of cold pressed sunflower, peanut, rapeseed, mustard and olive oils grown in the Eastern Mediterranean region. *Saudi Journal of Biological Sciences*, Volume 26, Issue 2, February, Pages 340-344. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2018.04.005>.

Ling.B, X.Yang, R.Li, Wang.S (2015) .Physicochemical properties, volatile compounds and oxidative stability of cold pressed kernel oils from raw and roasted pistachio (*Pistacia vera* L. Var Kerman) *European Journal of Lipid Science and Technology*, 118, pp. 1368-1379.

Liu Huan, Yi Chen, Ce Shi, Xinting Yang, Donghai Han (2020). FT-IR and Raman spectroscopy data fusion with chemometrics for simultaneous determination of chemical quality indices of edible oils during thermal oxidation, *LWT: Volume 119*, 108906, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108906>.

López-Sánchez M., M.J. Ayora-Cañada, A. Molina-Díaz, (2010) .Olive fruit growth and ripening as seen by vibrational spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volume 58, Pages. 82-87.

Lou Z., Wang H., Zhang M., Wang Z. (2010). Improved extraction of oil from chickpea under ultrasound in a dynamic system. *Journal of Food Engineering*. 98: 13-18.

M. Barghchi, P. G. Alderson (1999), *Pistachio (Pistacia vera L.)*, Part of the *Biotechnology in Agriculture and Forestry book series (AGRICULTURE , Volume 5)*

Mahmoudi. R., Norian. R., Katirae. F., Pajohi-Alamoti. M. R. & Emami.S. J. (2014). Occurrence of aflatoxin B1 in pistachio nuts during various preparing processes: Tracing from Iran. *Mycology Research*, 1(1), 1-5.

Milanez Karla Danielle Tavares Melo, Thiago César Araújo Nóbrega, Danielle Silva Nascimento, Matías Insausti, Beatriz Susana Fernández Band, Márcio José Coelho Pontes (2017) .Multivariate modeling for detecting adulteration of extra virgin olive oil with soybean oil using fluorescence and UV–Vis spectroscopies: A preliminary approach. *LWT - Food Science and Technology*, Volume 85, Part A, November, Pages 9-15. Volume 112, June 2020, 107145.

Mohamed Shatha Abdullah Ridha Allaith, Dhia Falih Al-fekaiki, M. AA Issirag. (2019). Identification of *Pistacia vera* and *Prunus amygdalus Batsch* seed oils using GC-MS as useful methodology for chemical classification. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 388, 012061. doi:10.1088/1755-1315/388/1/012061.

Muik. B., Lendl. B., Molina-Díaz.A., Ayora-Cañada.M.J (2003) .Direct, reagent-free determination of free fatty acid content in olive oil and olives by Fourier transform Raman spectrometry. *Analytica Chimica Acta* ,Volume 487, Issue 2, 8 July 2003, Pages 211-220.

Nazima Sddiqui, Adeel Ahmad (2013). Infrared spectroscopic studies on edible and medicinal oils. Biophysics research laboratory, department of physics, Nizam College, Osmania University, *International Journal of Science, Environment and Technology*, Volume.2 , No6, pages 1297-1306 ,ISSN 2278-3687(O).

Oguz Uncu, Banu Ozen, Figen Tokatli (2019).Use of FTIR and UV–visible spectroscopy in determination of chemical characteristics of olive oils. *Talanta* Volume 201, Pages 65-73.

Oliveira.A., Sousa. J., SáMorais I.C.F.R., Ferreira, A. Bento, L.M. Estevinho, J.A.Pereira (2008), Chemical composition, and antioxidant and antimicrobial activities of three hazelnut (*Corylus avellana L.*) cultivars, *Food Chem. Toxicol.*,Volume 46, pages 1801-1807.

Otemuyiwa.I.O., Adewusi.S.R.A (2013). Fatty acid, aarotenoid and tocopherol content of some fast foods from a Nigerian eatery. *Food Nutr. Res.* 2013, 1, 82–86.

Özbek H.N., D. KoçakYanık, S. Fadiloğlu, H. KeskinÇavdar, F. Göğüş (2018). Microwave-assisted extraction of non-polar compounds from pistachio hull and characterization of extracts. *International Journal of Fats and Oils*, Volume 69, No3.

Patterson H.B.W. (2011). *Hydrogenation of Fats and Oils (Second Edition) Theory and Practice*, Chapter 12 - Quality and Control , Pages 329-350.

Portarena Silvia, Chiara Anselmi, Claudia Zadra, Daniela Farinelli, Franco Famiani, Chiara Baldacchini (2019). Cultivar discrimination, fatty acid profile and carotenoid characterization of monovarietal olive oils by Raman spectroscopy at a single glance. *Food Control*, Volume 96, February 2019, Pages 137-145.

Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, Volume 26, Pages 1231-1237.

Rodriguez-Bencomo J.J., Kelebek H., Sonmezdag A.S, Rodriguez-Alcala L.M., Fontecha J., S. Selli (2015). Characterization of the aroma-active, phenolic, and lipid profiles of the pistachio (*Pistacia vera* L.) nut as affected by the single and double roasting process. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63 (35), pp. 7830-7839.

Rohman A., CheMan Y.B. (2010). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. *Food Research International*, Volume 43, Issue 3, Pages 886-892.

Sakar E.H., Yamani M. El, Rharrabti Y. (2017). Variability of oil content and its physico-chemical traits from five almond (*Prunisdulcis*) cultivars grown in northern Morocco. *Journal of materials and Environmental Sciences*, 2017 Volume 8, Issue 8, Page 2679-2686, ISSN : 2028-2508.

Satil F., Azcon N., K.H.C. Baser (2003). Fatty acid composition of pistachio nuts in Turkey, *Chemistry of Natural Compounds*, Volume 39, Issue 4, July 2003, Pages 322-324.

Segura.C, Javierre.M.A, Lizarraga.E. Ros (2006). Other relevant components of nuts: Phytosterols, folate and minerals. *British Journal of Nutrition*, Volume 96, pages 36-44.

Sikorska Ewa, A. Romaniuk, I.V. Khmelinskii, R. Herance, J.L Bourdelande, J. Koziol, M.Sikorski (2003). Characterization of edible oils using total luminescence spectroscopy. *Journal of Fluorescence*, Volume 14, pages 25-35.

Sikorska Ewa, Igor Khmelinskii, Marek Sikorski (2012). Analysis of olive oils by fluorescence spectroscopy: Methods and Applications. *Olive Oil - Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions*, DOI: 10.5772/30676.

Singh.R. P., K.N.Chidambara Murthy & G. K.Jayaprakasha, (2002). Studies on the antioxidant activity of pomegranate (*Punica granatum*) peel and seed extracts using in vitro models. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50(1), 81-86.

Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. (2005). Αρχές της ενόργανης ανάλυσης, 5η έκδοση, σε μετάφραση των Καραγιάννη Μ.Ι., Ευσταθίου Κ.Η., Χανιωτάκη Ν., Εκδόσεις Κωσταράκης, Αθήνα, ISBN: 960-8278-03-1.

Skoog.D. A., Holler.F. J. & Nieman.T. A. (2002). Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης. Αθήνα: Κωσταράκης

Sonmezdag A.S., Kelebek H., Selli S. (2017). Characterization and comparative evaluation of volatile, phenolic and antioxidant properties of pistachio (*Pistacia vera* L.) hull. *Journal of Essential Oil Research*, Volume 29 (3), Page 262-270.

Tomaino Antonio, Maria Martorana, Teresita Arcoraci, Domenico Monteleone, Corrado Giovinazzo, Antonella Saija, (2010). Antioxidant activity and phenolic profile of pistachio (*Pistacia vera* L., variety Bronte) seeds and skins. *Biochimie*, Volume 92, Issue 9, September 2010, Pages 1115-1122.

U.S.D.A. United State Department of Agriculture, Agricultural Research Service. National Nutrient Database for Standard Reference (2010). Release 23. Nutrient Data Laboratory. <http://www.ars.usda.gov/ba/bhnrc/ndl>, Accessed 23.09.2019.

Ukhanova. M., Wang. X., Baer. D.J., Novotny. J.A., Fredborg. M. and Mai. V. (2014). Effects of almond and pistachio consumption on gut microbiota composition in a randomised cross-over human feeding study. *British Journal of Nutrition*, Volume 111, Page 2146-2152.

Valavanidis A, Nisiotou C, Papageorgiou Y, Kremli I, Satravelas N, Zinieris N, Zygalaki H. 2004. Comparison of the radical scavenging potential of polar and lipidic fractions of olive oil and other vegetable oils under normal conditions and after thermal treatment. *J. Agr. FoodChem.* Volume 52, Page 2358-2365.

Vaskova Hana, Martina Buckova (2018). Multivariate study of Raman spectral data of edible oils. Department of Electronic and Measurements, Department of Food Technology Tomas Bata University in Zlin. E-ISSN: 2224-3496, Volume 14, DOI: 10.1051/mateconf/201712502022.

Vukajlović N.Filip, Dragana Z.Predojević, Kristina O.Miljković, Snežana T.Tanasković, Sonja M.Gvozdenac, Vesna M. Perišić, Filip J.Grbović, Snežana B.Pešić (2019) .Life history of *Plodiainter punctella* (Lepidoptera: Pyralidae) on dried fruits and nuts: Effects of macronutrients and secondary metabolites on immature stages, *Journal of Stored Products Research*, Volume 83, September, Pages 243-253.

Yahyavi Farnaz, Mohammad Alizadeh-Khaledabad, Sodeif Azadmard-Damirchi, (2020). Oil quality of pistachios (*Pistacia vera L.*) grown in East Azarbaijan, Iran, *NFS Journal*, Volume 18, Pages 12-18Oil, <https://doi.org/10.1016/j.nfs.2019.11.001>.

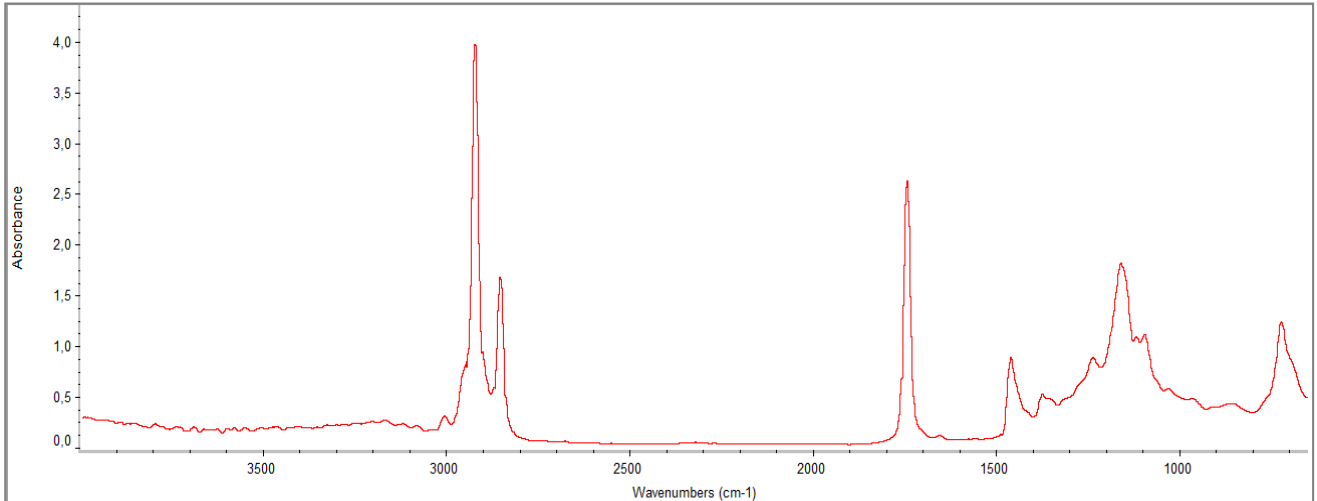
Yang H., J. Irudayaraj, M.M. Paradkar, (2005). Discriminant analysis of edible oils and fats by FTIR, FT-NIR and FT-Raman spectroscopy. *Food Chemistry*, Volume 93, Issue 1, Pages 25-32.

Yuan-Yuan Yuan, Shu-Tao Wang, Jun-Zhu Wang, Qi Cheng, Xi-Jun Wu, De-Ming Kong, (2020). Rapid detection of the authenticity and adulteration of sesame oil using excitation-emission matrix fluorescence and chemometric methods. *Food Control*, Volume 112, June 2020, 107145, <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107145>.

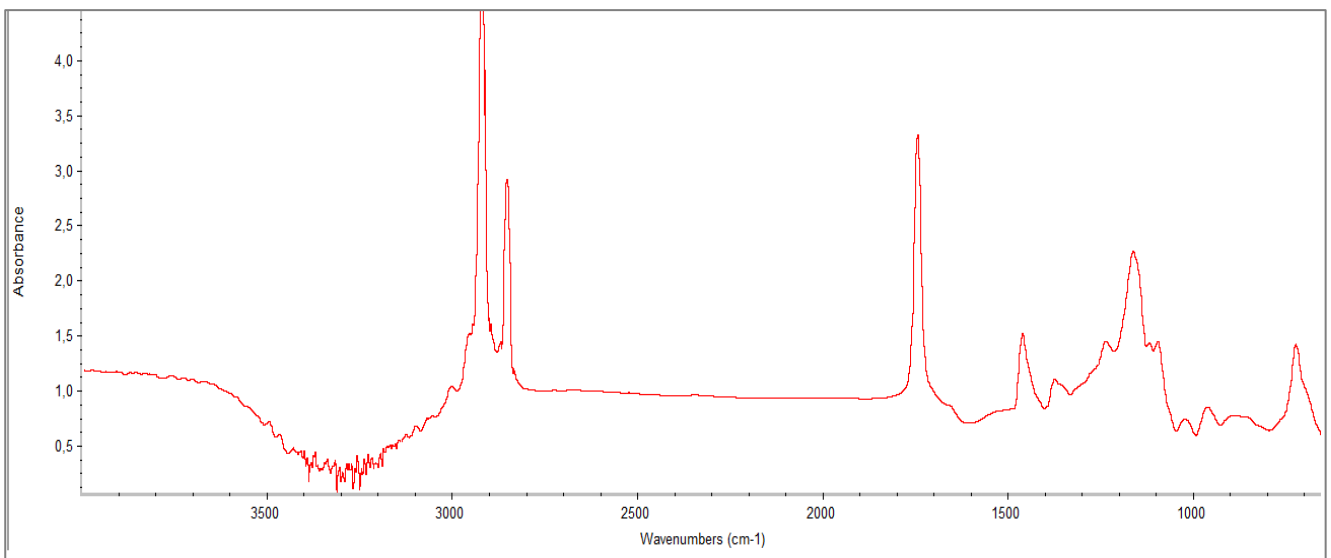


## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

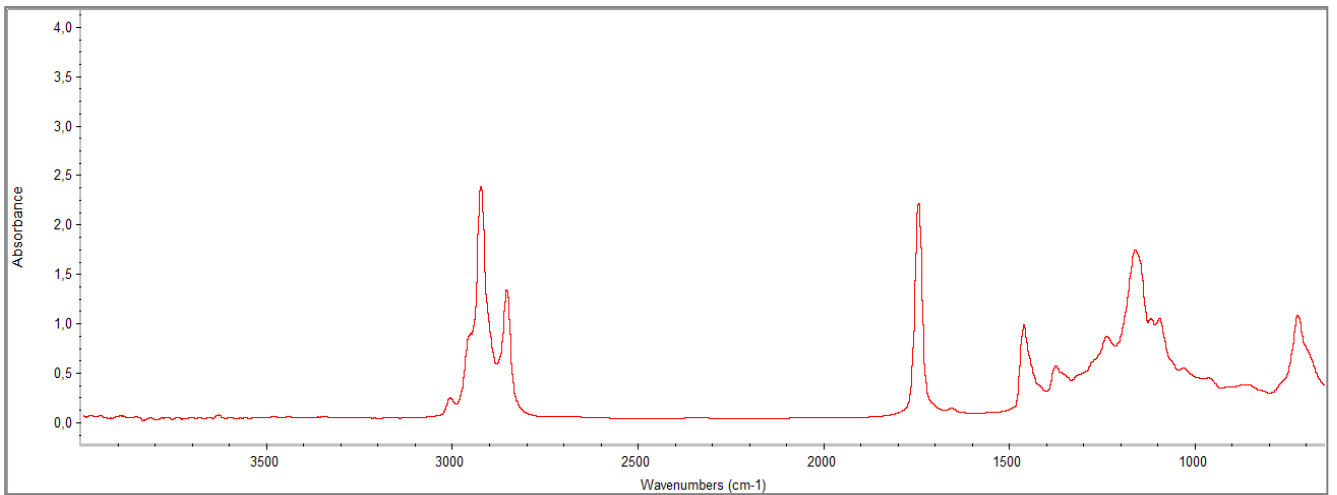
### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1-ΦΑΣΜΑΤΑ FTIR ΦΙΣΤΙΚΕΛΑΙΩΝ



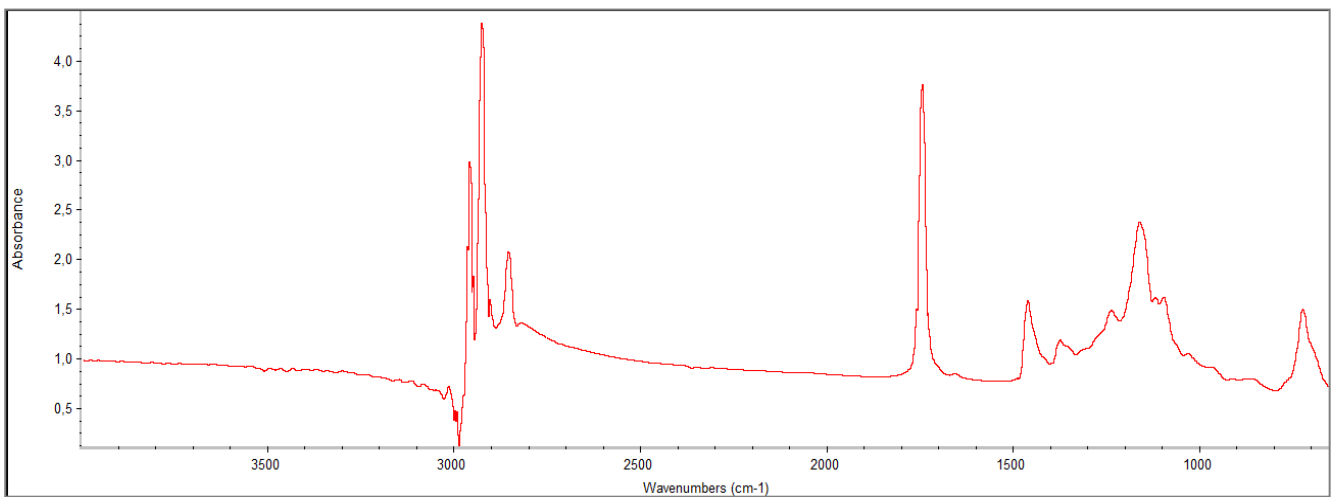
**Π.1.1** :Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-AKRAIFNO-2019.



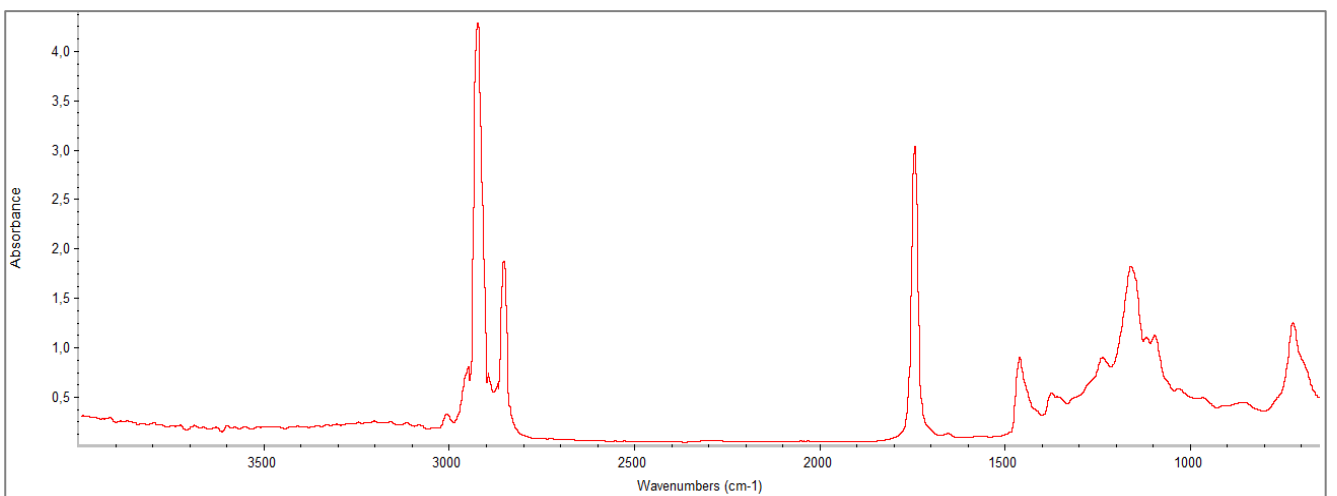
**Π.1.2** : Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-EVOIA-1-2019.



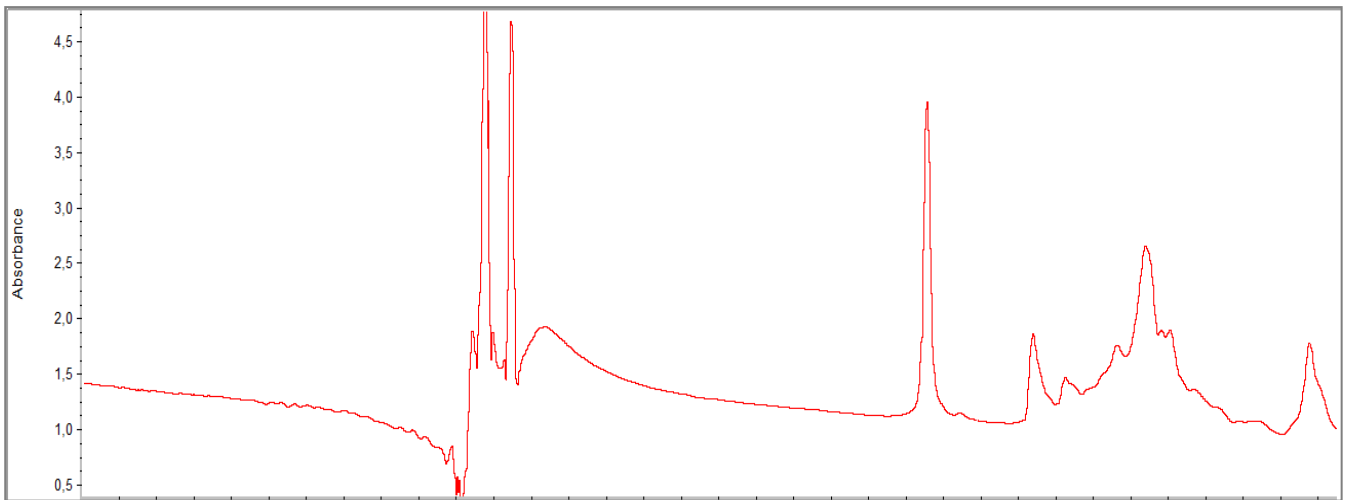
**Π.1.3:** Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-MODI-FTHIOT-2019.



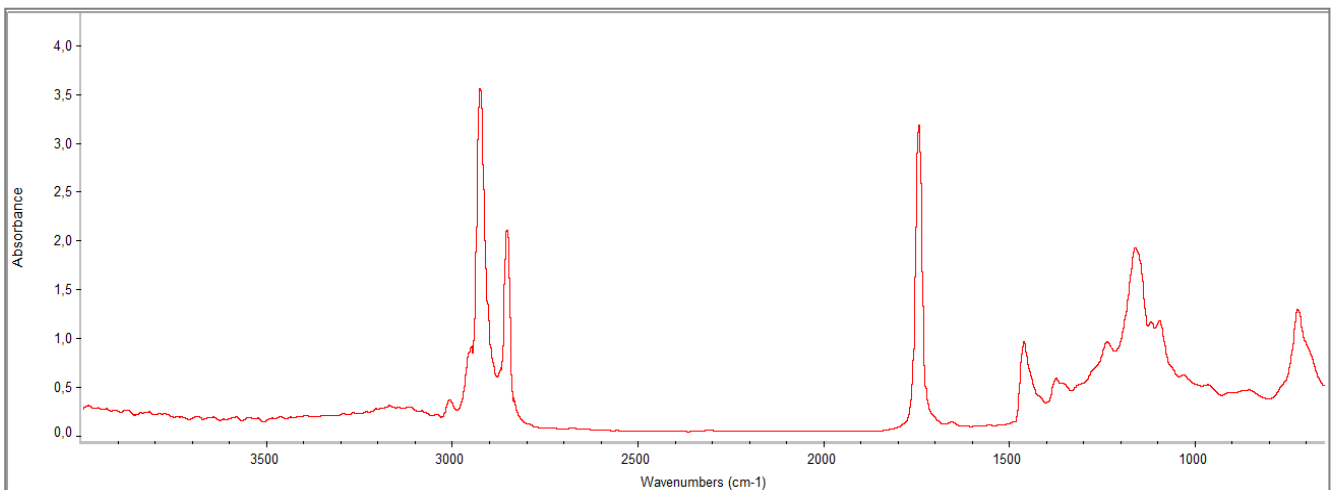
**Π.1.4 :** Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-MEND-FTHIOT-2019.



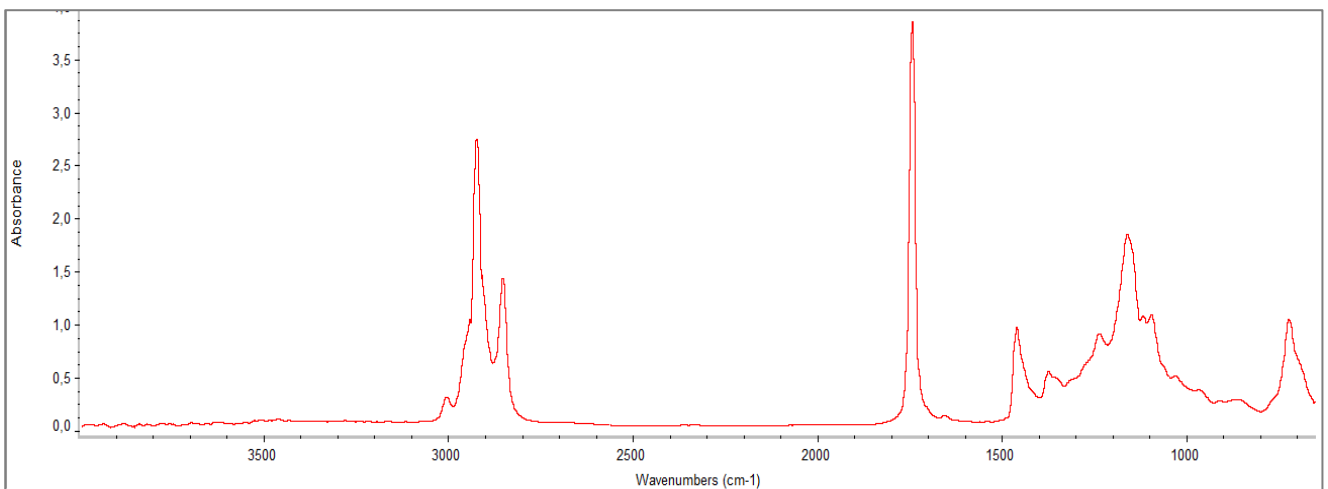
**Π.1.5 :** Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-LAD-FTHIOT-2019.



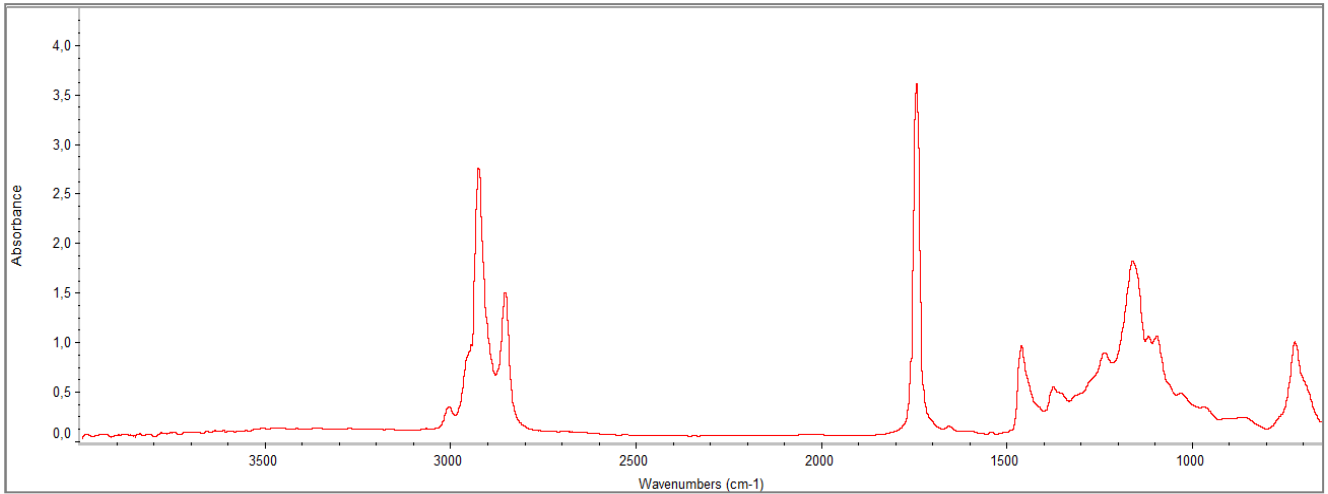
**Π.1.6** :Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-MWL-LAM-1-2019.



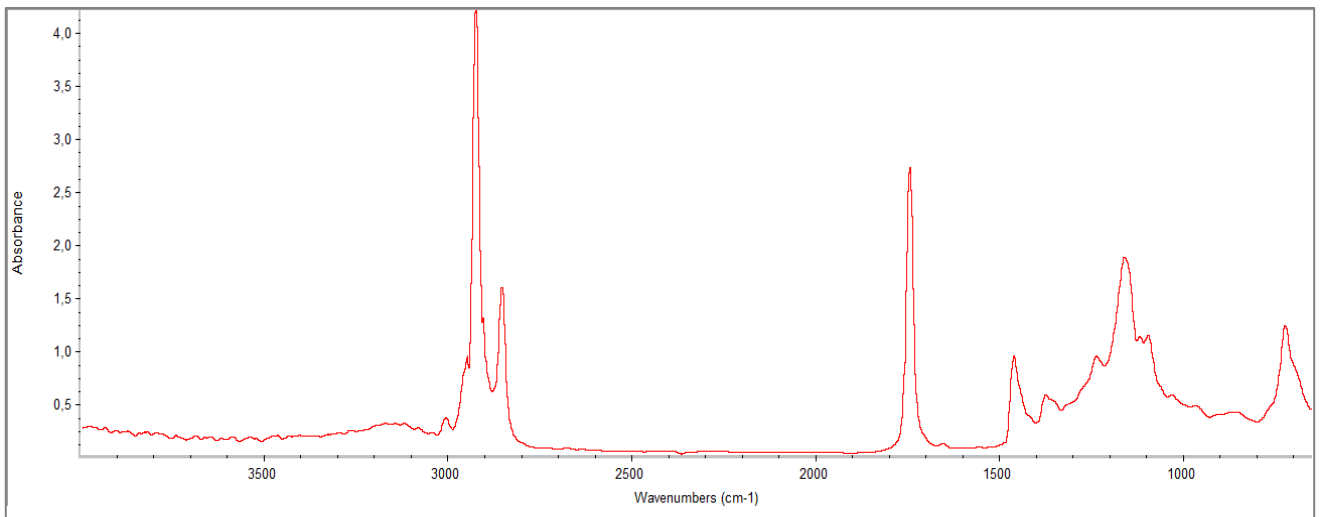
**Π.1.7** :Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-MWL-LAM-2-2019.



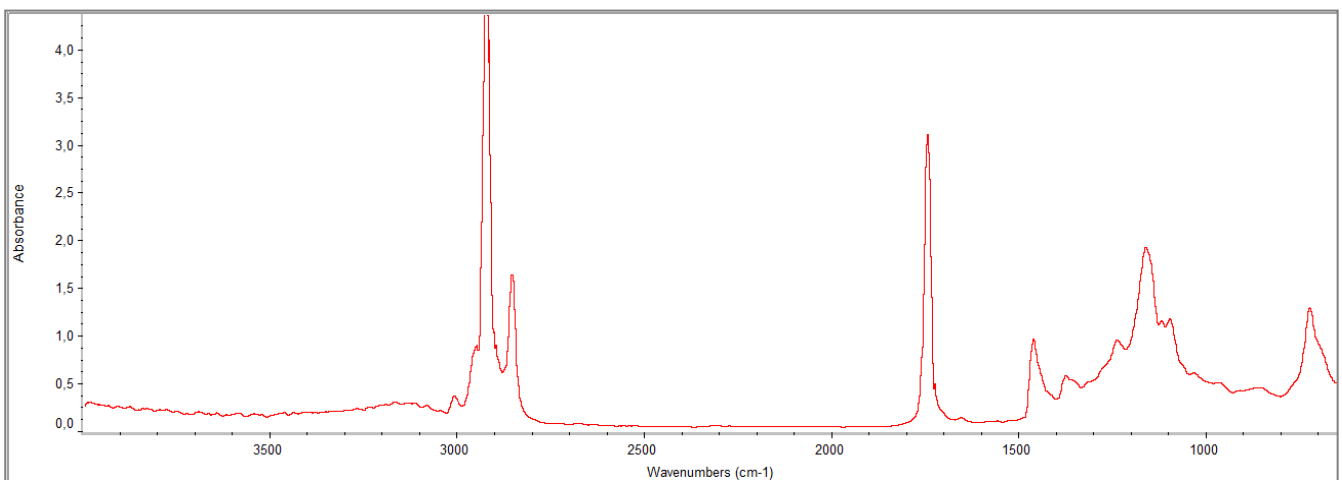
**Π.1.8** :Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-MEG-HLIOS-2019.



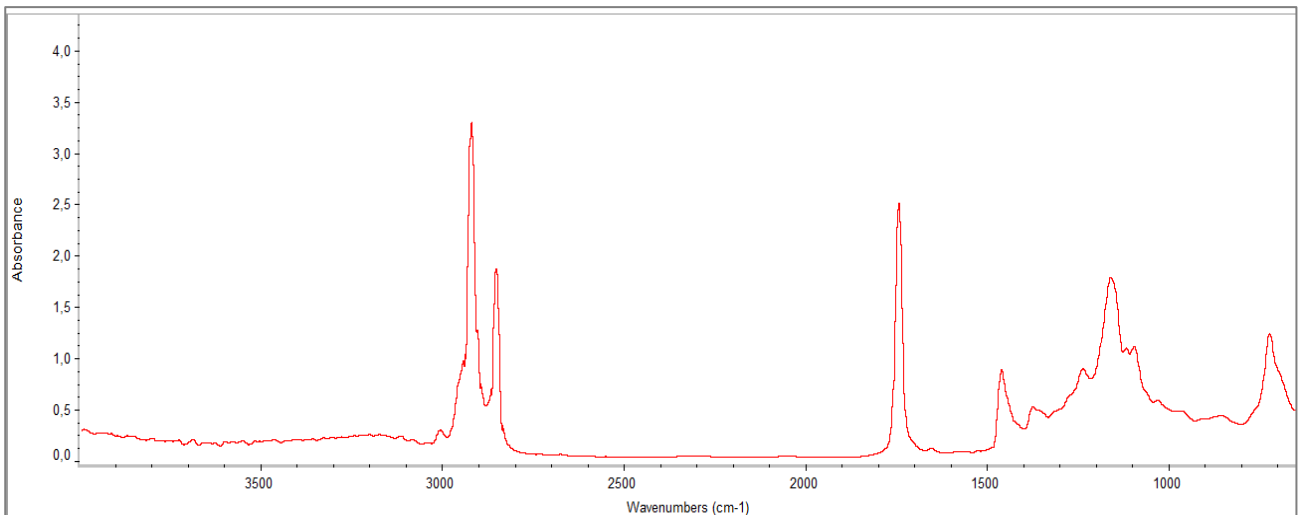
**Π.1.9** :Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-MEG-KSHRANT-2019.



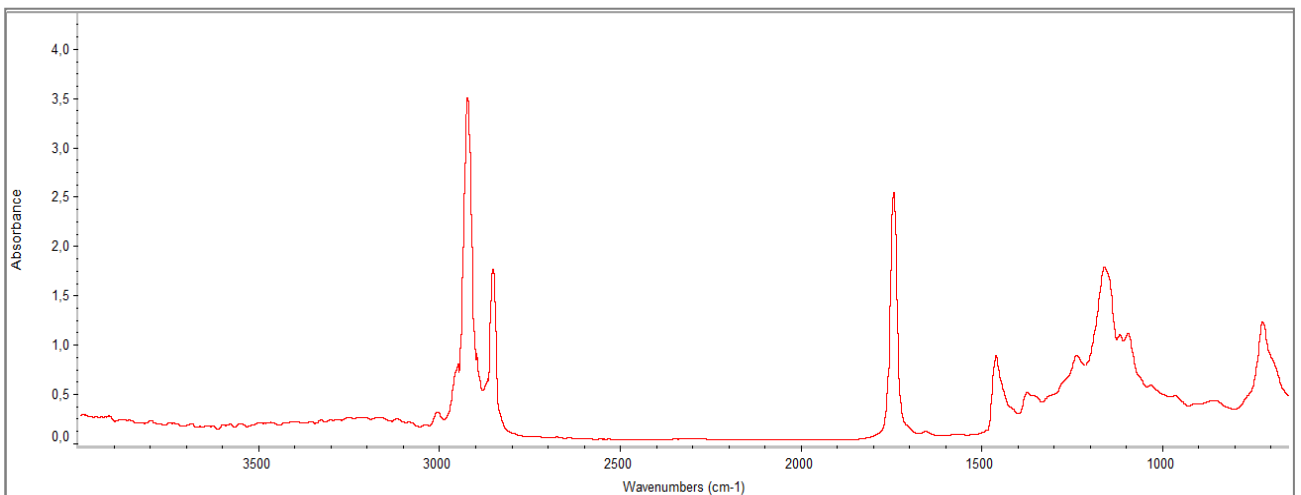
**Π.1.10** : Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-AULWNAS-2019.



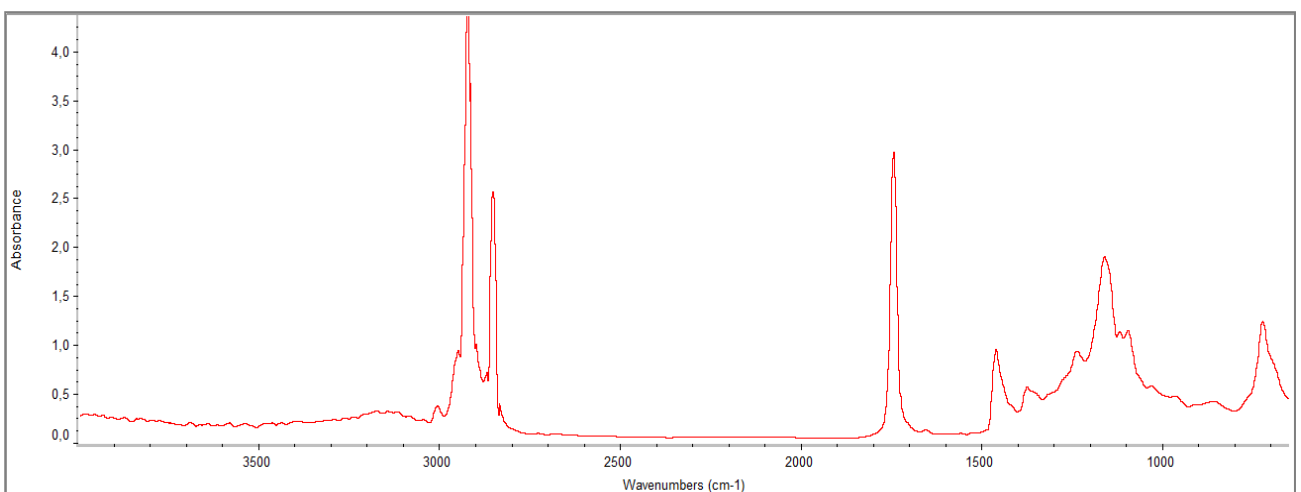
**Π.1.11** :Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-VMW-HLIOS-2019.



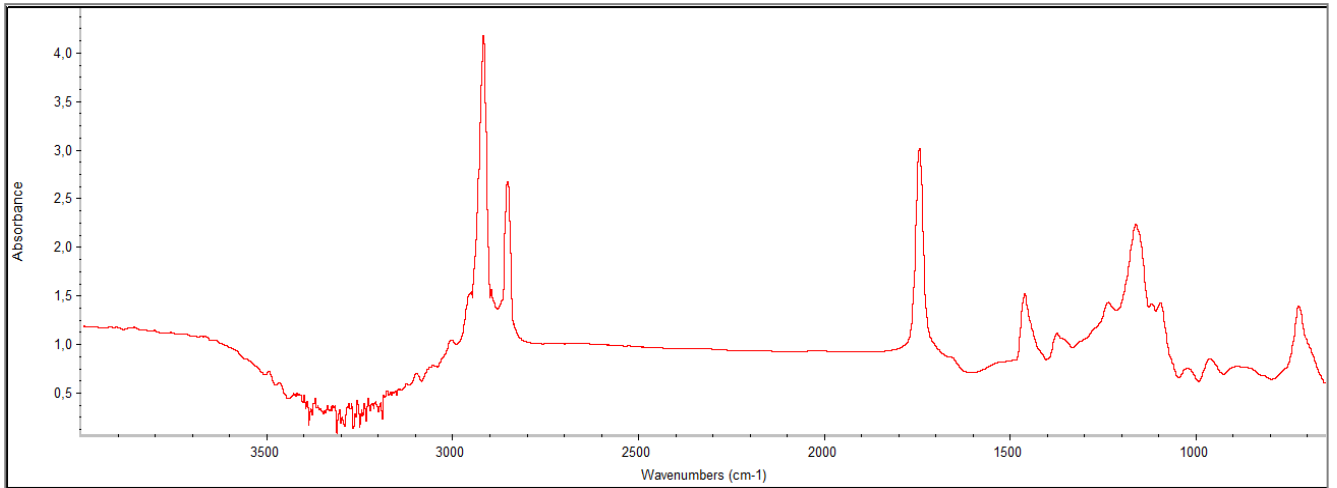
**Π.1.12** : Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-LEFK-HLIOS-2019.



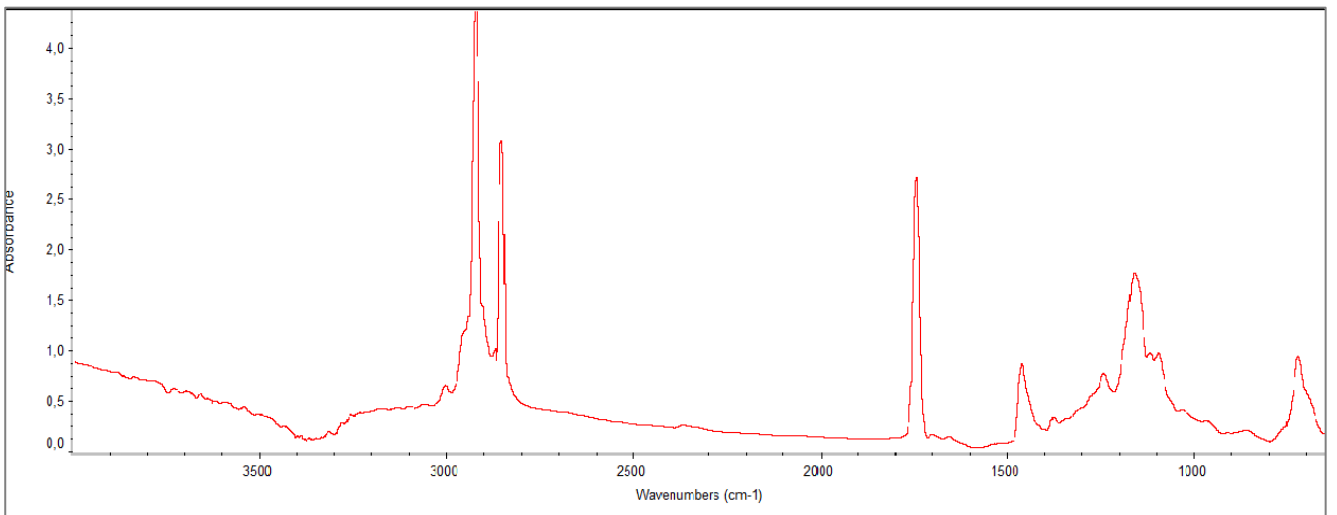
**Π.1.13** : Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-PERIV-HIOS-2019.



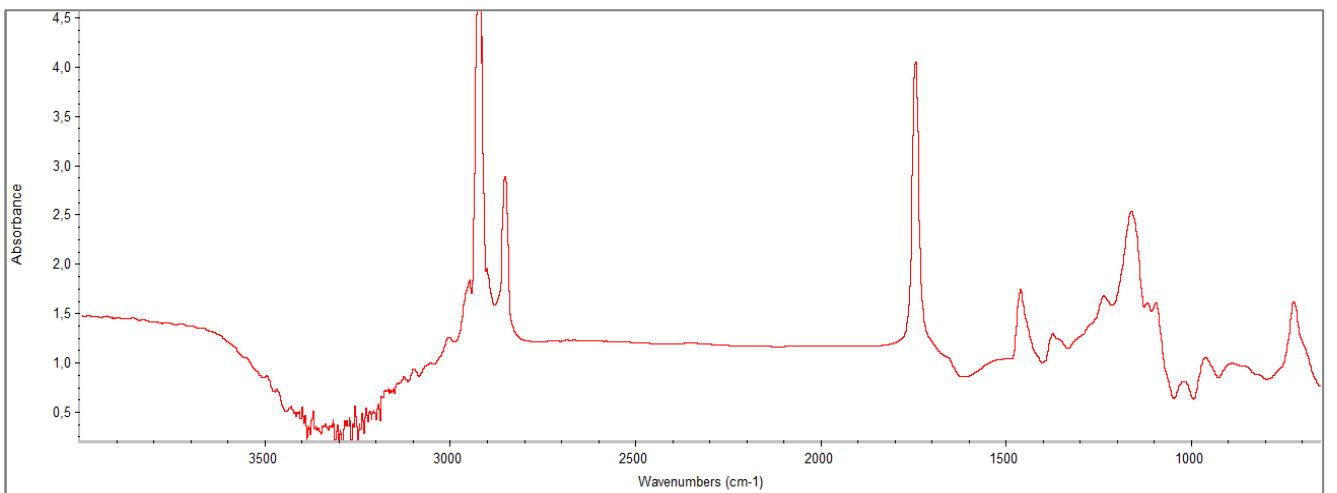
**Π.1.14** : Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-SOUV-HLIOS-2019.



**Π.1.15** :Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-MYLOI-HLIOS-2019.

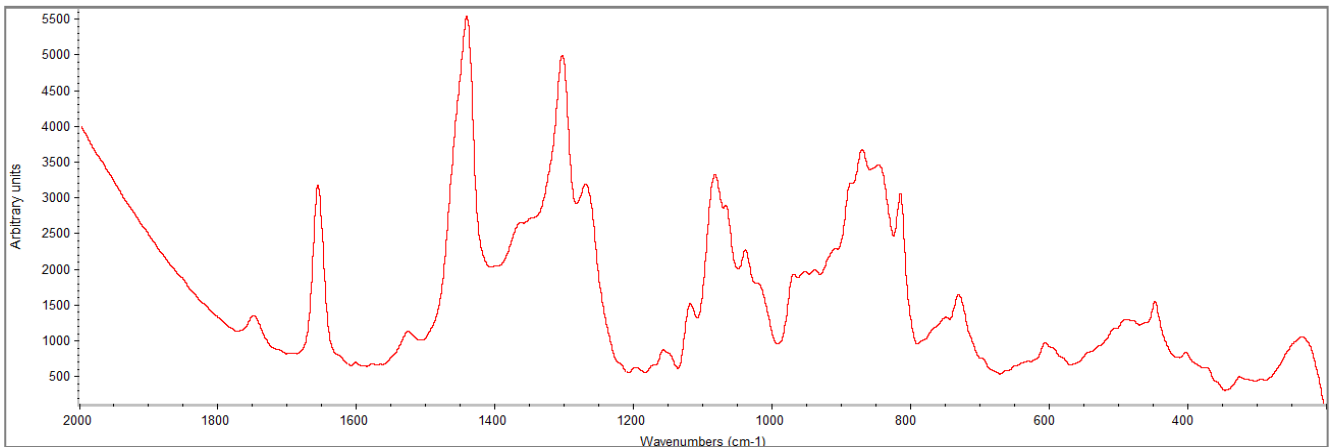


**Π.1.16** : Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-FAROS-HLIOS-2019.

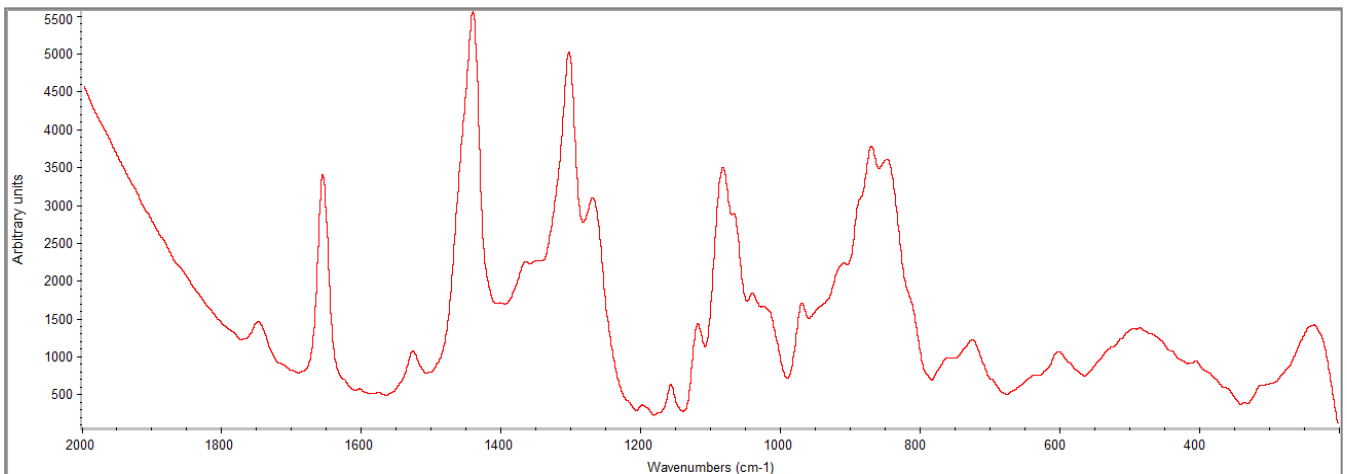


**Π.1.17** :Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-ΜΑΚΡΗ-FΘΗΙΟΤ-2- ΑΙΓΙΝΑ-2019.

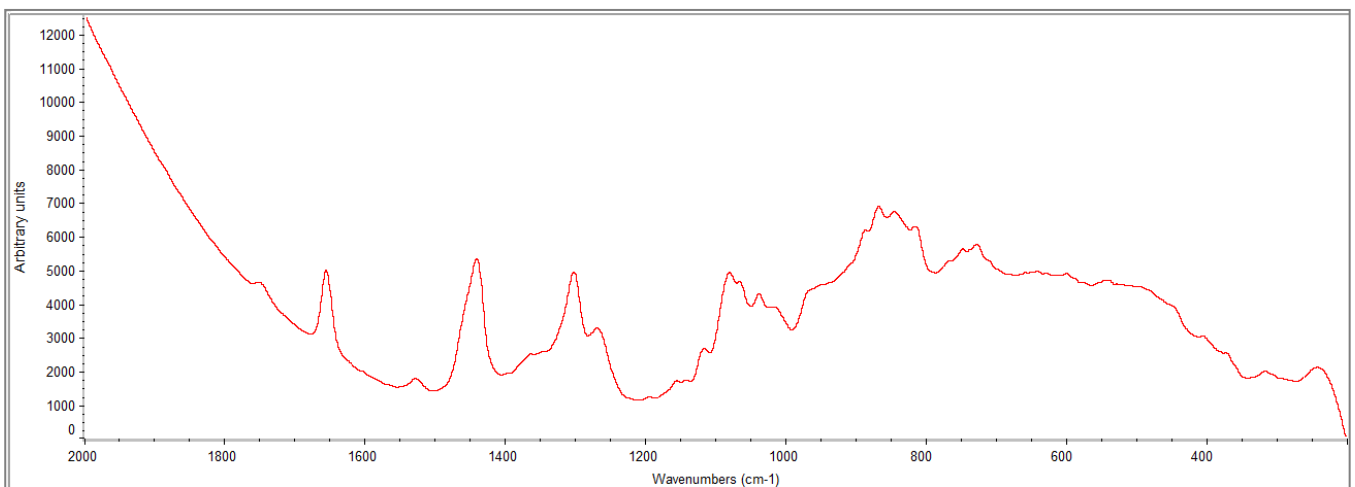
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2-ΦΑΣΜΑΤΑ RAMAN ΦΙΣΤΙΚΕΛΑΙΩΝ



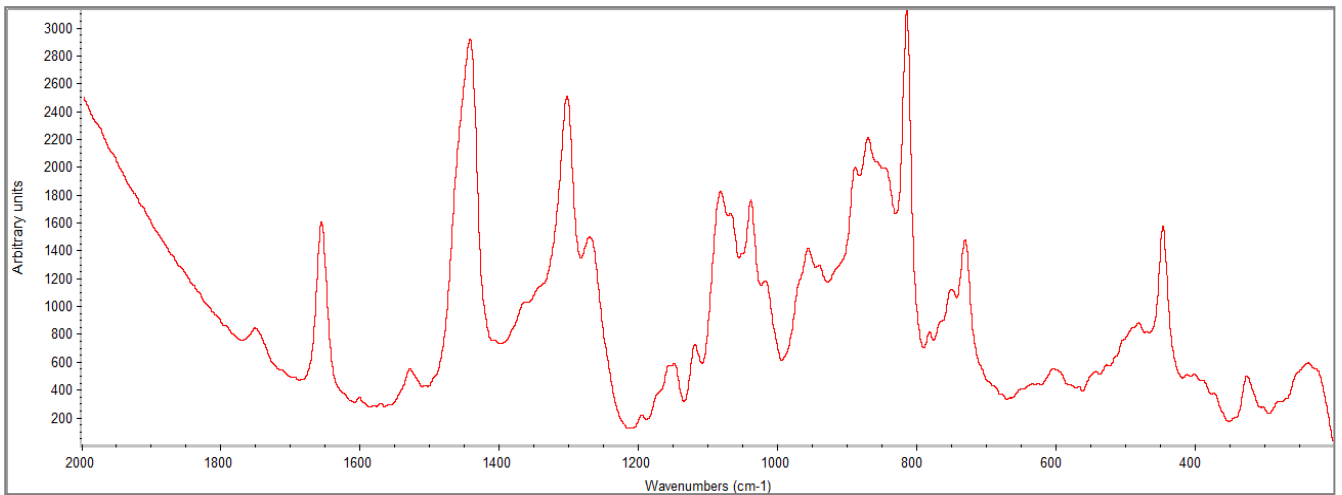
**Π.2.1** :Φάσμα RAMAN του φιστικελαίου oil-AKRAIFNO-2019.



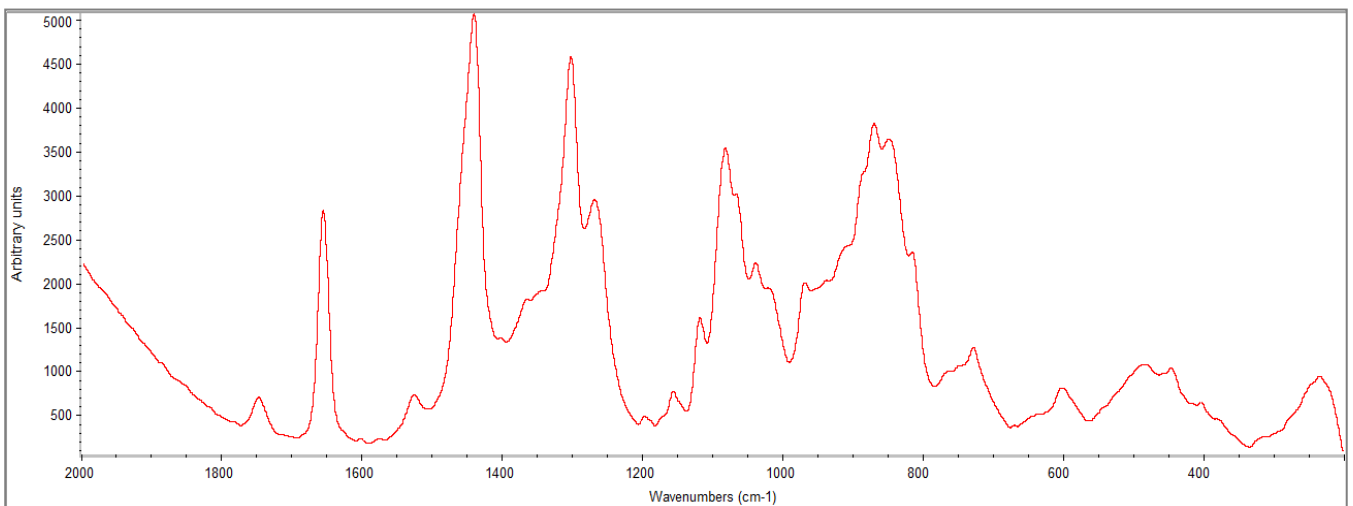
**Π.2.2** :Φάσμα RAMAN του φιστικελαίου oil-EVOIA-1-2019.



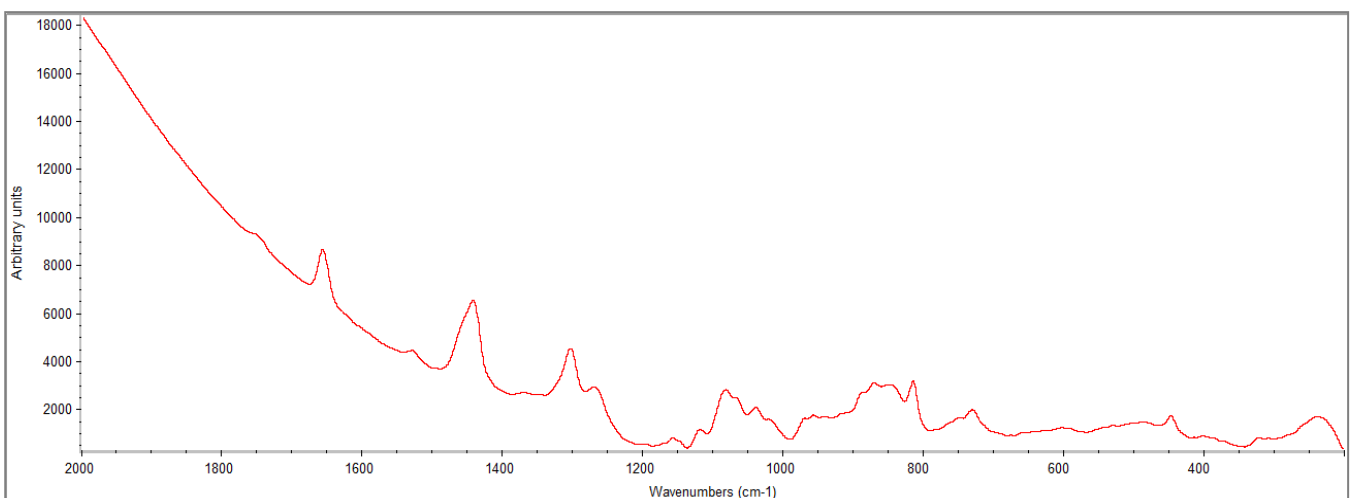
**Π.2.3**:Φάσμα RAMAN του φιστικελαίου oil-MODI-FTHIOT-HLIOS-2019.



**Π.2.4** :Φάσμα RAMAN του φυσικελαίου oil-MEND-FTHIOT-2019.

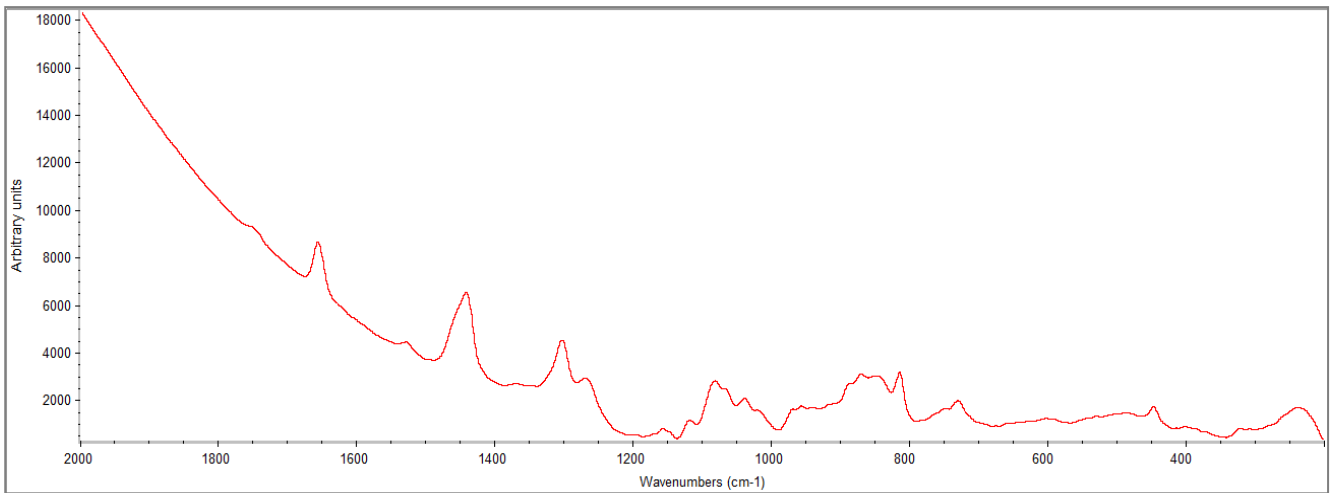


**Π.2.5** :Φάσμα RAMAN του φυσικελαίου oil-LAD-FTHIOT-2019.

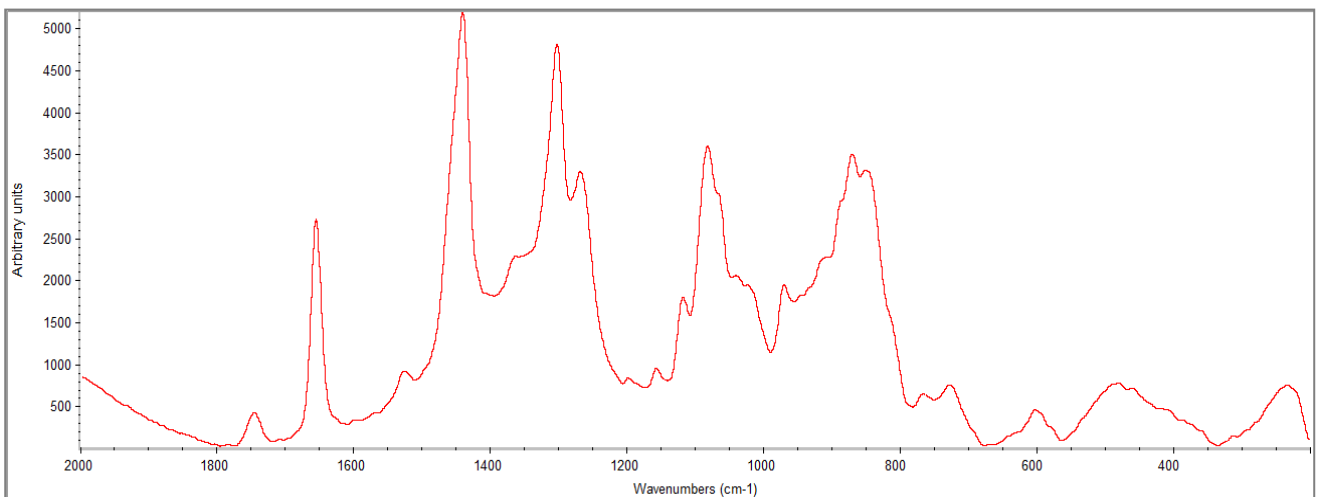


**Π.2.6** :Φάσμα RAMAN του φυσικελαίου oil-MWL-LAM-1-2019.

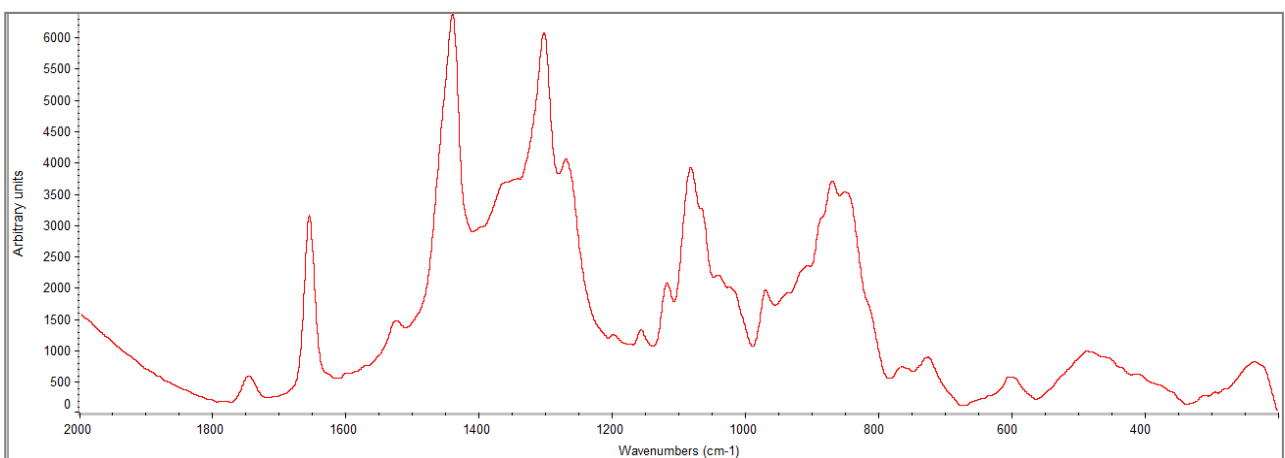




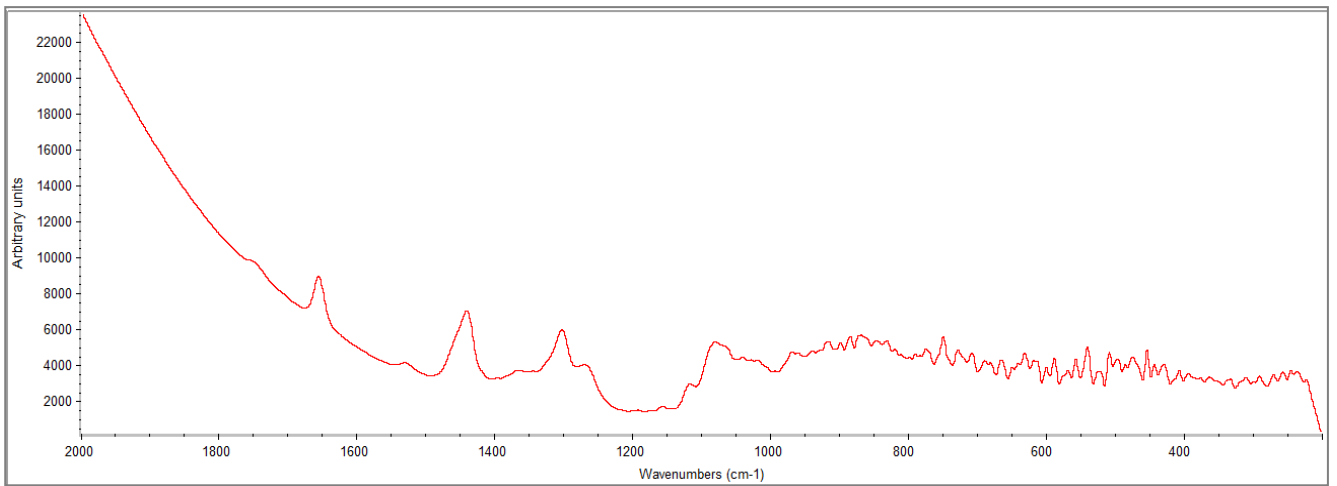
**Π.2.7** :Φάσμα RAMAN του φιστικελαίου oil-MWL-LAM-2-2019.



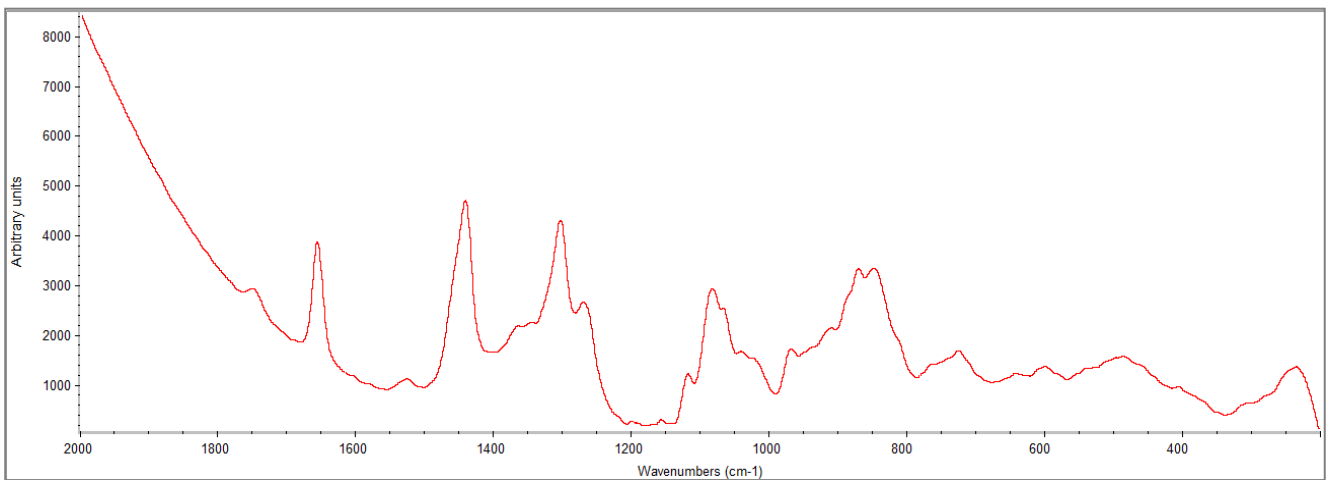
**Π.2.8** :Φάσμα RAMAN του φιστικελαίου oil-MEG-HLIOS-2019.



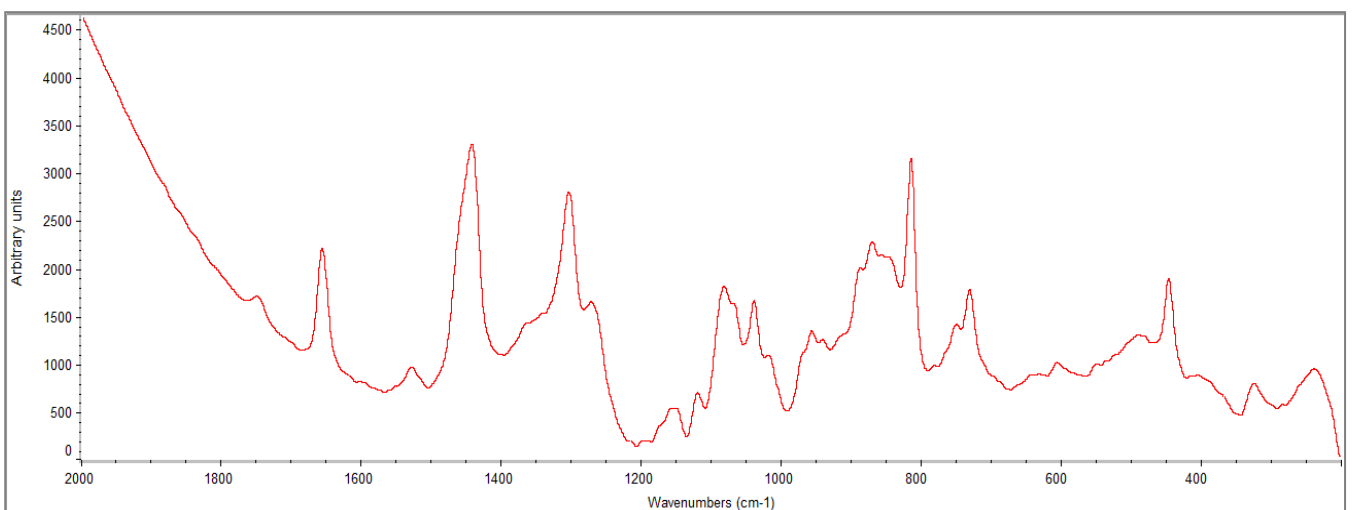
**Π.2.9** :Φάσμα RAMAN του φιστικελαίου oil-MEG-KSHRANT-2019.



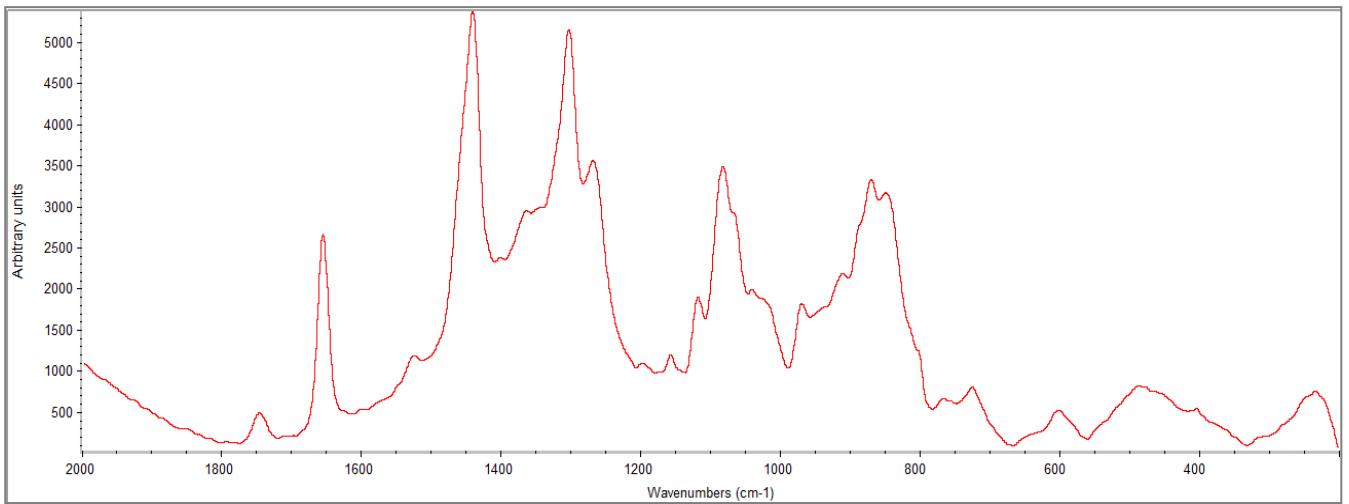
**Π.2.10** :Φάσμα RAMAN του φιστικελαίου oil-AULWNAS-2019.



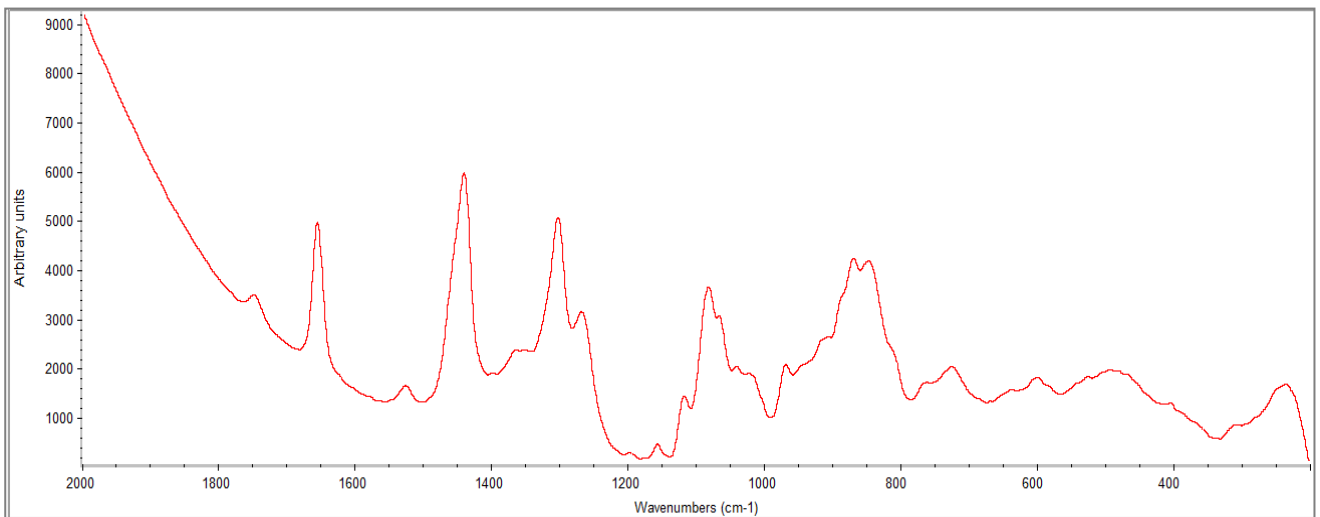
**Π.2.11** :Φάσμα RAMAN του φιστικελαίου oil-VWV-HLIOS-2019.



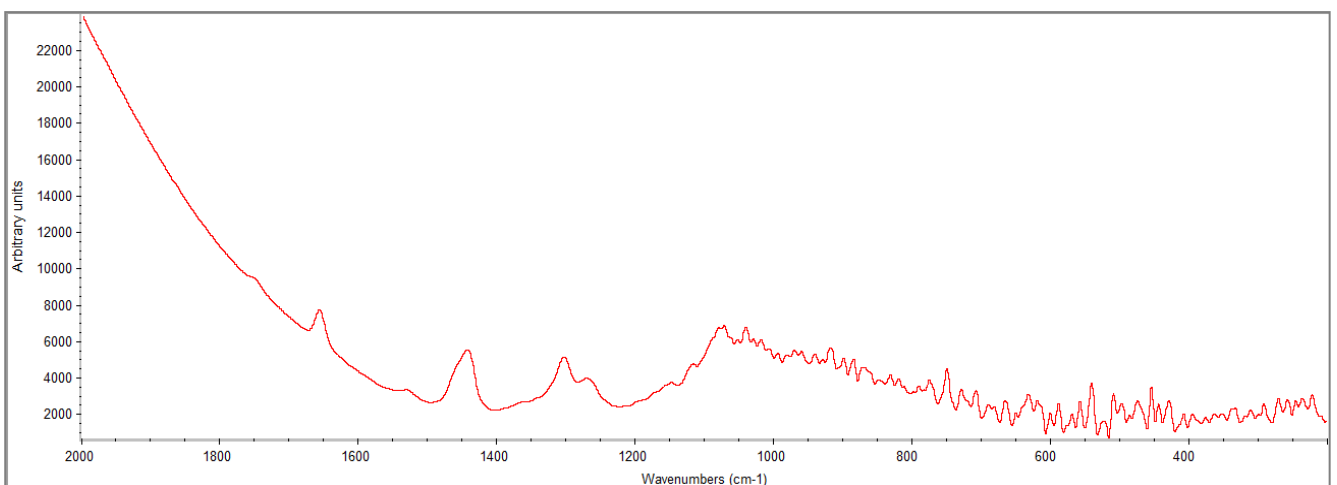
**Π.2.12** :Φάσμα RAMAN του φιστικελαίου oil-LEFK-HLIOS-2019.



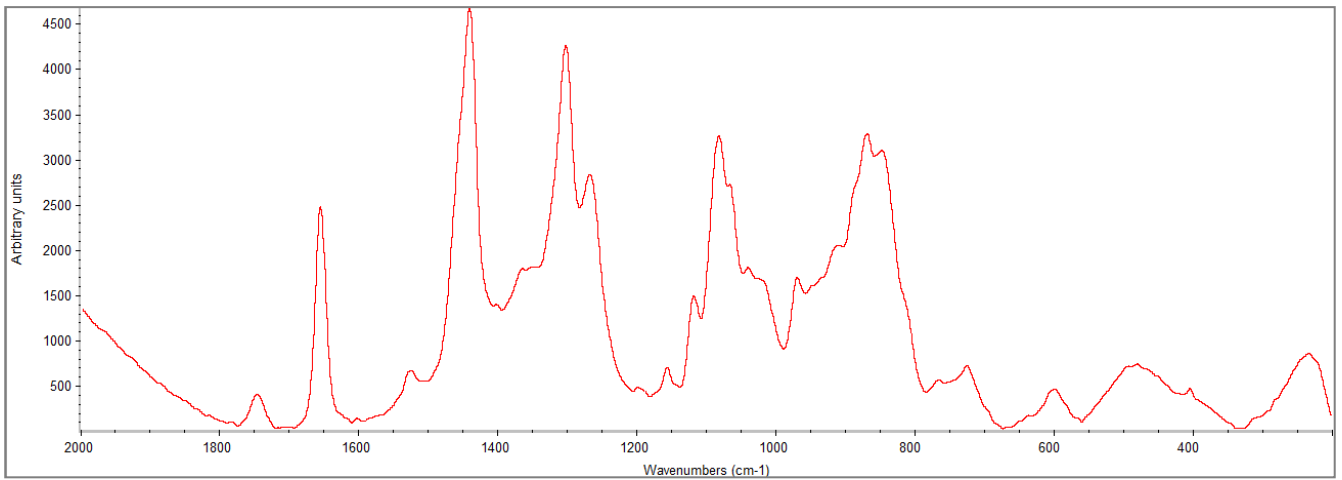
**Π.2.13** :Φάσμα RAMAN του φιστικελαίου oil-PERIV-HLIOS-2019.



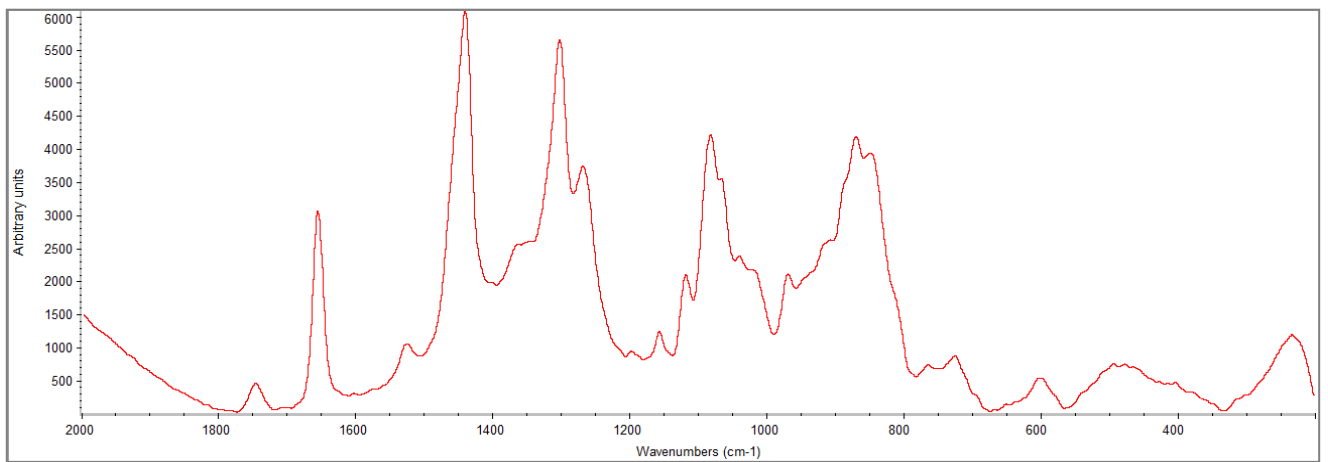
**Π.2.14** :Φάσμα RAMAN του φιστικελαίου oil-SOUV-HLIOS-2019.



**Π.2.15** :Φάσμα RAMAN του φιστικελαίου oil-MYLOI-HLIOS-2019.

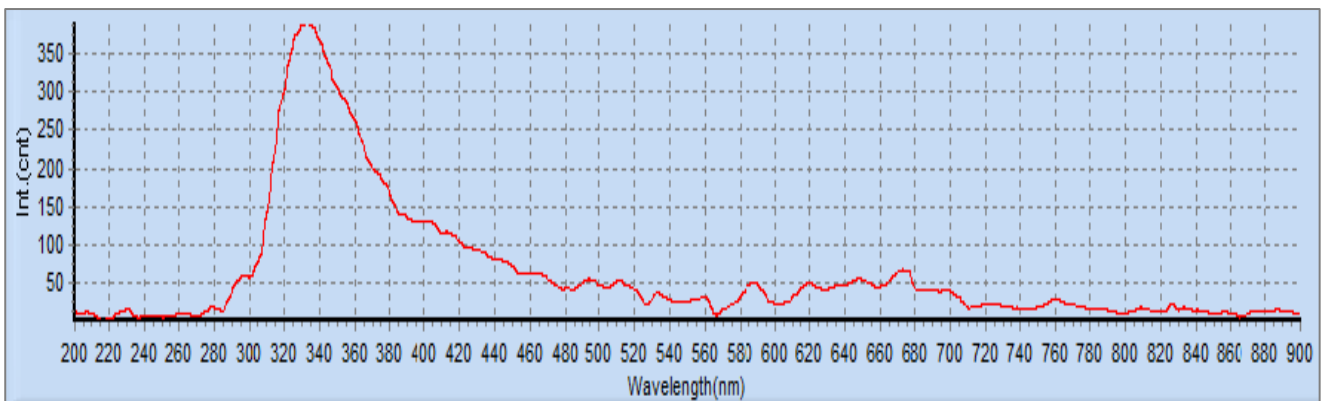


**Π.2.16** :Φάσμα RAMAN του φιστικελαίου oil-FAROS-HLIOS-2019.

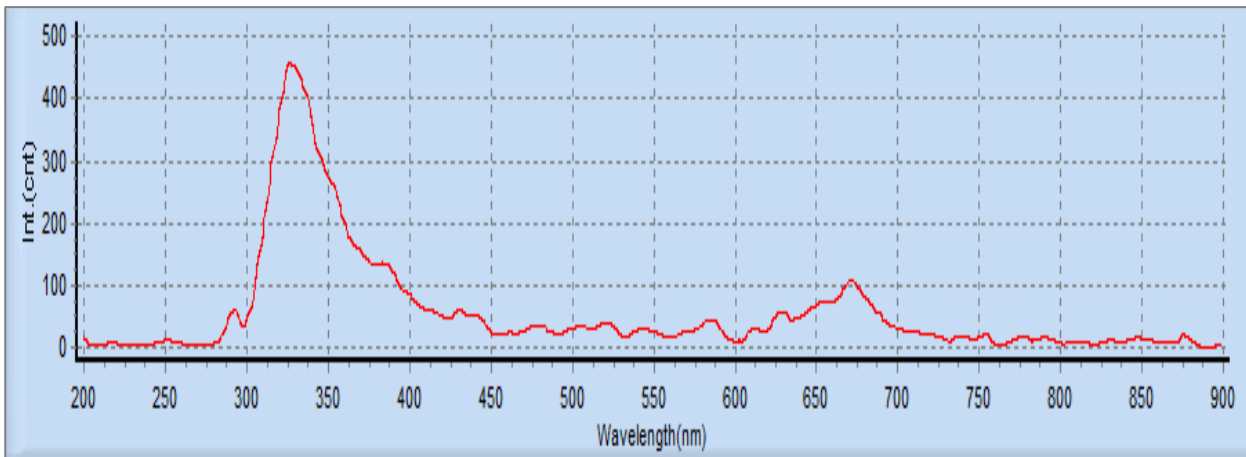


**Π.2.17** :Φάσμα FTIR του φιστικελαίου oil-ΜΑΚΡΗ-FTHIOT-2- AIGINA-2019.

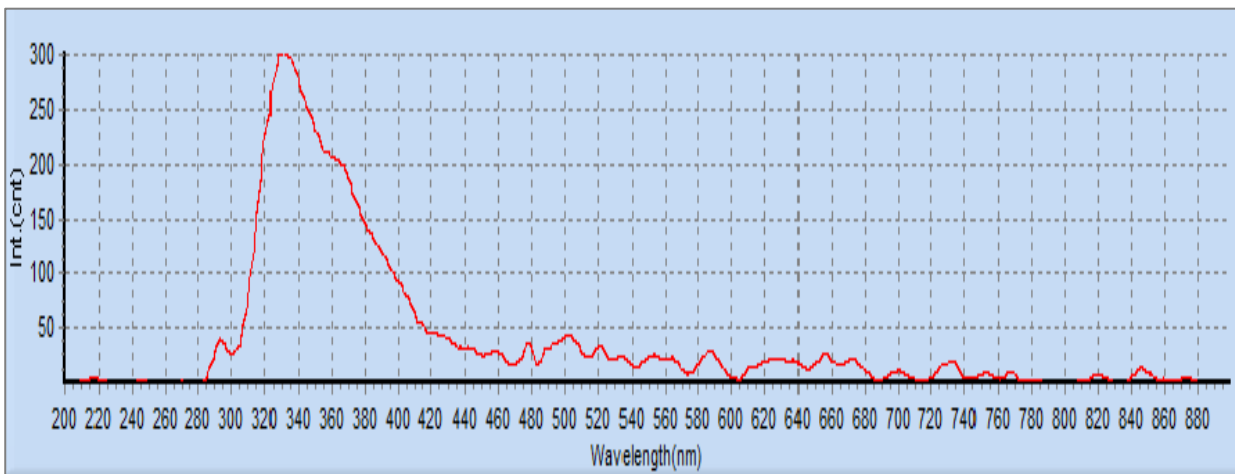
### ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3-ΦΑΣΜΑΤΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΦΙΣΤΙΚΕΛΑΙΩΝ



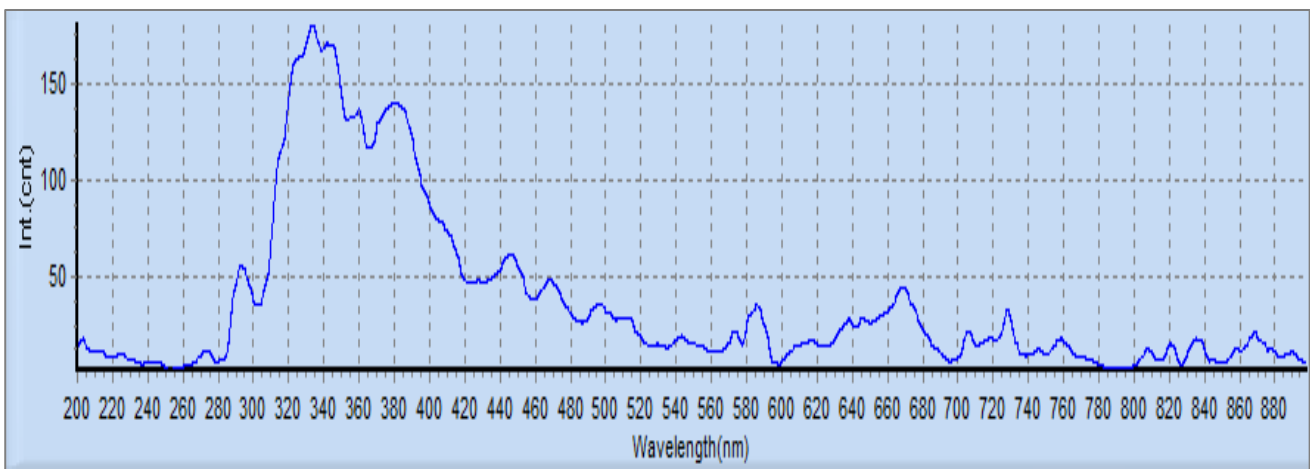
**Π.3.1** :Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-ΑΚΡΑΙΦΝΟ-2019.



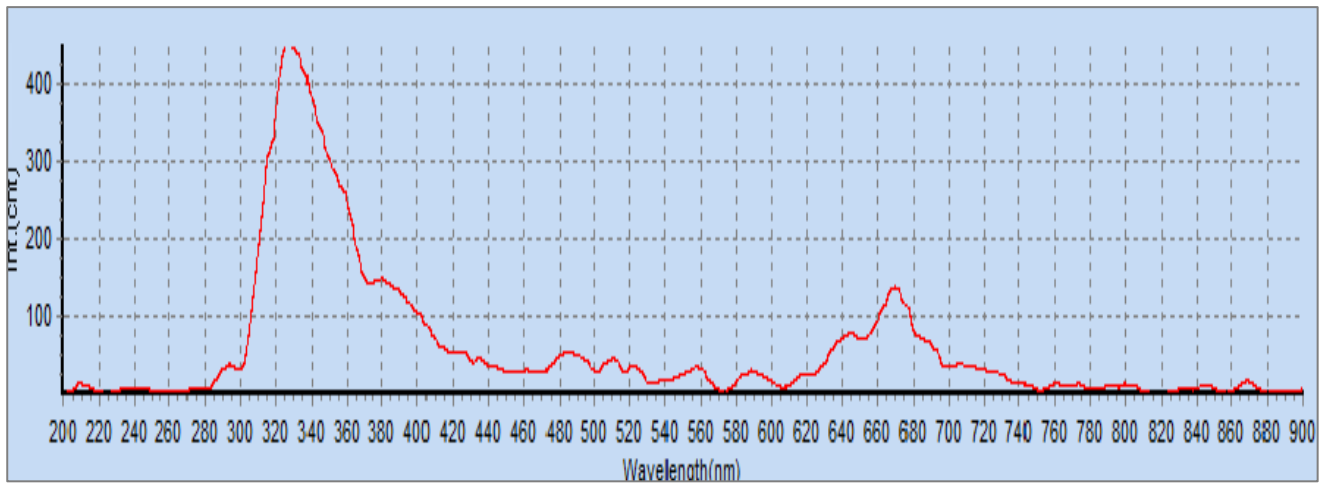
**Π.3.2** :Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-EVOIA-1-2019.



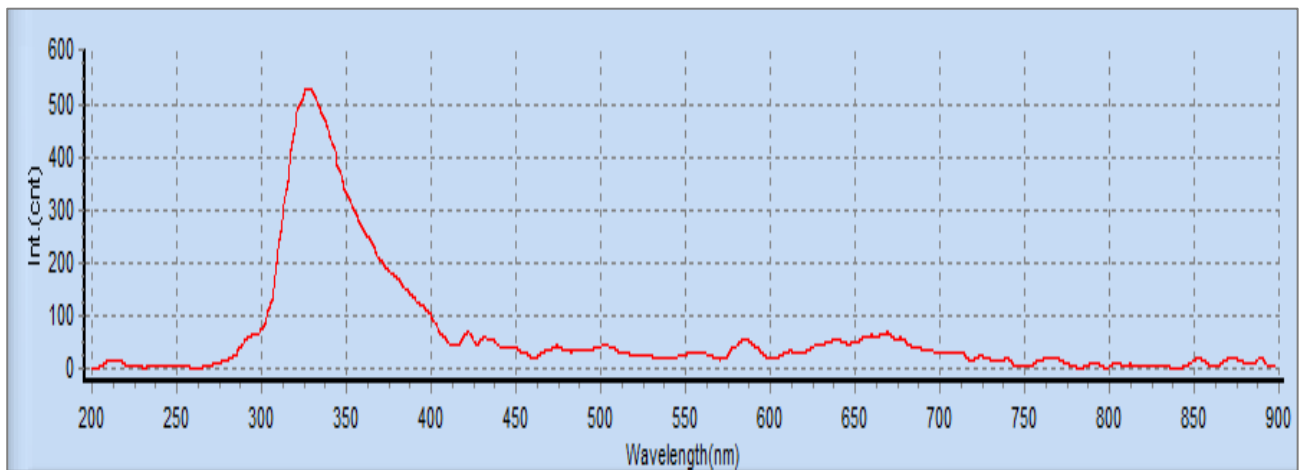
**Π.3.3** :Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-MODI-FTHIOT-2019.



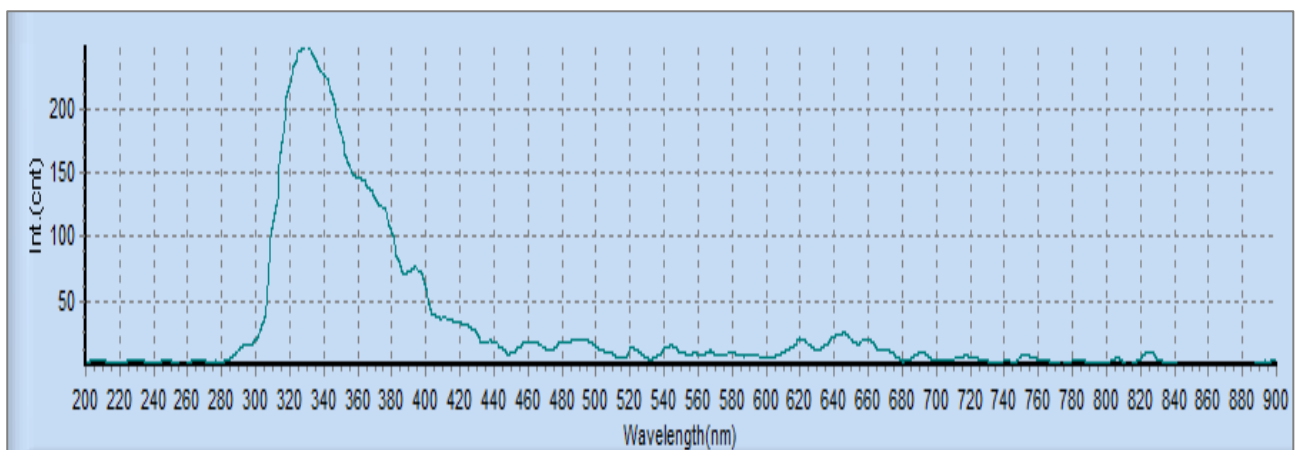
**Π.3.4** :Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-MEND-FTHIOT-2019.



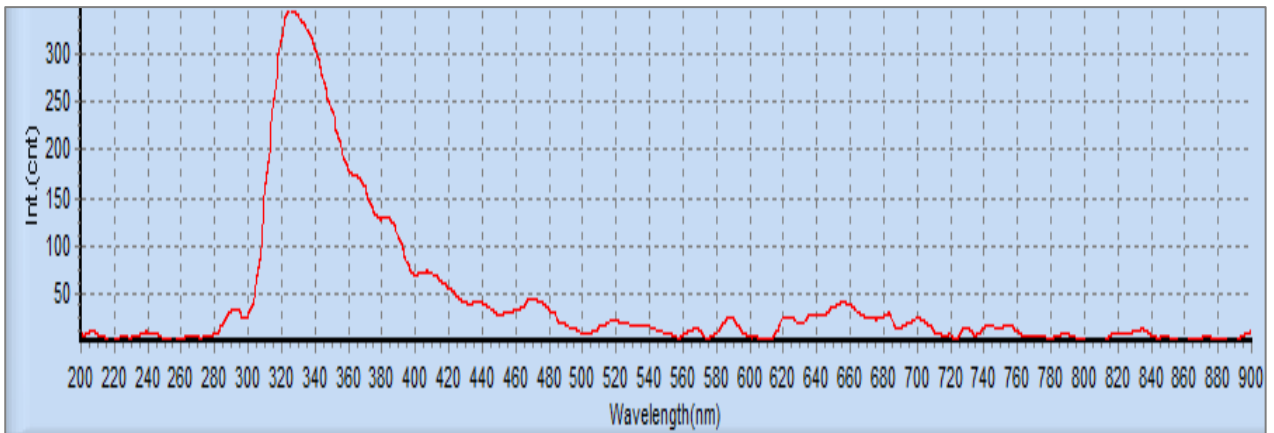
**Π.3.5 :** Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-LAD-FTHIOT-2019.



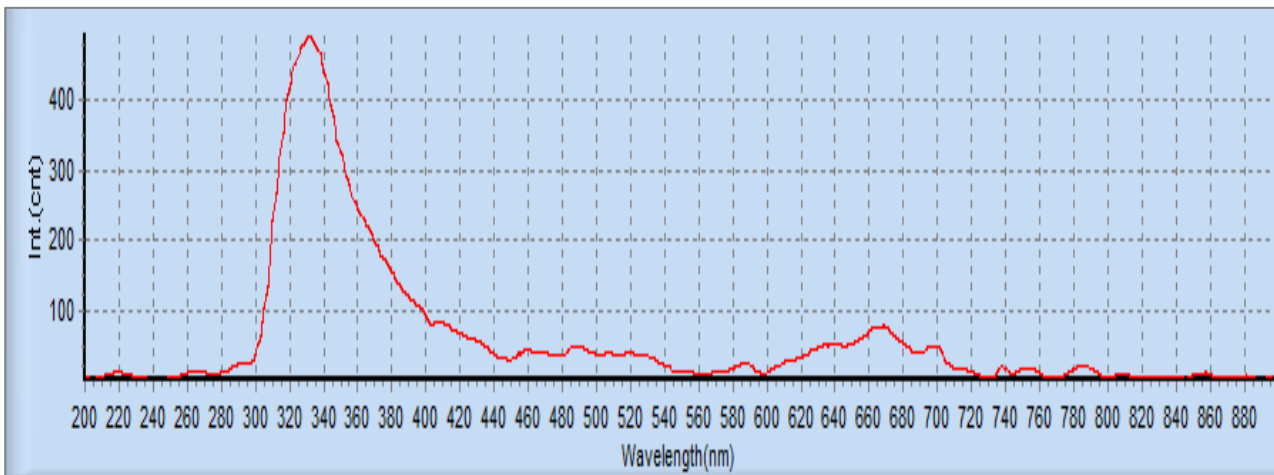
**Π.3.6 :** Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-MWL-LAM-1-2019.



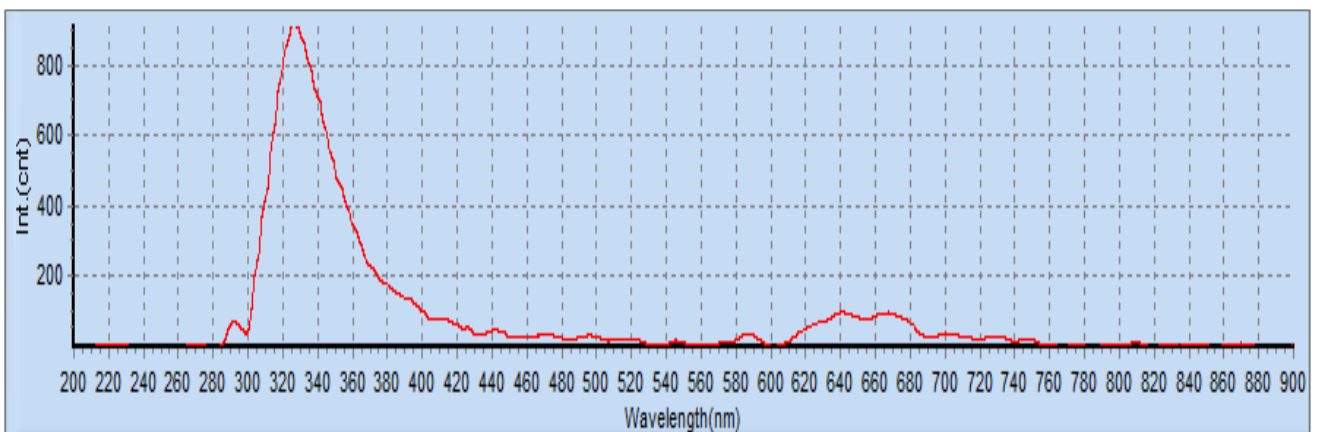
**Π.3.7 :** Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-MWL-LAM-2-2019.



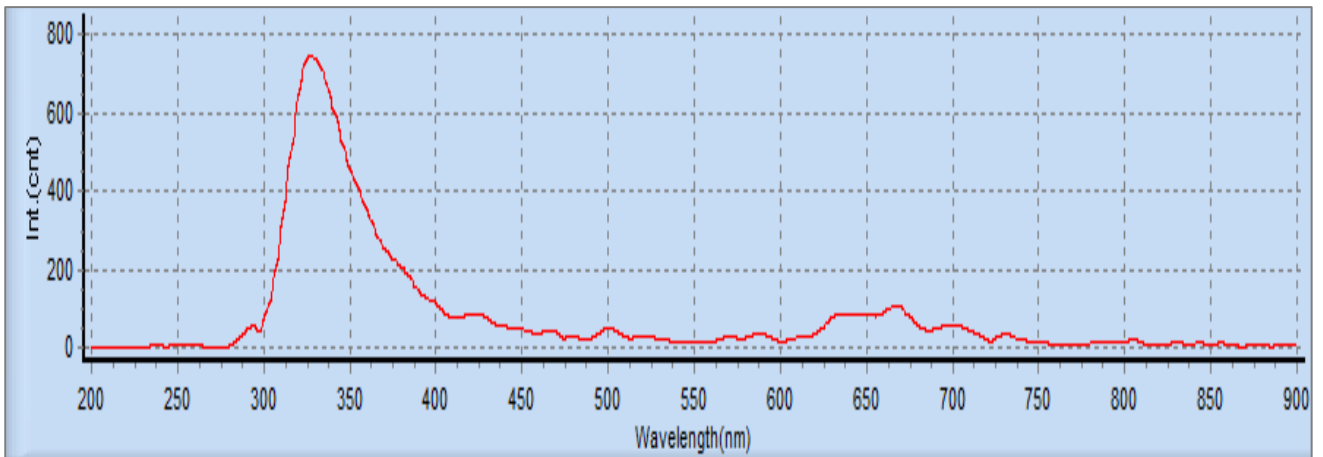
**Π.3.8** :Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-MEG-HLIOS-2019.



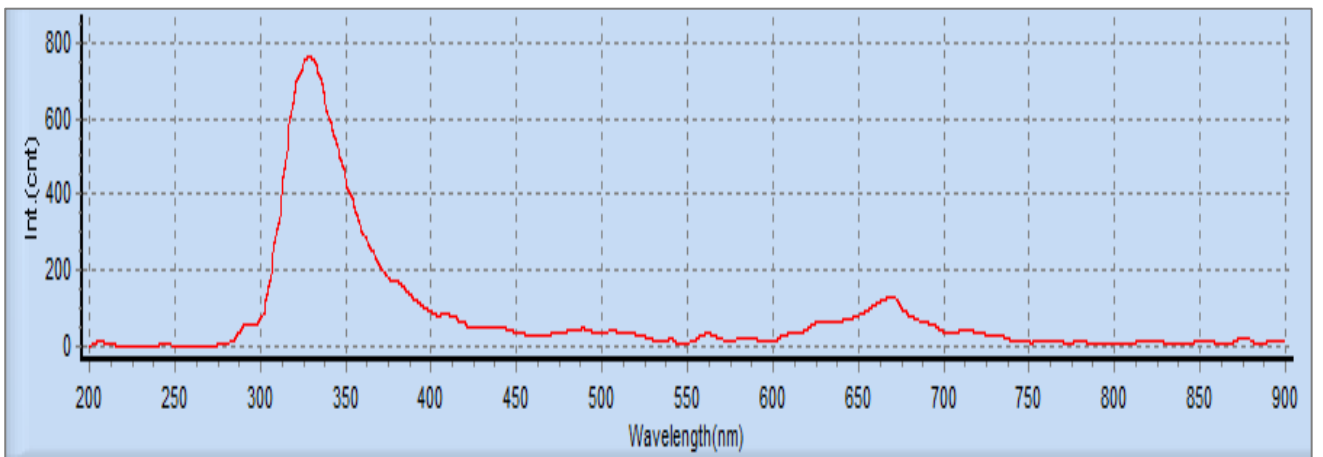
**Π.3.9** :Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-MEG-KSHRANT-2019.



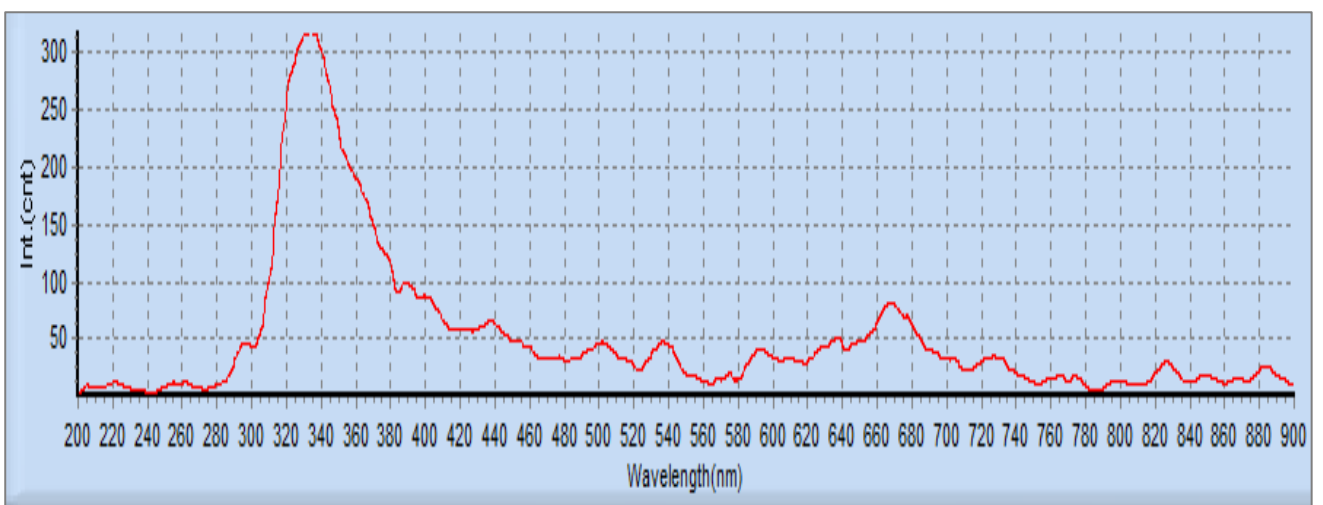
**Π.3.10** :Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-AULWNAS-2019.



**Π.3.11** :Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-VWV-HLIOS-2019.

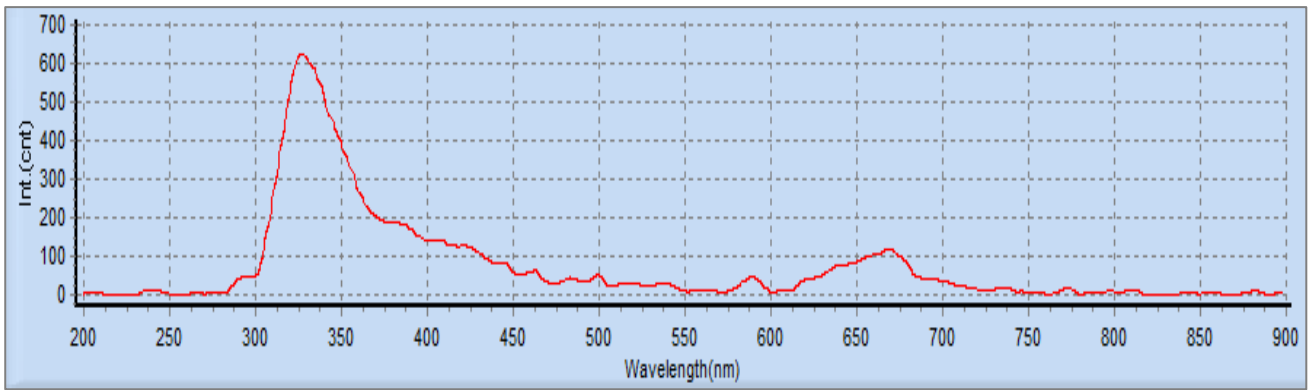


**Π.3.12** :Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-LEFK-HLIOS-2019.

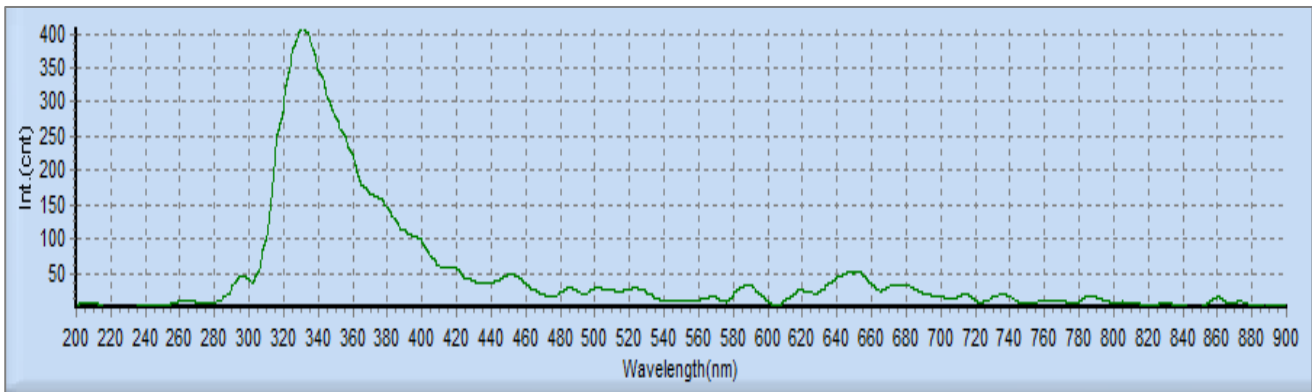


**Π.3.13** :Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-PERIV-HLIOS-2019.

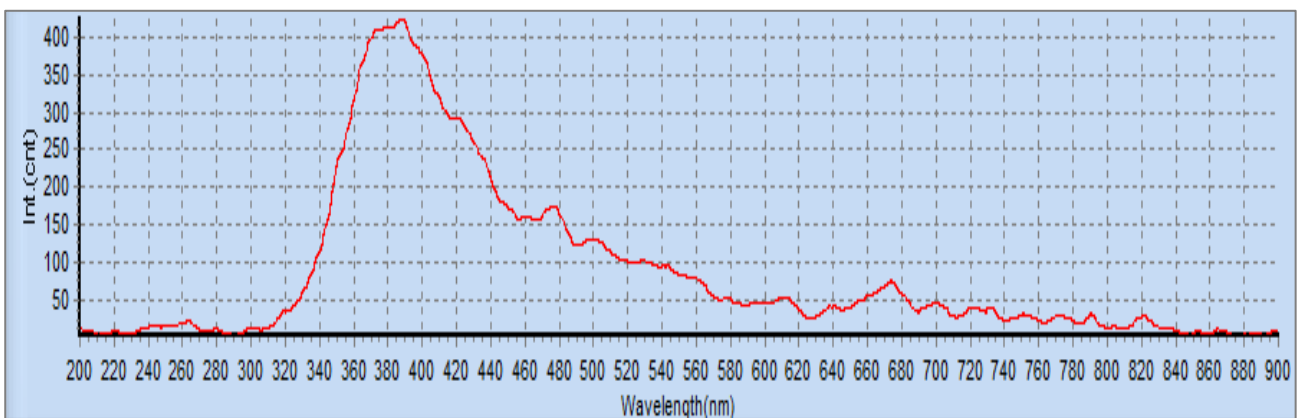




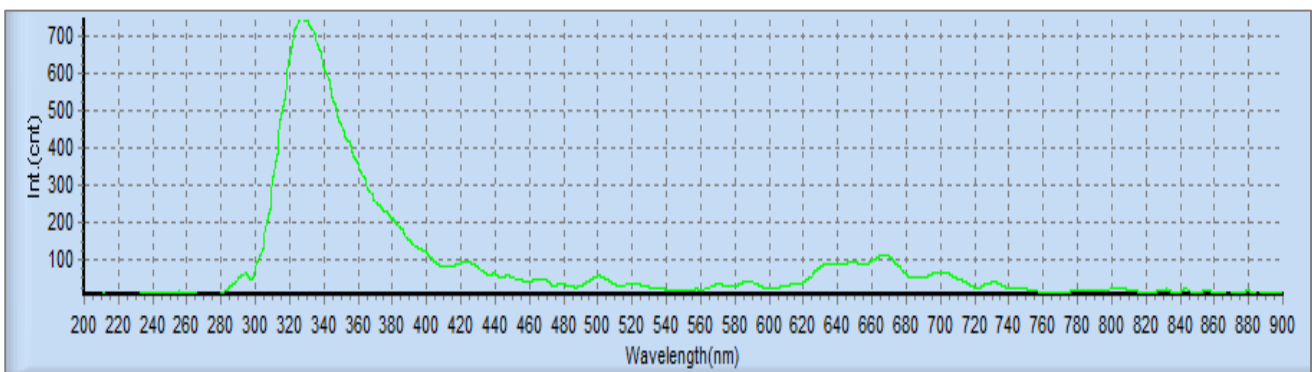
**Π.3.14** :Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-SOUV-HLIOS-2019.



**Π.3.15** :Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-MYLOI-HLIOS-2019.



**Π.3.16** :Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-FAROS-HLIOS-2019.



**Π.3.17** :Φάσμα φθορισμού του φιστικελαίου oil-MAKRH-FTHIOT-2-AIGINA-2019.