



ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
AGRICULTURAL UNIVERSITY OF ATHENS

**ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΠΜΣ: ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗ**

Μεταπτυχιακή διατριβή

**Παραλαβή πηκτινών από πορτοκάλια και αξιοποίηση τους για την
παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών**



Αγγελική Γ. Χρόνη

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:

Ευαγγελίου Βασιλική, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ

ΑΘΗΝΑ

2020



**ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

Μεταπτυχιακή διατριβή

**Παραλαβή πηκτινών από πορτοκάλια και αξιοποίηση τους για την
παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών**

**“Extraction of pectins from oranges and their utilization for the
preparation of edible films”**

Αγγελική Γ. Χρόνη

Εξεταστική Επιτροπή:

Ευαγγελίου Βασιλική, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΓΠΑ (επιβλέπουσα)

Στοφόρος Νικόλαος, Καθηγητής ΓΠΑ

Γαρδέλη Χρυσαιγή, Καθηγήτρια ΓΠΑ

Παραλαβή πηκτινών από πορτοκάλια και αξιοποίηση τους για τη παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου
Εργαστήριο Χημείας και Ανάλυσης Τροφίμων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι φλούδες από παραπροϊόντα πορτοκαλιού μπορούν να αποτελέσουν σημαντική πηγή πηκτίνης, συστατικού με ευρύ φάσμα εφαρμογών στη βιομηχανία τροφίμων με σημαντικά οικολογικά οφέλη.

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετήθηκε η εφαρμογή εξαγωγής πηκτίνης από φλούδες πορτοκαλιού με μικροκύματα, υπερήχους και με συνδυασμό υπερήχων και μικροκυμάτων ως εναλλακτικές μέθοδοι εξαγωγής πηκτίνης που προσφέρουν ανώτερης ποιότητας προϊόν σε πολύ συντομότερο χρόνο από την κλασική μέθοδο παραλαβής πηκτίνης. Από τα προκαταρκτικά πειράματα, επιλέχθησαν 2 πηκτίνες: η μια παρελήφθη με μικροκύματα (M) και η άλλη από συνδυασμό υπερήχων και μικροκυμάτων (H/M). Για αυτές τις πηκτίνες καθώς και για μια εμπορική πηκτίνη (E), μετρήθηκαν ο βαθμός εστεροποίησης% (DE%), το ζ-δυναμικό, η συμπεριφορά πηκτωματοποίησης τους ως πηκτίνες υψηλής και πηκτίνες χαμηλής μεθυλίωσης, το εσωτερικό ιξώδες, το μοριακό βάρος, η σταθερότητα γαλακτώματος και η επιφανειακή τάση.

Έπειτα, παρασκευάστηκαν εδώδιμες μεμβράνες για κάθε μία από αυτές τις πηκτίνες σε έγχυμα δίκταμου ή γλυκάνισου. Οι μεμβράνες αναλύθηκαν ως προς το πάχος, το περιεχόμενο τους σε υγρασία, την εκτίμηση της διαπερατότητας τους σε υδρατμούς, μέτρηση χρώματος, μέτρηση μηχανικής αντοχής, θολερότητα, πυκνότητα, ολικό φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική δράση. Για να διερευνηθεί αν και κατά πόσο επηρεάζονται τα φαινολικά συστατικά και η αντιοξειδωτική ικανότητα από τη θερμική επεξεργασία, τα διαλύματα για την παραγωγή των μεμβρανών πριν την ξήρανση επίσης μελετήθηκαν ως προς αυτές τις δυο παραμέτρους.

Στα διαλύματα πηκτίνης φαίνεται πως και τα τρία είδη πηκτίνης σχηματίζουν αραιά διαλύματα με Νευτώνεια συμπεριφορά με ελαφρώς μεγαλύτερο ιξώδες να έχει η εμπορική πηκτίνη. Η εμπορική επίσης κατέχει τη μεγαλύτερη τιμή δυναμικού ζ που τη καθιστά περισσότερο σταθερό πολυμερές και ακολουθεί η πηκτίνη με το

συνδυασμό των μεθόδων (H/M) και τέλος η πηκτίνη εκχυλισμένη με μικροκύματα (M). Στην ίδια κατάταξη ακολουθεί και η μέτρηση του μοριακού βάρους και της σταθερότητας γαλακτώματος.

Για τα διαλύματα πηκτίνης σε έγχυμα δίκταμου και γλυκάνισου η εκτίμηση σε ολικό φαινολικό περιεχόμενο έδειξε πως τα διαλύματα με δίκταμο υπερτερούν.

Και η μεμβράνη με γλυκάνισο και πηκτίνη από μικροκύματα (ΓΜ) και η μεμβράνη από δίκταμο και πηκτίνη από μικροκύματα (ΔΜ) είχαν τη μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση.

Σχετικά με τις εδωδιμές μεμβράνες, το πάχος, η υγρασία και η διαπερατότητα σε υδρατμούς φαίνεται να κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα σε όλα τα δείγματα, μεγαλύτερη ελαστικότητα και μηχανική αντοχή παρουσίασαν και οι δύο μεμβράνες από εμπορική πηκτίνη, η θέρμανση δε φάνηκε να επηρεάζει τη περιεκτικότητα τους σε φαινολικά και αντιοξειδωτικά συστατικά. Επίσης, για το χρώμα όλες οι μεμβράνες απέκτησαν φωτεινό χρώμα και τείναν προς το κίτρινο χρώμα με τη μεμβράνη από εμπορική πηκτίνη με γλυκάνισο (ΓΕ) να είναι η πιο φωτεινή που τείνει προς το και εμφανίζει μεγάλη θολερότητα. Μεγάλη θολερότητα είχε επίσης και η μεμβράνη από εμπορική πηκτίνη με δίκταμο (ΔΕ).

Επιστημονική περιοχή: Χημεία Τροφίμων

Λέξεις κλειδιά: Πηκτίνη, μεμβράνες πηκτίνης, παραπροϊόντα πορτοκαλιού, δίκταμος, γλυκάνισος, εξαγωγή πηκτίνης, υπέρηχοι, μικροκύματα

Extraction of pectins from oranges and their utilization for the preparation of edible films

Department of Food Science and Human Nutrition
Laboratory of Chemistry and Food analysis

ABSTRACT

Orange peels can be an important source of pectin, an ingredient with a wide range of applications in the food industry with significant ecological benefits.

In the present thesis, studied the application of pectin extraction from orange peel by microwave, ultrasound and combined ultrasound and microwave as alternative methods of pectin extraction which offer superior quality product in much shorter time than the classic pectin extraction method. Among the preliminary trials, two types of pectin were chosen; a microwave extracted pectin and a pectin extracted after a combination of microwave and ultrasound methods. Parallely, a commercial pectin solution was used and analyzed. The aforementioned solutions were prepared and the degree of esterification (DE%), z potential, gelling behavior, internal viscosity, molecular weight, emulsion stability and surface tension were measured.

Subsequently, edible films for each pectin solution were prepared, in both dittany and anise infusion, and analyzed in terms of thickness, moisture content, vapor permeability estimation, color and mechanical strength measurement, transmittance and density. Moreover, phenolic and antioxidant measures also performed, in order to investigate if heat treatment affects their content.

In pectin solutions it appears that all three types of pectin form dilute solutions with Newtonian behavior with slightly higher viscosity than commercial pectin. Commercial pectin has the highest potential z value which makes it a more stable polymer followed by pectin by the combination of methods and finally pectin extracted by microwave. In the same classification follows the measurement of molecular weight and emulsion stability.

For pectin solutions in infusions of dittany and anise the method of analysis for phenolic components showed that solutions with dittany are superior in phenolic substances. Both the film with anise infusion and pectin from microwave assisted method and film with dittany infusion and pectin from microwave assisted method had the most antioxidants.

For edible films, thickness, moisture and water vapor permeability appear to be at the same levels in all solutions, both commercial pectin films showed greater elasticity and mechanical strength, heating did not appear to affect their phenolic and antioxidant content.

Scientific area: Food Chemistry

Key words: Pectin, pectin films, orange peels, dittany, anise, pectin extraction, microwave, ultrasound

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής μελέτης υλοποιήθηκε με την υποστήριξη της κα. Βασιλικής Ευαγγελίου, Αναπληρώτριας Καθηγήτριας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών και επιβλέπουσα της εργασίας αυτής, την οποία θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά για την πολύτιμη καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τη διδακτορική φοιτήτρια Ζιώγα Μαριάνθη για τη συνεργασία και καθοδήγηση κατά την πειραματική διαδικασία και τη συγγραφή της εργασίας. Καθώς και τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής κα. Γαρδέλη Χρυσανγή και κο. Στοφόρο Νικόλαο.

Πίνακας περιεχομένων

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
1.1 Βιοπολυμερή.....	11
1.2. Πηκτίνη	11
1.2.1. Πηκτίνες υψηλής μεθυλίωσης.....	13
1.2.2. Πηκτίνες χαμηλής μεθυλίωσης	13
1.3.1. Διατροφικός ρόλος πηκτινών	13
1.3.2. Εφαρμογές πηκτίνης.....	14
1.3.3. Συνήθης τρόπος παραλαβής πηκτίνης.....	14
1.4 Πορτοκάλι	17
1.4.1 Το πορτοκάλι στην Ελλάδα.....	17
1.4.2. Δομή καρπού	18
1.4.3. Παραπροϊόντα πορτοκαλιού	19
1.5. Γλυκάνισος.....	20
1.5.1. Ονομασία	20
1.5.2. Χαρακτηριστικά	20
1.5.3. Διατροφική αξία γλυκάνισου	21
1.6. Δίκταμο	22
1.6.1 Ονομασία.....	22
1.6.2. Χαρακτηριστικά	22
1.6.3. Ιδιότητες Δίκταμου	22
1.7. Εδώδιμες μεμβράνες.....	23
ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	26
2.1. Σκοπός εργασίας.....	26
2.2.1. Παραλαβή ενδοκαρπίου από φλούδες πορτοκαλιού	26
Αντιδραστήρια	26

Σκεύη-όργανα	26
Εκτέλεση πειράματος	27
2.2.2.Απομόνωση πηκτίνης από ενδοκάρπιο.....	28
2.2.3.Απομόνωση πηκτίνης από το μεσοκάρπιο πορτοκαλιού μέσω της μεθόδου των μικροκυμάτων.....	28
Αντιδραστήρια	28
Σκεύη-όργανα	28
Εκτέλεση πειράματος	28
Solid to Liquid Ratio=1:25 Ανάμειξη 1g solid (σκόνη μεσοκαρπίου) με 25g liquid (νερό) ...	28
2.2.4.Απομόνωση πηκτίνης από μεσοκάρπιο πορτοκαλιού με τη μέθοδο υπερήχων.....	29
Αντιδραστήρια	29
Σκεύη-όργανα	29
Συνθήκες:	30
Πειραματική διαδικασία.....	30
Αντιδραστήρια	32
Σκεύη-όργανα	32
Εκτέλεση πειράματος	32
• 2.4.1.Βαθμός εστεροποίησης (DE)	33
Υλικά και Αντιδραστήρια	33
Όργανα και Εξοπλισμός.....	33
Πειραματική διαδικασία.....	34
• 2.4.2. Z- Δυναμικό.....	34
• 2.4.3. Συμπεριφορά πηκτωματοποίησης	35
Υλικά και αντιδραστήρια	35
Όργανα και εξοπλισμός.....	35
2.4.3.1. Δοκιμή πήξης με ιόντα ασβεστίου	35
2.4.3.2. Δοκιμή πήξης με ζάχαρη.....	35
• 2.4.4. Εσωτερικό Ιξώδες.....	36

• 2.4.5. Μοριακό βάρος.....	37
• 2.4.6. Σταθερότητα γαλακτώματος	37
• 2.4.7. Καμπύλες ροής.....	38
• 2.4.8. Επιφανειακή τάση.....	38
2.5.1. Παρασκευή εγχυμάτων δίκταμου και γλυκάνισου:	39
Υλικά και αντιδραστήρια	39
Όργανα και εξοπλισμός	39
Πειραματική διαδικασία.....	39
• 2.6.1. Παρασκευή διαλυμάτων για σχηματισμό μεμβρανών	40
Υλικά και αντιδραστήρια	40
Όργανα και εξοπλισμός	40
Πειραματική διαδικασία.....	40
• 2.7.1. Προσδιορισμός ολικών φαινολικών (Folin-Ciocalteu)	41
Αρχή μεθόδου.....	41
Υλικά και αντιδραστήρια	42
Όργανα και εξοπλισμός.....	42
Πειραματική διαδικασία.....	42
• 2.7.2. Εκτίμηση αντιοξειδωτικής ικανότητας. Δοκιμασία της σταθερής ελεύθερης ρίζας 1,1-διφαινύλο-2-πικρυλο-υδραζύλιο (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl; DPPH)	43
Αρχή μεθόδου.....	43
Υλικά και αντιδραστήρια	43
Όργανα και εξοπλισμός.....	44
Πειραματική διαδικασία.....	44
• 2.7.3. Μέτρηση πάχους (μm).....	45
• 2.7.4. Περιεχόμενο σε υγρασία (%).....	45
Υλικά και αντιδραστήρια	45
Όργανα και εξοπλισμός.....	45
Πειραματική διαδικασία.....	45

• 2.7.5. Εκτίμηση διαπερατότητας υδρατμών	46
• Υλικά και αντιδραστήρια	46
Όργανα και εξοπλισμός	46
Πειραματική διαδικασία.....	46
• 2.7.6. Μέτρηση χρώματος	47
• 2.7.7. Μηχανικές ιδιότητες.....	49
• 2.7.8. Θολερότητα%.....	49
• 2.7.9. Πυκνότητα.....	49
3.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	50
4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	59
5.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	61
Ελληνική βιβλιογραφία.....	61
Ξενόγλωσση βιβλιογραφία.....	62

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Βιοπολυμερή

Τα βιοπολυμερή αποτελούν πολλά μονομερή ενωμένα σε μακριά αλυσίδα που προκύπτουν από ζωντανούς οργανισμούς. Για τα τρόφιμα οι κύριες πηγές βιοπολυμερών είναι οι πολυσακχαρίτες. Οι ιδιότητες των βιοπολυμερών παρατίθενται συνοπτικά παρακάτω:

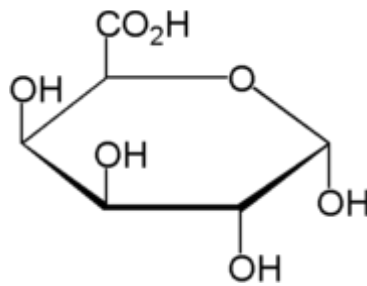
1. Μιμητές λίπους
2. Γαλακτωματοποιητές
3. Ενυδάτωση
4. Ικανότητα συγκράτησης νερού
5. Αθροιστική ικανότητα
6. Ιξώδες
7. Πήξη

Παράγονται από έκχυση (αραβικό κόμμα), εκχύλιση (πηκτίνη, καραγεννάνες), άλευρα (γκουάρ, άμυλο), ζύμωση (ξανθάνη ,δεξτράνη), χημική τροποποίηση (τροποποιημένα άμυλα), μικροοργανισμούς (ζελλάνη), (Ευαγγελίου σημειώσεις μαθήματος 2006).

1.2.Πηκτίνη

Η πηκτίνη είναι ένας πολύπλοκος φυσικός πολυσακχαρίτης με ευρύ φάσμα εφαρμογών, που βρίσκεται στο κυτταρικό τοίχωμα πολλών φυτικών ιστών (Hosseini et al., 2016). Όλες οι πηκτίνες χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε γαλακτουρονικό οξύ (Gala) και σύμφωνα με το κανονισμό από τον FAO και την E.E η πηκτίνη πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 65% Gala (Bagherian et al., 2011). Κυρίως εντοπίζεται και παράγεται εμπορικά από μήλα (10-20% του πολτού από τη φλούδα) και εσπεριδοειδή (20-40% της φλούδας). Επιπλέον ανευρίσκεται σε μικρότερες ποσότητες και στα σπαράγγια, τα κολοκύθια, τα κρεμμύδια, το πολτό ζαχαρότευτλων, το φλοιό του κακάο, τη σόγια, τη φλούδα καρπουζιού, τη φλούδα μπανάνας, τη φλούδα μελιτζάνας κ.α.

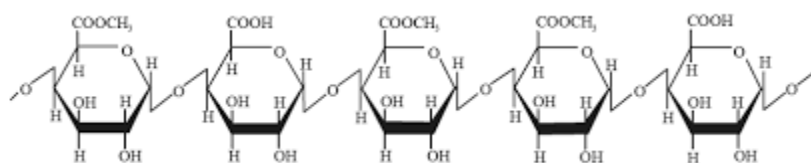
Αποτελείται από 200 έως 1000 μονάδες α-D- γαλακτουρονικού οξέος ενωμένες με δεσμό α(1 →4) (Σχήμα 1).



Σχήμα 1 α-D-γαλακτουρονικό οξύ

Στο μόριο της πηκτίνης επιπλέον υπάρχουν:

- Διακλαδώσεις ραμνόζης μέσω (1→2) δεσμών που παρεμβαίνει στην αλυσίδα και προκαλεί κάμψη της πηζοντας το μόριο της πηκτίνης.
- Πλευρικές αλυσίδες από σάκχαρα όπως η γαλακτόζη, η αραβινόζη, η ξυλόζη κ.α. Αυτές οι πλευρικές αλυσίδες βρίσκονται συνήθως συνδεδεμένες πάνω στη ραμνόζη.
- Άλλοι υποκατάστατες όπως η μεθανόλη (CH_3OH), το οξικό οξύ (CH_3COOH) και αμινικές ομάδες.



Σχήμα 2. Πηκτίνη

Ως βαθμός εστεροποίησης (Degree of Esterification, DE, %) ορίζεται το ποσοστό των εστεροποιημένων καρβοξυλομάδων στο μόριο μιας πηκτίνης και θεωρείται το σημαντικότερο μέγεθος για την κατάταξη των πηκτινών. Η ικανότητα πηκτωματοποίησης μιας πηκτίνης εξαρτάται από το βαθμό εστεροποίησης (Παυλίδης, 2018).

Οι πηκτίνες διακρίνονται ανάλογα με το βαθμό εστεροποίησης τους στις ακόλουθες κατηγορίες:

- Πρωτοπηκτίνη: Η μητρική μη υδατοδιαλυτή πηκτινική ουσία που βρίσκεται στα φυτά συνδεδεμένη με τη κυτταρίνη.
- Πηκτίνες υψηλής μεθυλίωσης (High methoxy HM): Έχουν DE>50%
- Πηκτίνες χαμηλής μεθυλίωσης (Low methoxy LM) : Έχουν DE<50%
- Πηκτικά οξέα: Έχουν DE < 10%

Ο κάθε τύπος πηκτίνης έχει διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες και διαφορετικές εφαρμογές.

1.2.1. Πηκτίνες υψηλής μεθυλίωσης

Έχουν DE>50%. Σχηματίζουν πηκτές όταν θερμαίνονται σε διαλύματα με χαμηλό pH 2-3,5 και σε υψηλές συγκεντρώσεις σακχάρων 55-75%. Για το σχηματισμό πηκτής απαιτείται ψύξη. Δημιουργούν μη αντιστρεπτές πηκτές. Χαρακτηρίζονται από αυξημένο ιξώδες και υψηλή διαλυτότητα στο νερό. Συνήθως αν η περιεκτικότητα των μεθυλεστέρων είναι μεγαλύτερη από 50% τα ιόντα Ca^{2+} δείχνουν κάποια αλληλεπίδραση, όμως δεν σχηματίζουν πηκτή. Η δύναμη της πηκτής εξαρτάται από την περιεκτικότητα σακχάρου, την τιμή του pH, καθώς και από την ποσότητα της προστιθέμενης πηκτίνης (Kazemi et al., 2019)

1.2.2. Πηκτίνες χαμηλής μεθυλίωσης

Έχουν DE<50%. Σχηματίζουν πηκτές σε πιο ευρεία κλίμακα pH 2-6, παρουσία Ca^{2+} ανεξάρτητα από την παρουσία σακχάρου. Για το σχηματισμό πηκτής απαιτείται ψύξη. Δημιουργούν αντιστρεπτές πηκτές. Χρησιμοποιούνται ως πηκτικοί παράγοντες σε ολιγοθερμιδικά προϊόντα που απευθύνονται σε διαβητικούς και βρίσκουν εφαρμογή κυρίως σε γαλακτοκομικά προϊόντα (Kazemi et al., 2019).

1.3.1. Διατροφικός ρόλος πηκτινών

Οι πηκτίνες ανήκουν στην κατηγορία των διαλυτών φυτικών ινών που δεν μπορούν να υποστούν πέψη, να απορροφηθούν ή να μεταβολισθούν από τον ανθρώπινο οργανισμό. Τελευταία, το ενδιαφέρον έχει στραφεί στις φυτικές ίνες, διότι η παρουσία τους έχει συσχετισθεί με την καλή λειτουργία του παχέος εντέρου. Επίσης, οι πηκτίνες έχουν την ικανότητα να μειώνουν τα επίπεδα τόσο της χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεΐνης (LDL) όσο και τα επίπεδα της ολικής χοληστερίνης. Όσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες του τροφίμου που περιέχει πηκτίνη, τόσο αποτελεσματικότερη η

μείωση της χοληστερίνης. Επιπλέον, αυξάνουν τον όγκο της τροφής που καταναλώνεται χωρίς την προσθήκη θερμίδων, προκαλούν κορεσμό, συμβάλλοντας στον έλεγχο του βάρους. Έχουν, επίσης, θεραπευτική δράση έναντι της διάρροιας, διότι καλύπτουν τις περιοχές του εντέρου που έχουν προσβληθεί από φλεγμονή (βασικό συστατικό αντιδιαρροϊκών φαρμάκων), δεσμεύουν τοξικές ουσίες, εκμηδενίζοντας την τοξική τους δράση και τέλος, έχουν αντικαρκινικές ιδιότητες.

1.3.2.Εφαρμογές πηκτίνης

Στη βιομηχανία τροφίμων: Χρησιμοποιείται ευρέως σε προϊόντα ζαχαροπλαστικής, όπως μαρμελάδες, ζελέ, και φρουτοχυμούς που περιέχουν μικρά ποσά φυσικών πηκτινικών ουσιών τα οποία είναι μη επαρκή για το σχηματισμό πηκτώματος με ικανοποιητική συνεκτικότητα, σε γαλακτοκομικά προϊόντα όπου οι πηκτίνες πηζουν παρουσία των ιόντων ασβεστίου που περιέχεται στα γαλακτοκομικά προϊόντα. Η πηκτίνη επίσης βοηθάει στην αύξηση του ιξώδους στο σιρόπι κονσερβοποιημένων φρούτων και σε χυμούς φρούτων. Οι HM πηκτίνες σχηματίζουν γαλακτώματα, οπότε χρησιμοποιούνται στην παρασκευή μαγιονέζας, salad dressings και στα γαλακτώματα αιθέριων ελαίων. Οι γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες της πηκτίνης αποδίδονται κυρίως στον ομοιοπολικά δεσμευμένα πρωτεϊνικά τμήματα που αυτά σχηματίζουν άγκυρες που συνδέουν το μόριο πηκτίνης στη διεπαφή ελαίου-νερού (Kazemi et al., 2019). Οι LM πηκτίνες χρησιμοποιούνται για εδώδιμες μεμβράνες σε τεμάχια επεξεργασμένου κρέατος, λουκάνικα, χοιρομέρια και σακχαρόπηκτα αφυδατωμένα φρούτα όπου αρχικά γίνεται εμβάπτιση του προϊόντος σε διάλυμα πηκτίνης και μετά σε διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου και τέλος το προϊόν οδηγείται στη ξήρανση. Στη φαρμακευτική βιομηχανία: Για μείωση καρδιακών παθήσεων, χολόλιθων καταπολέμηση φαινομένων διάρροιας.

1.3.3. Συνήθης τρόπος παραλαβής πηκτίνης

Τα πορτοκάλια περιέχουν αρκετά μεγάλο ποσοστό πηκτίνης το οποίο ποικίλει ανάλογα με τη ποικιλία και το στάδιο ωρίμανσής τους. (Τα υπερώριμα έχουν μικρότερη περιεκτικότητα από τα ελαφρώς ανώριμα.) Η διάρκεια της διαδικασίας εκχύλισης πηκτίνης εξαρτάται από ποικίλους παράγοντες όπως την πρώτη ύλη, τον τύπο πηκτίνης που επιθυμείται να εξαχθεί και τον χειριστή της διαδικασίας

Η κλασική μέθοδος εξαγωγής πηκτίνης από φυτικούς ιστούς είναι ο συνδυασμός χρήσης θερμού, αραιού και οξινισμένου διαλύματος. Γενικά, οι συνθήκες εκχύλισης πηκτίνης με τη μέθοδο αυτή περιλαμβάνουν οργανικά ή ανόργανα οξέα, τιμές pH από 1,0 έως 3,5, σε θερμοκρασία από 60 έως 100°C και σε χρόνο από 30 λεπτά έως και 6 ώρες. Η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα και οδηγεί στην αποικοδόμηση της πηκτίνης υποβαθμίζοντας με αυτό τον τρόπο τη ποιότητα της καθώς οι συνθήκες επεξεργασίας της οδηγούν σε σταδιακή αποικοδόμηση της λόγω της παρατεταμένης παραμονής της πηκτίνης σε τόσο ισχυρά οξέα (Bagherian et al., 2011). Τα προβλήματα απόρριψης επικίνδυνων χημικών, ο αποπολυμερισμός της πηκτίνης και η ανάγκη καθαρισμού περιορίζει τη χρήση ανόργανων οξέων, επομένως, τα οργανικά οξέα (κιτρικό, μηλικό, τρυγικό) χρησιμοποιούνται για εμπορική χρήση για την παραγωγή πηκτίνης.

Για την εξαγωγή πηκτινών από φυτικούς ιστούς εφαρμόζονται διάφορες μέθοδοι με μια σειρά κατεργασιών οι οποίες σε γενικές γραμμές είναι οι εξής:

1. Καθαρισμός της πρώτης ύλης και σύντομη θερμική επεξεργασία για αδρανοποίηση των πηκτινολυτικών ενζύμων.
2. Ανάμειξη με νερό και θέρμανση μέχρι θερμοκρασία βρασμού. Έπειτα γίνεται η ρύθμιση του pH μεταξύ 1,0 -3,5 με τη προσθήκη διαλύματος υδροχλωρικού ή θειικού οξέος. Η επίδραση του οξέος οδηγεί στον μερικό αποπολυμερισμό της πρωτοπηκτίνης και διαλυτοποίησή της. Στη συνέχεια γίνεται θέρμανση στους 93-100°C.
3. Στο διήθημα προστίθεται ισοπροπανόλη ή αιθανόλη, οπότε η πηκτίνη κατακρημνίζεται λόγω μείωσης της διηλεκτρικής σταθεράς.
4. Ακολουθεί επαναδιάλυση της πηκτίνης και νέα κατακρήμνιση με τους παραπάνω διαλύτες για 3-4 φορές μέχρι να ληφθεί πηκτίνη με υψηλό βαθμό καθαρότητας.
5. Στη συνέχεια γίνεται ξήρανση και κονιοποίηση της πηκτίνης.
6. Τέλος, το τελικό προϊόν που λαμβάνεται έχει υγρασία 6-10% και είναι HM πηκτίνη με υψηλό DE (συνήθως 70-75%)

(Παυλίδης 2018).



Εικόνα 1. Σκόνη πηκτίνης

Η χρήση ισχυρών οξέων οδηγεί σε σταδιακή διάβρωση του εξοπλισμού και επιβλαβείς περιβαλλοντικές συνέπειες (Hosseini et al., 2016). Η ετήσια παγκόσμια ζήτηση σε πηκτίνη αυξάνεται κατά 4-5% κάθε χρόνο γι' αυτό το λόγο ενισχύεται η ανάγκη αντικατάστασης αυτής της μεθόδου με νεότερες και καλύτερες που θα μπορούσε να είναι ένα πιθανό μέσο ελαχιστοποίησης των ανεπιθύμητων αποτελεσμάτων και για να επιφέρει καλύτερης ποιότητας και μεγαλύτερης ποσότητας εκχυλισμένη πηκτίνη (Kazemi et al., 2019).

Τα τελευταία χρόνια έχουν ήδη πραγματοποιηθεί διάφορες νέες μέθοδοι εκχύλισης πηκτίνης που στις περισσότερες περιπτώσεις τα αποτελέσματα υπήρξαν αρκετά ικανοποιητικά. Παραδείγματα τέτοιων μεθόδων είναι η χρήση παλμικής υδροδυναμικής τάσης με ταραχώδη κυκλοφορία με χαρακτηριστικά την αυξημένη απόδοση εκχύλισης (yield) σε συντομότερο χρόνο επεξεργασίας και με μικρότερο κόστος παραγωγής. Άλλες μέθοδοι είναι και η εκχύλιση πηκτίνης με μικροκύματα (MAE) όπως και η μέθοδος υπερήχων (UAE) που παρέχουν ένα πιο γρήγορο (μέχρι 30 λεπτά), οικονομικό και φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο παραλαβής πηκτίνης από το παραδοσιακό τρόπο. Αφού γίνεται χρήση μικρότερης ποσότητας διαλύτη και έτσι επιπροσθέτως παράγεται ποιοτικότερο προϊόν και σε μεγαλύτερη απόδοση της τάξης του 20-30% (Kazemi et al., 2019).

1.4 Πορτοκάλι

Η πρώτη ύλη από την οποία δημιουργήθηκε η σκόνη πηκτίνης για τη διερεύνηση οφελών διαφορετικών μεθόδων εκχύλισης της και τη δημιουργία μεμβρανών ήταν τα παραπροϊόντα που προκύπτουν από τη παρασκευή χυμού πορτοκαλιού στο κυλικείο του Πανεπιστημίου.



Εικόνα 2. Παραπροϊόντα χυμοποίησης πορτοκαλιού

Καταναλώνεται νωπό σαν φρούτο ή χρησιμοποιείται στην παραγωγή χυμών, φρέσκων ή συσκευασμένων. Το μαλακό, άσπρο σπογγώδες στρώμα, ακριβώς κάτω από τη χρωματισμένη μερίδα της φλούδας είναι η αρχική πηγή πηκτίνης. (Στάμου, 2011)

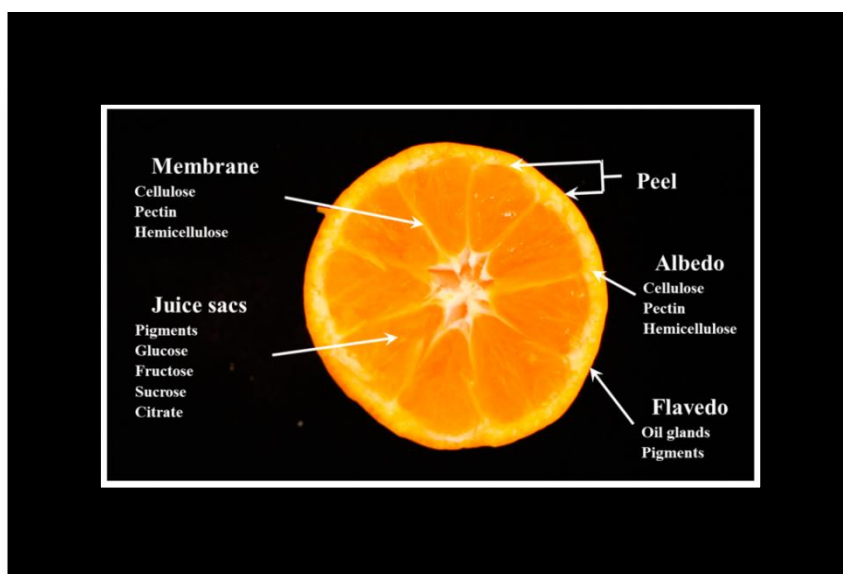
Η κοινή ονομασία του αείφυλλου είδους *Citrus sinensis* του γένους κίτρο (οικογένεια Rutaceae) που ανήκει στα εσπεριδοειδή και καλλιεργείται για τον εδώδιμο καρπό του, το γνωστό πορτοκάλι. (Πάπυρος Λαρούς Μπριτάνικα, 1997)

1.4.1 Το πορτοκάλι στην Ελλάδα

Ο καρπός του πορτοκαλιού στην Ελλάδα έκανε την εμφάνιση του το 1925 με τη ποικιλία "Washington Navel" που έφερε από τη Καλιφόρνια ο Άγγλος βοτανολόγος Sidney Merlin. Αρχικά η συγκεκριμένη ποικιλία καλλιεργήθηκε από τον ίδιο στο νησί της Κέρκυρας και η ποικιλία ονομάστηκε Μέρλιν. Σήμερα η μεγαλύτερη παραγωγή πορτοκαλιών στην Ελλάδα συναντάται στο νομό Αργολίδας, που ξεκίνησε από το 1950, σε ποσοστό περίπου 60% της συνολικής παραγωγής στη χώρα. Σε όλη την Ελλάδα καλλιεργούνται περίπου 160 ποικιλίες (Γπαυλίδης, 2018).

1.4.2. Δομή καρπού

Σε ένα καρπό πορτοκαλιού διακρίνουμε το περικάρπιο (φλοιός) και το ενδοκάρπιο (σάρκα). Το περικάρπιο περιλαμβάνει το εξωκάρπιο ή flavedo και το μεσοκάρπιο ή albedo. Οι ελαιοφόροι αδένες βρίσκονται στο flavedo και διακρίνονται σε κοίλους και κυρτούς. Το μεσοκάρπιο έχει χρώμα λευκό, αλλά μπορεί σε μερικές ποικιλίες, κατά την ωρίμανση των καρπών, να είναι ρόδινη ή ελαφρώς κίτρινη (Ποντικής, 2003).



Εικόνα 2. Δομή καρπού

Το πορτοκάλι έχει σχήμα σφαιρικό ή ωοειδές, η φλούδα του είναι παχιά ή λεπτή ανάλογα με την ποικιλία και η σάρκα του έχει χρώμα πορτοκαλί ή -στην ποικιλία σαγκουίνι- κόκκινο. Η εξωτερική επιφάνεια της φλούδας είναι σχετικά ανώμαλη και φέρει μικρά αδενώδη στίγματα που παράγουν αρωματικό αιθέριο έλαιο. Η σάρκα του πορτοκαλιού χωρίζεται σε τμήματα που λέγονται σκελίδες ή φέτες. Κάθε φέτα περιβάλλεται από ινώδη ιστό λευκού χρώματος, που λέγεται ράκος. Στο εσωτερικό της κάθε φέτας υπάρχουν πολλά χωρίσματα, τα κύτταρα της σάρκας που είναι γεμάτα χυμό καθώς και μέχρι 3 σπόρια, αλλά μπορεί να υπάρχουν και φέτες χωρίς καθόλου σπόρια. Οι πηκτινικές ουσίες απαντούν κατά μεγαλύτερο ποσοστό στο μεσοκάρπιο. Το πορτοκάλι έχει γλυκιά ή γλυκόξινη γεύση και είναι λιγότερο ή περισσότερο αρωματικό ανάλογα με την ποικιλία και την ποιότητα. Κάποια ελαφριά πικρή γεύση που παρατηρείται μερικές φορές οφείλεται σε ποσότητα αιθέριου ελαίου που έχει εισχωρήσει στη σάρκα. Ο καρπός του πορτοκαλιού παρουσιάζει την ίδια

μορφολογία ανεξάρτητα από την ποικιλία στην οποία υπάγεται. Το αιθέριο έλαιο της φλούδας, των ανθών και των φύλλων χρησιμοποιείται στην αρωματοποίηση αλλά και στη ζαχαροπλαστική. Από τη φλούδα επίσης παρασκευάζεται γλυκό κουταλιού. (Παυλίδης, 2018). Τα πορτοκάλια κατατάσσονται στα όξινα φρούτα, γιατί τα διαλυτά τους στερεά αποτελούνται κυρίως από οργανικά οξέα και σάκχαρα. Η οξύτητα των πορτοκαλιών οφείλεται στα οξέα μηλικό και κυρίως κιτρικό (Καραουλάνης, 2005). Όσον αφορά τα διατροφικά στοιχεία του καρπού του πορτοκαλιού πρόκειται για ένα φρούτο πλούσιο σε αντιοξειδωτικά και βιταμίνες που συντελεί σημαντικά στην ενίσχυση του ανοσοποιητικού συστήματος κυρίως λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε βιταμίνη C και ισχυρές αντικαρκινικές ιδιότητες λόγω της πληθώρας αντιοξειδωτικών του.

Ενδεικτικά 100 g πορτοκαλιού περιέχουν μεταξύ άλλων:

- 75% βιταμίνη C
- 4% ασβέστιο
- 8% θειαμίνη (B1)
- 5% Παντοθενικό οξύ (B5)
- 4% Κάλιο
- 4% Πυριδοξίνη (B6)
- 0,7g πρωτεΐνη
- 46 θερμίδες (kcal)

Επιπλέον περιέχει περισσότερες από 170 φυτοχημικές ουσίες με αντιοξειδωτικές ιδιότητες που αποτρέπουν την παραγωγή ελευθέρων ριζών (Παυλίδης 2018):

- Φλαβονοειδή,
- Τερπενικές ενώσεις
- Καροτενοειδή.

1.4.3. Παραπροϊόντα πορτοκαλιού

Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής πορτοκαλιών οδηγείται σε βιομηχανική επεξεργασία για χυμοποίηση. Αυτή η διαδικασία φέρνει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλης ποσότητας υπολειμμάτων συμπεριλαμβανομένων και

των φλουδών με συνέπεια τη περιβαλλοντική ρύπανση. Τρόποι αποφυγής της περιβαλλοντικής ρύπανσης λόγω συσσώρευσης παραπροϊόντων πορτοκαλιού είναι η αξιοποίηση τους για παρασκευή ζωοτροφών, οργανικών λιπασμάτων καθώς και η επεξεργασία τους με βιολογικές ή φυσικοχημικές μεθόδους να παραχθούν χρήσιμες πρόδρομες ουσίες για παρασκευή νέων προϊόντων. (αιθέρια έλαια, πηκτίνη, κ.α.) (Μενοικέα, 2006).

1.5.Γλυκάνισος

1.5.1. Ονομασία

Πιθανολογείται ότι τα ονόματά του προέρχονται από την λατινική λέξη anisum ή από την ελληνική άνισον. Στην αγγλική γλώσσα πλέον καλείται ως Star Anise από το αστεροειδές σχήμα του.

1.5.2.Χαρακτηριστικά

Ανήκει στην οικογένεια *Umbelliferae*. Η φλούδα έχει σκούρο καφέ χρώμα. Οι σπόροι του έχουν λαμπερό καφέ ή κοκκινωπό χρώμα με υψηλή περιεκτικότητα σε αιθέριο έλαιο. Ο καρπός για να επεξεργαστεί, συλλέγεται πριν ωριμάσει και στη συνέχεια ξηραίνεται. Ο καρπός έχει χρησιμοποιηθεί σε γαστρονομικά παρασκευάσματα καθώς και ως φάρμακο.



Εικόνα 3. Άνθη γλυκάνισου



Λόγω της αιθανόλης που περιέχεται στους καρπούς

Εικόνα 4. Φλοιός και σπόροι γλυκάνισου

του γλυκάνισου, οι χώρες που το καλλιεργούσαν ξεκίνησαν την παραγωγή παραδοσιακών οινοπνευματώδων ποτών. Τα ποτά αυτά παράγονται με την απόσταξη συμπιεσμένων σταφυλιών, υπολειμμάτων και άλλων πρώτων υλών που έχουν υποστεί ζύμωση και αρωματίστηκαν με γλυκάνισο. Στην Ελλάδα χρησιμοποιείται για την παραγωγή ούζου, τσίπουρου και ρακί. Επιπρόσθετα, οι καρποί του αποτελούνται από τουλάχιστον 2% αιθέριο έλαιο. Το 80 – 90% του ελαίου αποτελείται από *trans*- ανηθόλη. Η *trans*- ανηθόλη έχει γλυκιά μυρωδιά και γλυκιά γεύση. Χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία των τροφίμων ως αρωματικό, αντιοξειδωτικό, αντισηπτικό μέσο και συντηρητικό σε πολλά προϊόντα, όπως καραμέλες, γλυκά, καφέδες και ποτά. Χρησιμοποιείται ως γεύση και αρωματική ουσία σε ψωμί, προϊόντα ζαχαροπλαστικής, μαρμελάδα, τυρί, κομπόστα φρούτων και την παρασκευή λικέρ.

Οι καρποί του γλυκάνισου αλέθονται σε μια καστανοκόκκινη σκόνη που χρησιμοποιείται σε διάφορες κουζίνες του κόσμου. Επιπρόσθετα, έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην αρωματοποιία καθώς το αιθέριο έλαιο έχει παρόμοια χημική σύσταση με τα αρώματα που χρησιμοποιούνται γενικότερα. Επιπλέον, έχει και τα πλεονεκτήματα της εύκολης διαθεσιμότητάς, της οικονομικής τιμής και της εκτιμώμενης υγειονομικής ασφάλειας που απαιτείται.

1.5.3. Διατροφική αξία γλυκάνισου

Οι σπόροι του είναι μια εξαιρετική πηγή πολλών βιταμινών του συμπλέγματος Β όπως πυριδοξίνη, νιασίνη, ριβοφλαβίνη και θειαμίνη.

Επίσης, αποτελούν μια σημαντική πηγή μετάλλων όπως ασβέστιο, σίδηρος, χαλκός, κάλιο, μαγγάνιο, ψευδάργυρος και μαγνήσιο. Ο γλυκάνισος περιέχει επίσης καλές ποσότητες αντιοξειδωτικών βιταμινών όπως η βιταμίνη C και η βιταμίνη A.

Μελέτες έδειξαν ότι το αιθέριο έλαιο του γλυκάνισου έχει τις ακόλουθες ιδιότητες:

- Αντισπασμωδικές
- Αντιοξειδωτικές
- Αντιβακτηριδιακές
- Εντομοκτόνες
- Αντιμυκητιασικές

(Ξυρίχη 2018)

1.6.Δίκταμο

1.6.1 Ονομασία

Το όνομα του προέρχεται από το όρος Δίκη που βρίσκεται στο Λασιθί της Κρήτης και τη λέξη θάμνος (Λιανοπούλου 2015)

1.6.2. Χαρακτηριστικά

Το φυτό *Origanum dictamnus* L. (Labiatae ή Lamiaceae) είναι μικροί θάμνοι ή πολυετής πάδες που χρησιμοποιούνται ως αφέψημα και καρύκευμα. Αποτελεί ενδημικό φυτό της Κρήτης, και έχει χαρακτηριστεί απειλούμενο εξαιτίας της υπερεκμετάλλευσης.



Εικόνα 5. Δίκταμο

Είναι αρωματικό και φαρμακευτικό φυτό γνωστό από την αρχαιότητα. Οι αντιμικροβιακές και αντιοξειδωτικές του ιδιότητες οφείλονται στα αιθέρια έλαια τους. Το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής του στην Ελλάδα εξάγεται προς την Ιταλία για τη παρασκευή του ποτού βερμούτ.

1.6.3. Ιδιότητες Δίκταμου

- Τονωτικό
- Αιμοστατικό
- Αντισπασμωδικό
- Αντισηπτικό
- Εμμηναγωγό
- Ανακουφίζει από συμπτώματα γρίπης
- Ανακουφίζει από συμπτώματα του κοινού κρυολογήματος (Δεφερέα 2003)



Εικόνα 6. Άνθος Δίκταμου

1.7.Εδώδιμες μεμβράνες

Οι εδώδιμες μεμβράνες είναι λεπτά στρώματα από βρώσιμα υλικά βιοπολυμερή. Τα κύρια βιοπολυμερή που χρησιμοποιούνται για τις μεμβράνες αυτές είναι πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες. Παραδείγματα τέτοιων βιοπολυμερών είναι η πηκτίνη, γλουτένη σίτου, κολλαγόνο κ.α. (Sobral et al., 2001). Οι πολυσακχαρίτες θεωρούνται ιδιαίτερα αποτελεσματικοί για αυτό το σκοπό εξαιτίας της βιοαποικοδομητικότητας, της βιοσυμβατότητας και της μη τοξικής επίδρασής τους (Rodsamran et al., 2019). Οι μεμβράνες πηκτίνης δρουν ως αποτελεσματικός φραγμός οξυγόνου και παρουσιάζουν ικανοποιητική σκληρότητα και συγκολλητικότητα (Rodsamran et al., 2019).

Γενικότερα, ακόμα καλύτερα αποτελέσματα υπάρχουν έπειτα από συνδυασμό βιοπολυμερών ώστε να προσδώσουν στις μεμβράνες χαρακτηριστικά όπως μεγαλύτερη μηχανική αντοχή. Στις εδώδιμες μεμβράνες προστίθενται επίσης και οι πλαστικοποιητές (πχ γλυκερόλη ,σορβιτόλη) ώστε να είναι λιγότερο εύθραυστες και για να προσδώσουν γενικότερα ισχυρότερη μηχανική αντοχή (Drakos et al., 2018). Ένα από τα απαραίτητα χαρακτηριστικά του πλαστικοποιητή είναι να είναι διαλυτό και συμβατό με το βιοπολυμερές (Sobral et al., 2001).

Οι μεμβράνες αυτές προστίθενται σε τρόφιμα προσδίδοντάς τους διατροφικές – λειτουργικές ιδιότητες αλλά και προστασία από περιβαλλοντική μόλυνση. χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροφίμων με σκοπό να προσφέρουν μηχανική υποστήριξη στο προϊόν και επιλεκτική στεγανότητα που βελτιώνει τη διάρκεια συντήρησής του. Η χρήση τους βελτιώνει την εξυπηρέτηση, τη ποιότητα και την ασφάλεια διανομής των τροφίμων (Drakos et al., 2018).

Οι εδώδιμες μεμβράνες δεν αντικαθιστούν την ανάγκη για συσκευασία των τροφίμων με μη εδώδιμα υλικά συσκευασίας. Εκείνο που κάνουν είναι να ενεργούν βοηθητικά προς αυτά, βελτιώνοντας την ποιότητα του προϊόντος και επιμηκύνοντας τη διάρκεια συντήρησής του. Η συμβολή των εδώδιμων μεμβρανών και επικαλύψεων στη συντήρηση των τροφίμων συνίσταται στις παρακάτω επιδράσεις:

Επιβραδύνουν την απομάκρυνση υγρασίας από το προϊόν, τη μεταφορά O_2 και CO_2 καθώς επίσης επιβραδύνουν και την απομάκρυνση λιπαρών ουσιών και τη μεταφορά διαλυμένων ουσιών στο τρόφιμο. Επιπλέον, βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες για τη μεταχείριση του προϊόντος, συγκρατούν αρωματικές ουσίες και δίνουν τη δυνατότητα ενσωμάτωσης πρόσθετων ουσιών στο προϊόν. Οι εδώδιμες μεμβράνες και επικαλύψεις παρουσιάζουν πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συνθετικές μεμβράνες όπως ότι, καταναλώνονται μαζί με το προϊόν με αποτέλεσμα να μην αφήνουν απόβλητα, δεν μολύνουν το περιβάλλον, αφού είναι βιοδιασπώμενα υλικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ενθυλάκωση διάφορων ουσιών και την ενσωμάτωσή τους σε προϊόντα, με αποτέλεσμα τη σταδιακή και ελεγχόμενη απελευθέρωσή τους στη διάρκεια της παραγωγής ή της συντήρησης των προϊόντων. (Ιωάννου, 2013)

2.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΕΚΤΕΛΕΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

2.1.Σκοπός εργασίας

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η παραλαβή πηκτίνης από παραπροϊόντα χυμοποίησης πορτοκαλιού και συγκεκριμένα από το μεσοκάρπιο της φλούδας με τη μέθοδο των μικροκυμάτων, τη μέθοδο υπερήχων καθώς και με συνδυασμό των δύο προαναφερθέντων μεθόδων και η σύγκρισή τους με την εμπορική πηκτίνη ως προς το βαθμό εστεροποίησης (DE) και λοιπές φυσικοχημικές ιδιότητες. Επιπλέον σκοπός είναι η παρασκευή και η μελέτη εδώδιμων μεμβρανών από την εμπορική καθώς και από δύο πηκτίνες που προέκυψαν από τις παραπάνω μεθόδους κι επιλέχτηκαν με βάση το DE τους και την απόδοση της διαδικασίας. Για τις μεμβράνες, οι πηκτίνες διαλύθηκαν σε εκχυλίσματα βοτάνων (δίκταμο και γλυκάνισος).

2.2.Εκχύλιση πηκτίνης

2.2.1.Παραλαβή ενδοκαρπίου από φλούδες πορτοκαλιού

Αντιδραστήρια

- Φλούδες πορτοκαλιού

Σκεύη-όργανα

- Μαχαίρι
- Φούρνος κυκλοφορίας αέρα
 - Μύλος άλεσης
 - Κόσκινο

Εκτέλεση πειράματος

Η παραλαβή περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

1. Διαχωρισμός του μεσοκαρπίου (το λευκό μέρος τη φλούδας πορτοκαλιού, που περιέχει την περισσότερη πηκτίνη) από το εξωκάρπιο (εξωτερική πλευρά της φλούδας) με μαχαίρι (Εικόνα 8).



Εικόνα 7 .Μεσοκάρπιο

2. Τεμαχισμός του μεσοκαρπίου σε μικρά κομμάτια και ξήρανση σε φούρνο αέρα στους 50°C για 24 ώρες.
3. Άλεση του αποξηραμένου προϊόντος σε μύλο προς σχηματισμό σκόνης η οποία στη συνέχεια περνάει από κόσκινο διαμέτρου 1mm.



Εικόνα 8. Μεσοκάρπιο πορτοκαλιού έπειτα από ξήρανση

4. Αποθήκευση της τελικής σκόνης αεροστεγώς στο σκοτάδι και σε θερμοκρασία δωματίου.

2.2.2.Απομόνωση πηκτίνης από ενδοκάρπιο

Η παραλαβή της πηκτίνης από το ενδοκάρπιο πραγματοποιήθηκε με :

- Μικροκύματα (Microwave assisted method)
- Υπερήχους (Ultrasound assisted method)
- Συνδυασμό μικροκυμάτων και υπερήχων

2.2.3.Απομόνωση πηκτίνης από το μεσοκάρπιο πορτοκαλιού μέσω της μεθόδου των μικροκυμάτων.

Αντιδραστήρια

- Σκόνη μεσοκαρπίου
- Οξιτισμένο νερό (pH 1.5)

Σκεύη-όργανα

- Φούρνος μικροκυμάτων
- Ποτήρι ζέσεως 500 mL
- Γυάλινο καπάκι τρυβλίου
 - Ζυγός ακριβείας
 - Σπάτουλα ζύγισης

Εκτέλεση πειράματος

Συνθήκες παραλαβής:

- Ισχύς: 620W,750W,850W
- Χρόνος: 3 λεπτά, 6 λεπτά
- Αναλογία σκόνης μεσοκαρπίου σε νερό =1:20,1:15, 1:30 (Ανάμειξη 1g σκόνη μεσοκαρπίου με 15,20,30g νερό)

Πειραματική διαδικασία

Σε ποτήρι ζέσεως προστέθηκε η σκόνη μεσοκαρπίου, ο διαλύτης και πραγματοποιήθηκε σύντομη ανάδευση τους (Εικόνα 9). Κατόπιν το ποτήρι καλύφθηκε με γυάλινο καπάκι και τοποθετήθηκε στο φούρνο μικροκυμάτων.



Εικόνα 9. Μίγμα διαλύτη με σκόνη μεσοκαρπίου

2.2.4. Απομόνωση πηκτίνης από μεσοκάρπιο πορτοκαλιού με τη μέθοδο υπερήχων

Αντιδραστήρια

- Σκόνη μεσοκαρπίου
- Οξινοσμένο νερό με pH 1,5

Σκεύη-όργανα

- Μηχάνημα υπερήχων
- Ποτήρι ζέσεως 200 mL
 - Ζυγός ακριβείας
 - Σπάτουλα ζύγισης

Συνθήκες:

- Αναλογία σκόνης μεσοκαρπίου σε νερό = 1:20
- Probe diameter 13mm
- 20 KHZ
- Pulses on/off 2s/2s
- Χρόνος: 15 λεπτά, 30 λεπτά
- Ισχύς: 50W, 100W

Πειραματική διαδικασία

Σε ποτήρι ζέσεως προστέθηκε η σκόνη μεσοκαρπίου, ο διαλύτης και πραγματοποιήθηκε σύντομη ανάδευση τους. Κατόπιν το ποτήρι τοποθετήθηκε στη συσκευή υπερήχων.

2.2.5.Απομόνωση πηκτίνης από μεσοκάρπιο πορτοκαλιού με συνδυασμό μικροκυμάτων και υπερήχων

Αντιδραστήρια

- Σκόνη μεσοκαρπίου
- Οξινοσμένο νερό (pH 1.5)

Σκεύη-όργανα

- Φούρνος μικροκυμάτων
- Ποτήρι ζέσεως 500 mL
- Γυάλινο καπάκι τρυβλίου
 - Ζυγός ακριβείας
 - Σπάτουλα ζύγισης

Εκτέλεση πειράματος

Συνθήκες παραλαβής:

- Ισχύς: 620W, 750W, 850W
- Χρόνος: 3 λεπτά
- Αναλογία σκόνης μεσοκαρπίου με νερό =1:20
- Έπειτα, το περιεχόμενο του ποτηριού ζέσεως μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσεως των 200 mL και ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

Αντιδραστήρια

- Εκχυλισμένο περιεχόμενο πηκτίνης από τη μέθοδο μικροκυμάτων.

Σκεύη-όργανα

- Μηχάνημα υπερήχων
- Ποτήρι ζέσεως 200 mL

Συνθήκες:

- Probe diameter 13mm
- 20 KHZ
- Pulses on/off 2s/2s
- Χρόνος:30 λεπτά
- Ισχύς:50 W

Πειραματική διαδικασία

Σε ποτήρι ζέσεως προστέθηκε το εκχυλισμένο περιεχόμενο πηκτίνης από τη μέθοδο μικροκυμάτων. Κατόπιν το ποτήρι τοποθετήθηκε στη συσκευή υπερήχων.

2.3.1.Μετά την εκχύλιση

Αντιδραστήρια

- Δείγμα εκχυλισμένης πηκτίνης
 - Αιθανόλη (99%)
 - Απιονισμένο νερό

Σκεύη-όργανα

- Παγόλουτρο
- Ζυγός ακριβείας
- Σωληνάκια Falcon
 - Φυγόκεντρος
- Ποτήρι ζέσεως (50 mL)
- Κωνική φιάλη (250 mL)
 - Σιφώνιο 10 mL
 - Πουάρ
 - Γυάλινο χωνί
 - Γυάλινα τρυβλία
- Φούρνος κυκλοφορίας αέρα

Εκτέλεση πειράματος

Αφού ολοκληρωθεί η εκχύλιση της πηκτίνης ακολουθεί άμεση ψύξη του δείγματος σε παγόλουτρο ώσπου να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου οπότε και ζυγίζεται και αναπληρώνεται ο όγκος νερού που εξατμίστηκε. Το δείγμα μοιράζεται ισοβαρώς σε σωληνάκια Falcon με βιδωτό καπάκι και τοποθετούνται σε φυγόκεντρο στις 8.000 στροφές για 20 λεπτά.

Από τις 2 φάσεις που προκύπτουν λαμβάνεται προσεκτικά η άνω φάση και συγκεντρώνεται σε ποτήρι ζέσεως. Με σιφώνιο των 10 mL τοποθετείται σε δεύτερο ποτήρι ζέσεως και καταγράφεται ο ακριβής όγκος. Προστίθεται ίσος όγκος 99% αιθανόλης και το δείγμα αφήνεται για 24ώρες καλυμμένο με μεμβράνη parafilm σε θερμοκρασία δωματίου.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται διήθηση των δειγμάτων μέσα σε κωνική φιάλη των 250 mL με διηθητικό χαρτί σε γυάλινο χωνί. Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία το στερεό υπόλειμμα που κατακρατήθηκε στο διηθητικό χαρτί απλώνεται σε 2 γυάλινα τρυβλία και τοποθετείται στο φούρνο στους 40°C για 20-24 ώρες. Τέλος, το προϊόν αλέθεται στο μύλο και η σκόνη που προκύπτει αποθηκεύεται αεροστεγώς σε σκοτεινό μέρος.

Με το πέρας της διαδικασίας παραλαβής υπολογίστηκε η απόδοση ως εξής (Hosseini et al., 2016):

$$\% \text{Απόδοση (yield)} = \frac{\text{Βάρος εκχυλισμένης πηκτίνης (g)}}{\text{Βάρος σκόνης μεσοκαρπίου (g)}} \times 100$$

2.4.Χαρακτηρισμός πηκτίνης

✿ 2.4.1.Βαθμός εστεροποίησης (DE)

Υλικά και Αντιδραστήρια

- Σκόνη πηκτίνης
- Αιθανόλη 95%
- Απεσταγμένο νερό
- Χλωριούχο νάτριο NaCl
- Δείκτης φαινολαφθαλεΐνης
- Διάλυμα καυστικού νατρίου NaOH 0,1 M
- Διάλυμα καυστικού νατρίου NaOH 0,25N
- Διάλυμα υδροχλωρίου HCl 0,25N

Όργανα και Εξοπλισμός

- Προχοΐδα
- Ποτήρι ζέσεως
- Σιφώνιο ακριβείας
 - Πουάρ

- Κυκλοαναδευτήρας (Vortex)
 - Μαγνητάκι
 - Ζυγός ακριβείας
- Κωνική φιάλη (250 mL)

Πειραματική διαδικασία

Αρχικά, ζυγίζονται 0,25g σκόνης πηκτίνης που τοποθετούνται στη κωνική φιάλη και η σκόνη διαβρέχεται με 1 mL αιθανόλης 95% και προστίθενται 50 mL απιονισμένο νερό ώστε να διαλυθεί η αιθανόλη και η σκόνη πηκτίνης. Έπειτα, προστίθενται 0,5g NaCl και πραγματοποιείται ανάδευση για 10 λεπτά σε vortex. Ακολουθεί προσθήκη 3 σταγόνων αντιδραστήριου φαινολαφθαλεΐνης και τιτλοδότηση με 0,1 M NaOH [V_1 = τα mL από τη προχοΐδα που καταναλώθηκαν ώσπου να αλλάξει χρώμα η φιάλη (ροζ χροιά σε pH 7,5)]. Ακολουθεί προσθήκη στην κωνική φιάλη 12,5 mL NaOH 0,25N, ανάδευση και αναμονή για 30 λεπτά για να γίνει υδρόλυση. Μετά το πέρας των 30 λεπτών εισάγονται στη κωνική φιάλη 12,5 mL HCl 0,25N με ταυτόχρονη ανακίνηση (αποχρωματίζεται). Ακολουθεί νέα ογκομέτρηση μέχρι το δείγμα να αποκτήσει ξανά ροζ χροιά (V_2 = τα mL που χρειάστηκαν για την αλλαγή στο χρώμα).

Ο βαθμός εστεροποίησης βρίσκεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο.

$$DE (\%) = (V_2 \div (V_1 + V_2)) \times 100$$

2.4.2. Ζ- Δυναμικό

Είναι ένα μέτρο της ηλεκτρικής φόρτισης των σωματιδίων που αιωρούνται σε υγρό. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να περιγράψει τις ιδιότητες διπλής στρώσης ενός κολλοειδούς διασποράς. Μετριέται σε millivolts (mV). Τυπικά, όσο υψηλότερο είναι τα ζ-δυναμικό, τόσο πιο σταθερό είναι το κολλοειδές. Όταν το ζ-δυναμικό ισούται με μηδέν, το κολλοειδές θα καθιζάνει σε ένα στερεό (Definition of zeta potential).

Το ζ- δυναμικό των διαλυμάτων πηκτίνης μετρήθηκε με όργανο Zetasizer Nano ZS90. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στους 25°C χρησιμοποιώντας 0,1% (w/v) διαλύματα πηκτίνης, με το pH στο εύρος 3,0-7,0. Συγκεκριμένα το pH για πηκτίνη

εκχυλισμένη με μικροκύματα ήταν 2,70 και για τη πηκτίνη που εκχυλίστηκε με συνδυασμό των μεθόδων υπερήχων και έπειτα μικροκυμάτων ήταν 2,80. Ο δείκτης διάθλασης ορίστηκε σε 1,330. Τα δεδομένα αναλύθηκαν με λογισμικό Zetasizer 6.20 (Wan et al., 2019).

2.4.3. Συμπεριφορά πηκτωματοποίησης

Υλικά και αντιδραστήρια

- Διάλυμα πηκτίνης 1% (w/v)
- Διάλυμα CaCl_2 (0,5 mol/L)
 - Ζάχαρη

Όργανα και εξοπλισμός

- Ποτήρι ζέσεως
- Θερμαντική πλάκα
 - Ψυγείο (4 °C)
- Σιφώνιο (10 mL)
- Ζυγός ακριβείας

Στη περίπτωση που δημιουργηθεί πήκτωμα στη δοκιμή πήξης με ιόντα ασβεστίου το δείγμα πηκτίνης χαρακτηρίζεται ως χαμηλής μεθυλίωσης. Στη περίπτωση που δημιουργηθεί πήκτωμα στη δοκιμή πήξης με ζάχαρη το δείγμα πηκτίνης χαρακτηρίζεται ως υψηλής μεθυλίωσης.

2.4.3.1. Δοκιμή πήξης με ιόντα ασβεστίου

Εν θερμώ διάλυση 10 mL διαλύματος πηκτίνης 1% (w/v) και 0,14 mL από το διάλυμα CaCl_2 (0.5 mol/L) και αποθήκευση στους 4 °C για 24 ώρες.

2.4.3.2. Δοκιμή πήξης με ζάχαρη

Εν θερμώ διάλυση 7 mL διαλύματος πηκτίνης 1% (w/v) και 13g ζάχαρης και αποθήκευση στους 4 °C για 24 ώρες. Η τελική συγκέντρωση πηκτίνης προέκυψε στο 0,35% (w/w) και η τελική συγκέντρωση ζάχαρης στο 65% (w/w).

❁ 2.4.4. Εσωτερικό Ιξώδες

Το ιξώδες παρέχει πληροφορίες αναφορικά με την αντίσταση του υγρού στη ροή. Όσο πιο μεγάλη η τιμή του ιξώδους τόσο πιο αργή είναι η ροή του δείγματος. Τα βιοπολυμερή έχουν τη τάση να προσδίδουν ιξώδες σε υδατικά διαλύματα.

Το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ είναι ένα μέτρο του όγκου που καταλαμβάνει κάθε απομονωμένο μόριο και μπορεί να προσδιορισθεί πειραματικά από μετρήσεις του ιξώδους των διαλυμάτων σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Δίνεται από τον τύπο:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right)$$

Πειραματικά, το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ των διαλυμάτων πηκτίνης υπολογίστηκε γραφικά ως το σημείο τομής των εξισώσεων Huggins και Kraemer που ακολουθούν (Venzon et al., 2015):

Huggins:
$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C$$

Kraemer:
$$\frac{\ln \eta_{rel}}{C} = [\eta] + K''[\eta]^2 C$$

Όπου η_{sp} το ειδικό ιξώδες και η_{rel} το σχετικό ιξώδες.

Αρχικά, μετρήθηκε το κινηματικό ιξώδες (ν) διαλυμάτων πηκτίνης διαφορετικών συγκεντρώσεων (0.125 – 1.0 % w/w, σε 0.1 M NaCl) μέσω τριχοειδούς ιξωδόμετρου Ubbelohde, στους 25°C. Το κινηματικό ιξώδες υπολογίστηκε από τη σχέση $\nu = kt$, όπου t : ο μέσος όρος των 3 μετρήσεων του χρόνου και k : η σταθερά του ιξωδόμετρου ($k=0,3062$ cSt/s). Στη συνέχεια, έγινε υπολογισμός του σχετικού ιξώδους (relative viscosity, η_{rel}) και του ειδικού ιξώδους (specific viscosity, η_{sp}) που ορίζονται ως εξής:

Σχετικό ιξώδες:
$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_s}$$

Ειδικό ιξώδες:
$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

όπου η , η_s το ιξώδες του διαλύματος και του διαλύτη αντίστοιχα

❁ 2.4.5. Μοριακό βάρος

Το μοριακό βάρος των πηκτινών εκτιμήθηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση :

$$[\eta] = K \times M^a$$

Όπου $[\eta]$ (dL/g) το εσωτερικό ιξώδες που υπολογίστηκε στην προηγούμενη ενότητα, M (g mol⁻¹) είναι η γραμμομοριακή μάζα και a και K είναι σταθερές οι οποίες εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και τα χαρακτηριστικά του διαλύτη και του διαλύματος. Στη περίπτωση του διαλύματος πηκτίνης σε 0,1M NaCl και σε ουδέτερο pH (7.0) η σταθερά $K = 4,36 \times 10^{-5}$ και η σταθερά $a = 0.78$ (Garnier et al., 1993).

❁ 2.4.6. Σταθερότητα γαλακτώματος

Παρασκευάστηκαν γαλακτώματα λάδι-σε-νερό (Oil-in-water). Η λιπαρή φάση ήταν ηλιέλαιο (40% κ.β.) ενώ η υδατική φάση ήταν διάλυμα πηκτίνης (0.5% w/w), σύμφωνα με τον Huang et al. (2001). Ο τελικός όγκος των δειγμάτων ήταν 40 mL. Ακολούθησε ομογενοποίηση με Ultra Turrax, για 2 min και 10000 rpm, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα γαλακτώματα που προέκυψαν αποθηκεύτηκαν στους 4°C για 7 ημέρες. Με την πάροδο του χρόνου, ήταν αναμενόμενος ο διαχωρισμός σε δύο φάσεις (μία διάφανη στο κάτω μέρος και μία λευκή στο πάνω μέρος). Το ύψος της λευκής φάσης των γαλακτωμάτων μετρήθηκε την πρώτη μέρα (H_0) και την έβδομη μέρα (H_{storage}). Η σταθερότητα των γαλακτωμάτων (emulsion stability, ES) υπολογίστηκε με την ακόλουθη εξίσωση:

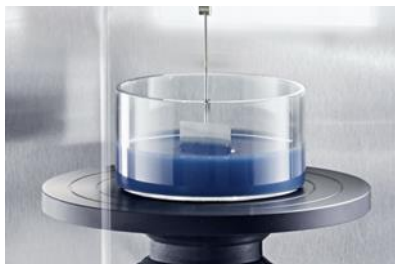
$$ES(\%) = \frac{H_{\text{storage}}}{H_0} \times 100$$

✿ 2.4.7. Καμπύλες ροής

Λήφθηκαν καμπύλες ροής χρησιμοποιώντας ένα ρεόμετρο εξοπλισμένο με γεωμετρία ομόκεντρου κυλίνδρου (διάμετρος 30 mm κύπελλο, 28 mm bob διάμετρος) σε ρυθμούς διάτμησης από 1 έως 20 sec^{-1} . Η θερμοκρασία ορίστηκε σε 25 °C. Τα δείγματα πηκτίνης 0,5% (w/v) πριν από την ανάλυση αφέθηκαν στο 25 °C για 30 λεπτά (Evageliou et al., 2015).

✿ 2.4.8. Επιφανειακή τάση

Η επιφανειακή τάση μετρήθηκε με τη μέθοδο του Yaro et al. (2007) με μικρές τροποποιήσεις. Παρασκευάστηκαν διαλύματα πηκτίνης 1% (w/w) με διάλυση του απαιτούμενου ποσού πηκτίνης σε νερό στους 90°C υπό συνεχή ανάδευση. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν σε κατάλληλο δοχείο με το οποίο τοποθετήθηκαν στο όργανο μέτρησης επιφανειακής τάσης KSV Sigma 701 Tensiometer. Για τη μέτρηση χρησιμοποιήθηκε Wilhelmy plate. Η επιφανειακή τάση του νερού χρησιμοποιήθηκε ως τιμή αναφοράς.



Εικόνα 11. Μέτρηση επιφανειακής τάσης

2.5. Παρασκευή εγχυμάτων βοτάνων

2.5.1. Παρασκευή εγχυμάτων δίκταμου και γλυκάνισου:

Υλικά και αντιδραστήρια

- 1g αποξηραμένο Δίκταμο
- 1g αποξηραμένο Γλυκάνισο
 - Απιονισμένο νερό

Όργανα και εξοπλισμός

- Ζυγός ακριβείας
- Ποτήρια ζέσεως
- Σπάτουλα ζύγισης
 - Θερμόμετρο
- Ογκομετρικός κύλινδρος 50 mL
 - Θερμαντική εστία
 - Διηθητικό χαρτί
- Κωνική φιάλη 100 mL
 - Γυάλινο χωνί

Πειραματική διαδικασία

Σε ποτήρι ζέσεως προστέθηκαν 100 mL απιονισμένου νερού και τοποθετήθηκε σε θερμαντική εστία μέχρι να φτάσει τους 95-100°C. Έπειτα, τοποθετήθηκε 1g αποξηραμένο δίκταμο ή 1g αποξηραμένο γλυκάνισο και τα διαλύματα αφέθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία βρασμού για 10 λεπτά. Τέλος, τα μίγματα διηθήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και αναπληρώθηκε το νερό που εξατμίστηκε κατά το βρασμό με απιονισμένο νερό.

2.6. Μεμβράνες πηκτίνης

✿ 2.6.1. Παρασκευή διαλυμάτων για σχηματισμό μεμβρανών

Υλικά και αντιδραστήρια

- Σκόνη πηκτίνης (0,5g)
- Γλυκερόλη (0,15g)
- Έγχυμα από γλυκάνισο(100 mL)
- Έγχυμα από δίκταμο (100 mL)

Όργανα και εξοπλισμός

- Ζυγός ακριβείας
 - Θερμόμετρο
- Θερμαινόμενη πλάκα
 - Σιφώνιο (10 mL)
 - Πουάρ
 - Γυάλινα τρυβλία
- Φούρνος κυκλοφορίας αέρα (50°C)
 - Ξηραντήρας

Πειραματική διαδικασία

Οι εδώδιμες μεμβράνες παρασκευάστηκαν με χρήση βιοπολυμερούς (σκόνη πηκτίνης). Ο πλαστικοποιητής γλυκερόλη προστέθηκε ώστε να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης.

Αρχικά, σε 100 mL εγχύματος των βοτάνων προστέθηκαν η σκόνη πηκτίνης και η απαιτούμενη ποσότητα γλυκερόλης. Το μείγμα αναδεύτηκε για 10 λεπτά ώστε να διαλυθεί η σκόνη πηκτίνης και μετά θερμάνθηκε στους 90 °C όπου και παρέμεινε για 10 λεπτά ακόμα. Για τη δημιουργία των εδώδιμων μεμβρανών το κάθε διάλυμα διαμοιράστηκε ισόποσα (50g) σε 3 γυάλινα τρυβλία petri που ξηράθηκαν σε φούρνο κυκλοφορίας αέρα στους 50°C για περίπου 17 ώρες. Τα τρία τρυβλία μετά την ξήρανση τους τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα με silica gel μέχρι να αναλυθούν (Drakos et al., 2018).

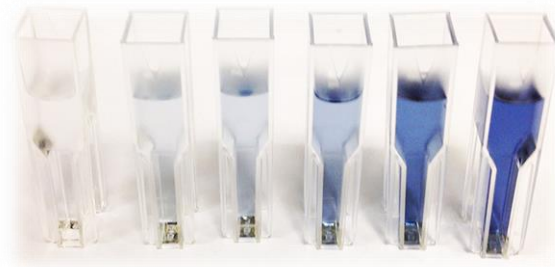
2.7. Χαρακτηρισμός εδώδιμων μεμβρανών

🌟 2.7.1. Προσδιορισμός ολικών φαινολικών (Folin-Ciocalteu)

Αρχή μεθόδου

Η μέθοδος Folin-Ciocalteu αποτελεί μια τυπική διαδικασία προσδιορισμού των ολικών φαινολικών συστατικών. Ο τρόπος λειτουργίας βασίζεται στην αναγωγή του αντιδραστηρίου FC το οποίο είναι μείγμα οξειδίων βολφραμίου και μολυβδαινίου και στην φασματοφωτομέτρησή του. (Singleton, Orthofer, & Lamuela-Raventós, 1998).

Τα προϊόντα της αντίδρασης της αναγωγής παρουσιάζουν μπλε χρώμα, με μεγάλο εύρος απορρόφησης φωτός αλλά με μέγιστο μήκος τα 765nm.



Εικόνα 12. Αναγωγή μολυβδαινίου και δημιουργία συμπλόκου κυανού χρώματος

Στο αναφερόμενο μήκος κύματος, η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών είναι ανάλογη της έντασης της απορρόφησης του φωτός.

Προσδιορίζονται με τη βοήθεια ενός φασματοφωτόμετρου υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) διπλής δέσμης. Αποτελεί μια απλή μέθοδο λαμβάνοντας υπόψη ότι το αντιδραστήριο είναι εμπορικά διαθέσιμο. Η αλκαλικότητα ρυθμίζεται με κορεσμένο διάλυμα Na_2CO_3 (35%, w/v) καθώς δεν διαταράσσει τη σταθερότητα του αντιδραστηρίου και του προϊόντος της αντίδρασης και επιπλέον αποτελεί προϋπόθεση παρουσίας των φαινολικών ιόντων. Η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών συστατικών που καθορίζονται από αυτήν την μέθοδο εκφράζονται σε ισοδύναμα γαλλικού οξέος.

Υλικά και αντιδραστήρια

1. Υπό μελέτη δείγμα
2. Απιονισμένο νερό
3. Αντιδραστήριο Folin Ciocalteu
4. Na_2CO_3 (7.5% w/v)

Όργανα και εξοπλισμός

1. Αυτόματες πιπέτες μεταβλητού όγκου
2. Ζυγός ακριβείας
3. Vortex
4. Δοκιμαστικοί σωλήνες
5. Ποτήρια ζέσεως
6. Πλαστικές κυψελίδες οπτικής διαδρομής 1cm και όγκου (1 mL)
7. Ρύγχοι πιπετών
8. Στατώ
9. Υδροβολέας
10. Φασματοφωτόμετρο UV – Vis ρυθμισμένο στα 765nm

Πειραματική διαδικασία

Σε δοκιμαστικό σωλήνα μεταφέρονται :

- 0,5 mL υπό μελέτη δείγμα
 - 2,25 mL απεσταγμένου νερού
 - 0,25 mL αντιδραστήριο F.C
1. Ανάδευση σε vortex για 1 λεπτό και παραμονή στο σκοτάδι για 8 λεπτά.
 2. Προσθήκη 2 mL διαλύματος Na_2CO_3 ,
 3. Ανάδευση και παραμονή στο σκοτάδι για 60 λεπτά.
 4. Με τη πάροδο της μίας ώρας μετράται η απορρόφηση των δειγμάτων στα 765nm με χρήση φασματοφωτόμετρου Uv-Vis.

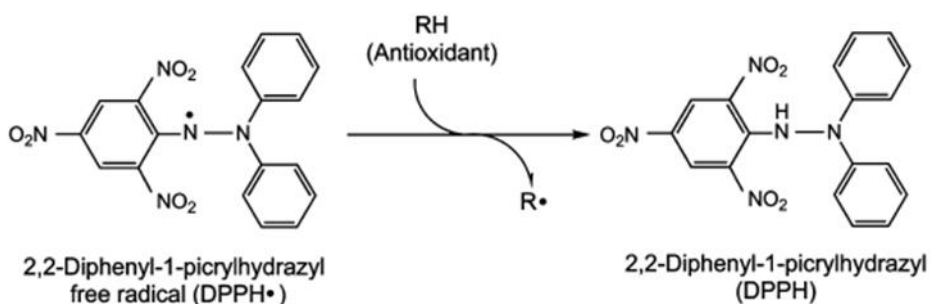
Κατά τον ίδιο τρόπο ετοιμάζεται το διάλυμα ελέγχου (τυφλό) με 0,5 mL απεσταγμένου νερού αντί για δείγμα. Η ανάλυση έγινε τόσο στο υγρό εκχύλισμα ροφήματος με πηκτίνη πριν τη ξήρανση όσο και στο ενυδατωμένο διάλυμα πηκτίνης μετά τη ξήρανση του εκχυλίσματος με τη πηκτίνη για σχηματισμό μεμβράνης. Η ενυδάτωση του φιλμ πραγματοποιήθηκε με τοποθέτηση κομματιών φιλμ σε falcon με

βιδωτό καπάκι χωρητικότητας 15 mL σε απιονισμένο νερό για 24 ώρες. Οι απορροφήσεις των δειγμάτων που καταγράφηκαν πρέπει να υπακούουν στον νόμο του Beer-Lambert, όπου η απορρόφηση δεν πρέπει να ξεπερνάει την μονάδα. Σε περίπτωση που η μέτρηση είναι μεγαλύτερη της μονάδας πρέπει να γίνει η κατάλληλη αραιώση του δείγματος, να επαναληφθεί η μέτρηση και να γίνει αναγωγή του ολικού φαινολικού περιεχομένου στο αρχικό δείγμα.

2.7.2. Εκτίμηση αντιοξειδωτικής ικανότητας. Δοκιμασία της σταθερής ελεύθερης ρίζας 1,1-διφαινυλο-2-πικρυλο-υδραζύλιο (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl; DPPH)

Αρχή μεθόδου

Η αρχή της μεθόδου του DPPH (2,2-διφαινυλο-1-πικρυλυδραζύλιο) βασίζεται στην εξασθένηση του πορφυρού χρώματος του διαλύματός του στα 515 nm κατά τη δέσμευσή του από ενώσεις με αντιοξειδωτική δράση.



Εικόνα 13. Αντίδραση του DPPH• με αντιοξειδωτικό για την παραγωγή DPPH

Υλικά και αντιδραστήρια

- Υπό μελέτη δείγμα
- Απιονισμένο νερό
- Διάλυμα DPPH
- Αιθανόλη(80% v/v)

Όργανα και εξοπλισμός

- Ζυγός ακριβείας
- Vortex
- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Ποτήρια ζέσεως
- Πλαστικές κυψελίδες οπτικής διαδρομής 1cm και όγκου (1 mL)
- Ρύγχοι πιπετών
- Στατώ
- Υδροβολέας
- Φασματοφωτόμετρο UV – Vis ρυθμισμένο στα 517nm
- Αυτόματες πιπέτες μεταβλητού όγκου

Πειραματική διαδικασία

1. Παρασκευή 100 mL διαλύματος DPPH(10^{-4} M):
 - Ζυγίζονται 0,0039g DPPH και προστίθεται αιθανόλη μέχρι τη χαραγή.
 - Ανάδευση σε vortex
 - Αναμονή 30 λεπτών σε σκοτάδι.
 2. Σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούνται:
 - 1,5 mL dH₂O
 - 0,5 mL δείγματος
 - 2 mL διαλύματος DPPH
 3. Ανάδευση στο vortex
 4. Παραμονή σε σκοτάδι για 30 λεπτά
 5. Μετράται η απορρόφηση των δειγμάτων στα 517nm με Φασματοφωτόμετρο
- Κατά τον ίδιο τρόπο ετοιμάζεται το διάλυμα ελέγχου (τυφλό) με 0,5 mL απεσταγμένου νερού αντί για δείγμα.

✿ 2.7.3. Μέτρηση πάχους (μm)

Το πάχος των μεμβρανών μετρήθηκε με μικρόμετρο 0-25± 0,02 mm HOLEX σε 5 τυχαίες θέσεις κατά μήκος της ταινίας και υπολογίστηκε ο μέσος όρος. (Drakos et al.,2016)

Εικόνα 14. Μικρόμετρο



✿ 2.7.4. Περιεχόμενο σε υγρασία (%)

Υλικά και αντιδραστήρια

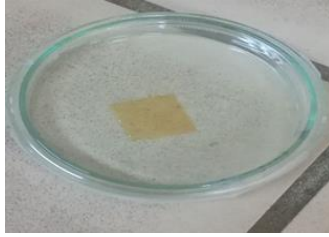
- Υπό μελέτη δείγμα (μεμβράνη)

Όργανα και εξοπλισμός

- Τρυβλίο
- Φούρνος αέρα
- Ζυγός ακριβείας

Πειραματική διαδικασία

Οι μεμβράνες κόπηκαν σε τετράγωνα κομμάτια σε μέγεθος 4 cm² και τοποθετήθηκαν σε προζυγισμένο τρυβλίο.



Εικόνα 15. Δείγμα για μέτρηση της υγρασίας της μεμβράνης

Στη συνέχεια, ζυγίζεται το τρυβλίο μαζί με το κομμάτι μεμβράνης και καταγράφεται το βάρος του (m_i). Έπειτα, το τρυβλίο ξηραίνεται σε φούρνο αέρα στους 105 °C για περίπου 18 ώρες και ξαναζυγίζεται. (m_d)

Η υγρασία (Moisture Content, MC %) υπολογίζεται από το τύπο :

$$MC\% = (m_i - m_d) * m_i^{-1} * 100.$$

Μετρήθηκαν τρία φιλμ ανά δείγμα (Drakos et al., 2016).

❁ 2.7.5. Εκτίμηση διαπερατότητας υδρατμών

❁ Υλικά και αντιδραστήρια

- Υπό μελέτη δείγμα (μεμβράνη)
- Silica gel
- Απιονισμένο νερό

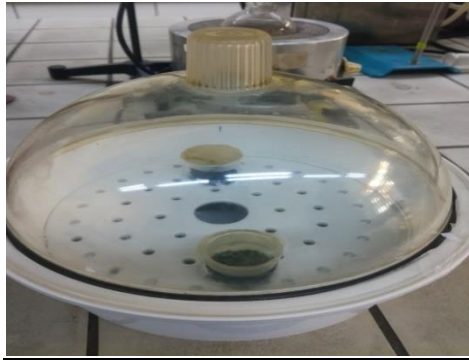
Όργανα και εξοπλισμός

- Ξηραντήρας
- Γυάλινο δοχείο: 2.9cm ύψος, 3cm διάμετρος και επιφάνεια κύκλου= 7.065 cm²

Πειραματική διαδικασία

Για την διαπερατότητα νερού δίσκοι 4,5 cm από κάθε φιλμ τοποθετηθήκαν στην κορυφή ειδικού δοχείου το οποίο περιείχε silica gel. Το δοχείο με το silica gel και το

δείγμα από τη μεμβράνη τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα στον οποίο είχε τοποθετηθεί νερό μέχρι την χαραγή. (Εικόνα 15)



Εικόνα 15. Ξηραντήρας με το δείγμα μεμβράνης

Μετρήσεις του βάρους της μεμβράνης έλαβαν μέρος στις 4.5, στις 24 και στις 48 ώρες. Τα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν είναι μετά από 48 ώρες και υπολογίστηκαν βάσει του τύπου:

$$WVP = \frac{w \cdot x}{tA \Delta P}$$

Όπου WVP η διαπερατότητα υδρατμών (Water Vapor Permeability), w η αύξηση του βάρους (g) του δοχείου στις 48h (t), x το πάχος της μεμβράνης (μm), A το εμβαδό της επιφάνειας της μεμβράνης (7.065 cm²) και ΔP η διαφορά πίεσης κατά μήκος των μεμβρανών (2642 Pa, at 22oC). (Sobral et al., 2001).

🌟 2.7.6. Μέτρηση χρώματος

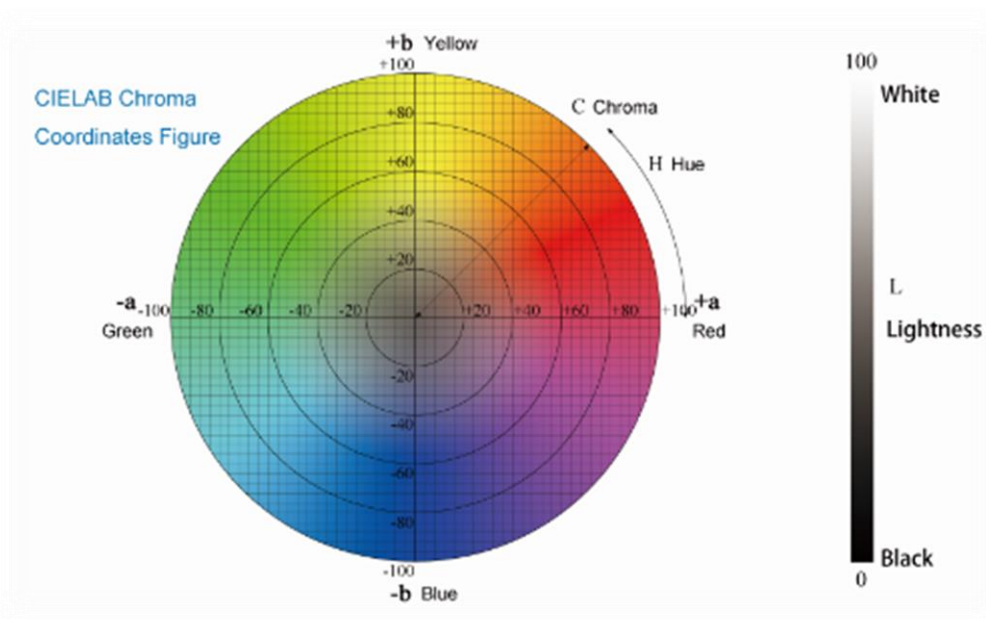
Η μεγάλη ποικιλία των χρωμάτων, που προσλαμβάνεται από το ανθρώπινο μάτι, δημιούργησε την ανάγκη κατάταξής τους σε συστήματα ταξινόμησης. Τα συστήματα αυτά λειτουργούν ως μοντέλα που δίνουν τη δυνατότητα καθορισμού και αναπαραγωγής των χρωμάτων.



Εικόνα 17. Χρωματόμετρο Lonibond

Το σύστημα που επιλέχθηκε για τη συγκεκριμένη μελέτη είναι το χρωματόμετρο της εταιρίας Lovibond βασισμένο στο χρωματικό μοντέλο CIELab ή L^* , a^* , b^* παρουσιάστηκε από την CIE το 1976. Πρόκειται για ένα ομοιόμορφο οπτικά χρωματικό χώρο (uniform color space) ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών. Το κάθε χρώμα περιγράφεται από 3 κανάλια. Οι χρωματικοί παράγοντες ονομάζονται L^* , a^* και b^* , (γι' αυτό και η ονομασία) και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ο παράγοντας L^* (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό) ενώ οι παράγοντες a^* και b^* την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Θετικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου. Αρνητικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου. Αρνητικές τιμές b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε. (Χατζής Ε.2015)

Το χρώμα μετρήθηκε στο διάλυμα που προέκυψε από την ομογενοποίηση ροφήματος από γλυκάνισο και δίκταμο αντίστοιχα με τα 2 είδη πηκτίνης και από το στερεό προϊόν τους που προέκυψε ύστερα από ξήρανση σε φούρνο προκειμένου να γίνει μεμβράνη.



Σχήμα 12. Χρώμα

☀ 2.7.7. Μηχανικές ιδιότητες

Οι δοκιμές διάτρησης πραγματοποιήθηκαν τη πέμπτη ημέρα από τη ξήρανση των μεμβρανών με το μηχάνημα Instron Universal Testing Machine. Για την επίτευξη της μέτρησης η μεμβράνη τοποθετείται ανάμεσα σε δύο ξύλινες επιφάνειες με οπές. Το κυλινδρικό έμβολο διαμέτρου 3 mm κινείται κάθετα στην επιφάνεια της μεμβράνης με σταθερή ταχύτητα 1mm/s μέχρι να διαπεράσει τη μεμβράνη. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν η μέγιστη τάση και ο συντελεστής ελαστικότητας, που συνδέονται με την ισχύ και την ελαστικότητα των μεμβρανών, αντίστοιχα (Drakos et al., 2018).

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε 5 τυχαία σημεία κάθε μεμβράνης.

☀ 2.7.8. Θολερότητα%

Η θολερότητα των μεμβρανών προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας UV-Vis Φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης. Ορθογώνιες λωρίδες της μεμβράνης σε διαστάσεις (1cm × 4cm) τοποθετήθηκαν στο εσωτερικό πλαστικής κυψελίδας και μετρήθηκε το εύρος διαπερατότητας (400-800nm) της μεμβράνης και το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη του φάσματος καταγράφηκε ως θολερότητα (Drakos et al., 2018)

Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν 3 μετρήσεις.

☀ 2.7.9. Πυκνότητα

Η πυκνότητα των μεμβρανών υπολογίζεται ως η αναλογία μεταξύ του πάχους της μεμβράνης και του όγκου της μεμβράνης (Sartoria et al., 2018).

$$\text{Πυκνότητα μεμβράνης} = \frac{\text{Βάρος μεμβράνης}}{\text{Όγκος μεμβράνης}} = \frac{\text{Βάρος μεμβράνης}}{\text{Πάχος} * \text{Επιφάνεια μεμβράνης}}$$

3.1.Αποτελέσματα - Συζήτηση

Το πρώτο βήμα της μελέτης περιελάμβανε την παραλαβή πηκτινών από φλούδες πορτοκαλιών με τη χρήση μικροκυμάτων, υπερήχων ή συνδυασμό τους. Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί εμφανίζονται όλες οι αρχικές δοκιμές διαφορετικών συνθηκών εκχύλισης πηκτίνης από φλούδες πορτοκαλιών. Οι διαφοροποιήσεις αφορούσαν στον χρόνο επεξεργασίας, τη μέθοδο εκχύλισης, την ισχύ, και την αναλογία ανάμειξης σκόνης μεσοκαρπίου με νερό που βασίστηκαν σε βιβλιογραφική ανασκόπηση.

Ο Πίνακας καταγράφει την απόδοση της κάθε μίας από τις παραλαβές καθώς και το βαθμό εστεροποίησης (DE%) των πηκτινών που παρελήφθησαν. Για περαιτέρω μελέτη επιλέχθηκαν δύο πειραματικά πρωτόκολλα: το Νο 6 ως αυτό με τη μεγαλύτερη απόδοση καθώς και το Νο 14 που έδωσε το μεγαλύτερο βαθμό εστεροποίησης. Οι πηκτίνες που παρελήφθησαν θα συμβολίζονται στο εξής ως M και H/M, αφού είναι αποτέλεσμα μικροκυμάτων και συνδυασμού υπερήχων και μικροκυμάτων αντίστοιχα.

Πίνακας 1. Αρχικές δοκιμές παραλαβής πηκτινών με τη βοήθεια μικροκυμάτων (M), υπερήχων (H) και τον συνδυασμό αυτών (H/M)

Δείγμα	Μέθοδος	pH	Ισχύς (Watt)	Αναλογία στερεού προς υγρό (SLR)	Χρόνος (min)	Απόδοση (%)	Βαθμός εστεροποίησης (%)
1	M	1.5	850	1:20	3	8,6	77,27
2	M	1.5	620	1:20	6	10,3	60,81
3	M	1.5	620	1:15	3	10,3	63,29
4	M	1.5	620	1:20	3	13,0	50,63
5	M	1.5	750	1:25	3	14,7	53,06
6	M	1.5	620	1:30	3	24,0	37,50
7	M	1.5	620	1:20	3	19,3	56,00
8	H	1.5	100	1:20	30	19,3	67,30
9	H	1.5	100	1:20	15	17,6	66,30
10	H	1.5	50	1:20	30	16,0	67,80
11	H	1.5	50	1:20	15	9,7	73,40
12	H/M	1.5	50H+750M	1:20	30H+3M	15,6	47,54
13	H/M	1.5	50H+620M	1:20	30H+3M	11,8	45,30
14	H/M	1.5	50H+850M	1:20	30H+3M	9,3	82,82

Για τις πηκτίνες που επιλέχθηκαν να αναλυθούν περαιτέρω, μετρήθηκαν διάφορες φυσικοχημικές παράμετροι. Για λόγους σύγκρισης, οι ίδιες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και σε εμπορική πηκτίνη Sigma (E). Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκαν ο βαθμός εστεροποίησης, το εσωτερικό ιξώδες, το μοριακό βάρος, το ζ-δυναμικό, η επιφανειακή τάση, η σταθερότητα γαλακτώματος και η δοκιμή πήξης ως πηκτίνη υψηλής μεθυλίωσης και πηκτίνη χαμηλής μεθυλίωσης. Οι μετρήσεις αυτές παρουσιάζονται στο Πίνακα 2. Ταυτόχρονα, κατασκευάστηκαν και οι καμπύλες ροής και μελετήθηκε ρεολογικά η συμπεριφορά των διαλυμάτων.

Πίνακας 2. Φυσικοχημικές ιδιότητες πηκτινών

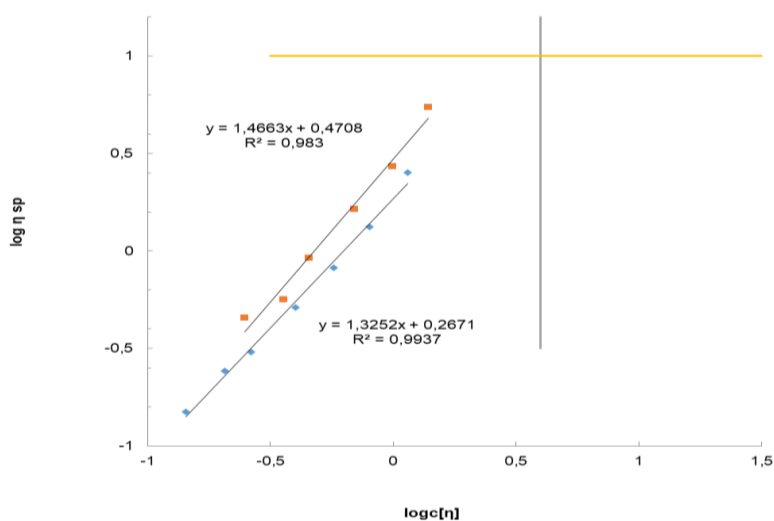
Πηκτίνη	DE (%)	[η] (dl/g)	Μοριακό βάρος (g/mol)	ζ-Δυναμικό (mV)	Επιφανειακή τάση (mN/m)	Πήξη ως HM	Πήξη ως LM	Σταθερότητα γαλακτώματος (%)
M	71,43	1,149	24304,35	17,2667	53,805± 0,131	NAI	OXI	41,44
H/M	72,41	1,986	49020,23	19,3667	53,544± 0,160	NAI	OXI	44,08
E	70-75	2,354	69912,83	30,1667	53,314± 0,126	NAI	OXI	50,00

Αρχικά, έγινε ο χαρακτηρισμός των πηκτινών με υπολογισμό του βαθμού εστεροποίησης (DE). Παρατηρούμε στον Πίνακα 1 πως και τα 3 είδη πηκτίνης που μελετήθηκαν ανήκουν στη κατηγορία των πηκτινών υψηλής μεθυλίωσης (DE>50%) με τιμές στην περιοχή 70-75%. Μια ακόμη απόδειξη πως πρόκειται για πηκτίνες υψηλής μεθυλίωσης αποτελεί και η θετική δοκιμή πήξης ως HM (High methoxyl pectin) και συνεπώς, η αρνητική ως LM (Low methoxyl pectin).

Ακολούθως, μελετήθηκε το εσωτερικό ιξώδες, [η], που είναι μια παράμετρος που χαρακτηρίζει τον χώρο που καταλαμβάνει ένα βιοπολυμερές. Από τις πηκτίνες που μελετήθηκαν, μεγαλύτερο εσωτερικό ιξώδες εμφάνισε η E ακολουθημένη από την H/M. Μικρότερη τιμή ιξώδους είχε η M. Παρομοίως, μεγαλύτερη τιμή μοριακού βάρους παρουσίασε η E ακολουθημένη από την H/M και μικρότερη τιμή μοριακού βάρους είχε η M. Αυτό το αποτέλεσμα ήταν το αναμενόμενο αφού το εσωτερικό ιξώδες και το μοριακό βάρος του πολυμερούς συνδέονται άμεσα καθώς όσο πιο μεγάλη η τιμή μοριακού βάρους τόσο πιο μακριά είναι η αλυσίδα του πολυμερούς οπότε λαμβάνουν χώρο τόσο πιο πολλές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερών σχηματίζοντας πιο πυκνό δίκτυο και συνεπώς υψηλότερο ιξώδες. Αντίστοιχα, όσο πιο μικρό το μοριακό βάρος του βιοπολυμερούς τόσο πιο μικρό το ιξώδες του.

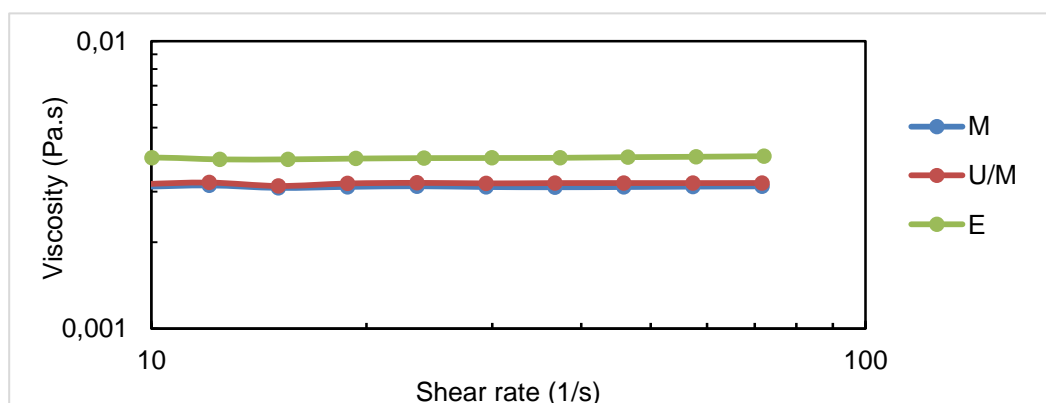
Από τη μέτρηση της επιφανειακής τάσης βλέπουμε σχεδόν ίδιες τιμές και στα 3 είδη πηκτίνης. Σχετικά με την μέτρηση της σταθερότητας γαλακτώματος φαίνεται πως επικρατεί η Ε και ακολουθούν με μικρή διαφορά μεταξύ τους οι Μ και Η/Μ. Η κατάταξη είναι ίδια και στη μέτρηση του ζ-δυναμικού.

Το Γράφημα 1 είναι μια γραφική παράσταση του $\eta_{sp} = f\{C[\eta]\}$ για τις δύο πηκτίνες που παρελήφθησαν από τις φλούδες πορτοκαλιών (Μ και ΗΜ). Η αδιάστατη παράμετρος $C[\eta]$ ορίζεται για την περιγραφή της έκτασης της αλληλοεπικάλυψης μεταξύ των μορίων των πολυμερών αφού καθώς η συγκέντρωση του διαλύματος αυξάνεται, τα μόρια παύουν να κινούνται ελεύθερα και τελικά αγγίζουν, αλληλεπικαλύπτονται και διαπερνούν το ένα το άλλο με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα περιπλεγμένο δίκτυο. Η συγκέντρωση, για την οποία οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων γίνονται σημαντικές, καλείται «κρίσιμη συγκέντρωση» C^* . Αυτή καθορίζει τη συγκέντρωση, στην οποία το διάλυμα από συμπεριφορά αραιού διαλύματος μεταπηδά σε αυτή ενός ημι-αραιού διαλύματος. Αυτή η μεταπήδηση φαίνεται και από την αλλαγή στην κλίση της γραφικής παράστασης $\eta_{sp} = f\{C[\eta]\}$. Αυτές οι παραστάσεις είναι σχεδόν ταυτόσημες για τους περισσότερους γραμμικούς πολυσακχαρίτες και αποτελούνται από δύο γραμμικές περιοχές, που διακρίνονται μεταξύ τους από απότομη αλλαγή της κλίσης τους από $\sim 1,4$ σε $\sim 3,3$ σε $\eta_{sp} \approx 10$ και $C[\eta] \approx 4$. Όπως φαίνεται από το γράφημα 1, και για τις δύο πηκτίνες, για το σύνολο των συγκεντρώσεων που μελετήθηκαν (0.125 – 1.0 % w/w) τα διαλύματα ήταν αραιά.



Γράφημα 1. Γραφική παράσταση του εσωτερικού ιξώδους για τις μεμβράνες που παραλήφθησαν από φλούδες πορτοκαλιού (Μ και ΗΜ)

Η παραπάνω διαπίστωση επιβεβαιώνεται και από το Γράφημα 2 που ακολουθεί και παρουσιάζει τις καμπύλες ροής των πηκτινών M και H/M για διαλύματά τους σε συγκέντρωση 0,5% w/w.



Γράφημα 2. Καμπύλες ροής διαλυμάτων πηκτινών 0,5% w/w

Η καμπύλη ροής των πηκτινών από πορτοκάλι παρουσιάζει Νευτώνεια συμπεριφορά που είναι χαρακτηριστική για αραιά διαλύματα. Για λόγους σύγκρισης παρουσιάζεται η καμπύλη ροής και για την εμπορική πηκτίνη. Και αυτή παρουσιάζει Νευτώνεια συμπεριφορά. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, η E εμφανίζει υψηλότερο ιξώδες από τις άλλες 2 πηκτίνες, χωρίς αυτό να αλλάζει τη κοινή συμπεριφορά τους. Η συμπεριφορά αυτή συνάδει με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος που έχει η εμπορική πηκτίνη (Πίνακας 1). Σημαντικός όμως παράγοντας φαίνεται να είναι και η διαφορετική πηγή προέλευσης (η E είναι από μήλο ενώ οι H/M και M προέρχονται από πορτοκάλια) κι όχι η μέθοδος παραλαβής αφού οι δυο πηκτίνες από πορτοκάλια παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά.

Σε επόμενο βήμα, οι δύο πηκτίνες που παρελήφθησαν από τις φλούδες πορτοκαλιού (M & H/M) καθώς και η εμπορική πηκτίνη (E) χρησιμοποιήθηκαν για παρασκευή εδωδιμων μεμβρανών. Η διάλυση της πηκτίνης πραγματοποιήθηκε σε εγχύματα βοτάνων, και πιο συγκεκριμένα δίκταμου και γλυκάνισου, οπότε προέκυψαν οι παρακάτω μεμβράνες.

ΔΜ	Πηκτίνη Μ σε Δίκταμο
ΔΗ/Μ	Πηκτίνη ΗΜ σε Δίκταμο
ΓΜ	Πηκτίνη Μ σε Γλυκάνισο
ΓΗ/Μ	Πηκτίνη ΗΜ σε Γλυκάνισο
ΔΕ	Εμπορική Πηκτίνη σε Δίκταμο
ΓΕ	Εμπορική πηκτίνη σε Γλυκάνισο

Οι Πίνακες 3-7 που ακολουθούν παρουσιάζουν τις ιδιότητες των μεμβρανών κάθε πηκτίνης ξεχωριστά.

Πίνακας 3. Ιδιότητες μεμβρανών

Μεμβράνη	Πάχος (μm)	Υγρασία (%)	Θολερότητα	Πυκνότητα (g/cm ³)
ΔΜ	41 ^a ± 5,5	24,74 ^a ± 1,94	26761,1 ^{a,b} ± 1352,65	0,9506 ^a ± 0,04
ΔΗ/Μ	40 ^a ± 7,1	25,50 ^a ± 0,96	24494,7 ^a ± 87,38	1,1004 ^{a,b} ± 0,13
ΓΜ	40 ^a ± 3,5	25,09 ^a ± 0,08	26326,5 ^{b,c} ± 118,22	1,2893 ^b ± 0,02
ΓΗ/Μ	39 ^a ± 6,5	25,54 ^a ± 2,38	25899,8 ^{b,c} ± 256,05	1,2679 ^{a,b} ± 0,20
ΔΕ	39 ^a ± 6,5	24,78 ^a ± 0,07	28246,2 ^c ± 268,05	0,9729 ^{a,b} ± 0,09
ΓΕ	40 ^a ± 6,1	25,30 ^a ± 0,01	28132,7 ^c ± 632,56	1,0036 ^{a,b} ± 0,22

Βάσει της στατιστικής ανάλυσης (One way ANOVA), το πάχος ήταν στατιστικά το ίδιο για όλες τις μεμβράνες με τιμές στα 39-41 μm, όπως και η υγρασία με τιμές που κυμάνθηκαν από 24,74 ως 25,54%. Όσον αφορά τη θολερότητα τους, παρατηρείται πως την εντονότερη παρουσίασαν οι μεμβράνες ΔΕ, ΓΕ, ΓΜ και ΓΗ/Μ ενώ η μικρότερη θολερότητα εντοπίστηκε στις μεμβράνες ΔΜ και ΔΗ/Μ. Φαίνεται λοιπόν πως η Ε τόσο στο δείγμα με γλυκάνισο όσο και με το δίκταμο εμφάνισε την μεγαλύτερη θολερότητα. Ταυτόχρονα, η παρουσία του γλυκάνισου και για τις 3 πηκτίνες επίσης οδήγησε σε μεγαλύτερες τιμές θολερότητας. Τέλος, σχετικά με τη πυκνότητα, η στατιστική δεν έδειξε ξεκάθαρες διαφορές μεταξύ των μεμβρανών.

Το χρώμα είναι σημαντικό χαρακτηριστικό της ποιότητας. Η πηκτίνη έχει συνήθως λευκό, κρεμ ή κίτρινο χρώμα ανάλογα με τη πηγή από την οποία προέρχεται. Τα φαινορικά συστατικά των εκχυλισμάτων από δίκταμο και γλυκάνισο που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των μεμβρανών επηρεάζουν επίσης το τελικό χρώμα. Ο Πίνακας 4 που ακολουθεί παρουσιάζει τις παραμέτρους του χρώματος για όλες τις μεμβράνες.

Πίνακας 4. Χρώμα μεμβρανών πηκτίνης

Μεμβράνη	L*	a*	b*
ΔΜ	78,85 ^a ± 4,01	3,90 ^{a,b} ± 0,80	31,50 ^a ± 1,45
ΔΗ/Μ	75,70 ^a ± 2,15	5,05 ^a ± 1,63	29,40 ^b ± 3,61
ΓΜ	79,70 ^a ± 1,83	2,65 ^{b,d} ± 0,35	25,70 ^a ± 1,28
ΓΗ/Μ	78,20 ^a ± 0,95	2,96 ^{a,b} ± 0,46	26,18 ^{a,b} ± 1,34
ΔΕ	76,74 ^a ± 0,84	1,06 ^{c,d} ± 0,30	27,42 ^a ± 0,91
ΓΕ	84,82 ^b ± 0,44	-0,16 ^c ± 0,05	9,27 ^c ± 0,50

Η πιο φωτεινή μεμβράνη δηλαδή η μεμβράνη με τη μεγαλύτερη τιμή L* βάσει του Πίνακα 4 ήταν η ΓΕ με τιμή 84,82 ενώ όλες οι υπόλοιπες μεμβράνες παρουσιάζουν στατιστικά την μικρότερη φωτεινότητα. Λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές a* και b* οι μεμβράνες τείνουν προς το κίτρινο χρώμα.

Πίνακας 5. Μηχανικές ιδιότητες μεμβρανών

Μεμβράνη	Μέγιστη δύναμη (N)	Δείκτης Young (kPa)
ΔΜ	-	-
ΔΗ/Μ	4,94 ^a ± 1,36	91,30 ^a ± 2,75
ΓΜ	2,03 ^b ± 0,30	78,38 ^a ± 3,33
ΓΗ/Μ	3,61 ^c ± 0,85	76,62 ^a ± 1,77
ΔΕ	2,14 ^b ± 0,59	191,80 ^b ± 3,51
ΓΕ	4,77 ^{a,c} ± 1,06	155,09 ^b ± 14,45

Οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών επίσης μελετήθηκαν και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5. Για το δείγμα ΔΜ δεν υπάρχουν τιμές λόγω μη επαρκούς ποσότητας. Από τις μεμβράνες που μετρήθηκαν, η μέγιστη δύναμη (N) ήταν μεγαλύτερη στις μεμβράνες ΓΕ και ΔΗ/Μ και άρα είχαν την μεγαλύτερη αντίσταση στη δημιουργία οπών στις μεμβράνες. Ενδιάμεσα βρίσκεται η ΓΗ/Μ και με στατιστικά ίδιες τιμές τη μικρότερη αντίσταση είχαν οι ΓΜ και ΔΕ, χωρίς βέβαια να παίρνουμε ένα σαφές συμπέρασμα για την επίδραση των διαφορετικών πηκτινών στην αντοχή των αντίστοιχων μεμβρανών

Σχετικά με το δείκτη Young (kPa), ο οποίος αποτελεί μέτρο της ελαστικότητας των υλικών σωμάτων, οι χαμηλότερες τιμές ήταν στις μεμβράνες ΓΜ, ΓΗ/Μ και ΔΗ/Μ και σημαντικά πιο αυξημένες τιμές παρουσιάζονται στις ΔΕ και ΓΕ οι οποίες στατιστικά είναι ίδιες μεταξύ τους.

Συνεπώς σχετικά με τη μηχανική αντοχή παρατηρείται πως οι μεμβράνες παρασκευασμένες από εμπορική πηκτίνη έχουν μεγαλύτερη αντοχή και ελαστικότητα

συγκριτικά με τις υπόλοιπες. Οι αυξημένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερών στις μεμβράνες εμπορικής πηκτίνης συνέβαλαν λοιπόν, στο υψηλότερο ιξώδες και την υψηλότερη ελαστικότητα.

Πίνακας 6. Φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα μεμβρανών

Μεμβράνη	Φαινολικό περιεχόμενο	Αντιοξειδωτική ικανότητα (%)
ΔΜ	0,151 ^{a,c} ± 0,007	89,46 ^a ± 0,26
ΔΗ/Μ	0,157 ^a ± 0,004	70,48 ^b ± 0,07
ΓΜ	0,059 ^d ± 0,001	86,23 ^c ± 0,08
ΓΗ/Μ	0,047 ^b ± 0,003	91,13 ^d ± 0,02
ΔΕ	0,148 ^c ± 0,002	75,78 ^e ± 0,69
ΓΕ	0,047 ^b ± 0,005	62,27 ^f ± 1,41

Ο Πίνακας 6 παρουσιάζει το φαινολικό περιεχόμενο και την αντιοξειδωτική ικανότητα των μεμβρανών. Αρχίζοντας από την περιεκτικότητα των μεμβρανών σε φαινολικά, τη μεγαλύτερη τιμή παρουσιάζουν οι ΔΗ/Μ και ΔΜ ενώ τη μικρότερη τιμή παρουσίασαν οι μεμβράνες ΓΕ και ΓΗ/Μ. Φαίνεται λοιπόν, πως οι μεμβράνες παρασκευασμένες από εκχύλισμα δίκταμου έδωσαν μεμβράνες με μεγαλύτερη περιεκτικότητα φαινολικών συγκριτικά με τις μεμβράνες από εκχύλισμα γλυκάνισου ανεξάρτητα από τη πηγή προέλευσης της πηκτίνης.

Συνεχίζοντας με την αντιοξειδωτική ικανότητα, μεγαλύτερο ποσοστό εμφάνισε η μεμβράνη ΓΗ/Μ (91,13%) και έπειτα ακολούθησαν με φθίνουσα σειρά οι ΔΜ,ΓΜ,ΔΕ,ΔΗ/Μ και η μεμβράνη με την ασθενέστερη αντιοξειδωτική ικανότητα είναι η ΓΕ(62,27%).

Για να δούμε την επίδραση της ξήρανσης στο φαινολικό περιεχόμενο και την αντιοξειδωτική ικανότητα, τα διαλύματα για την παρασκευή των μεμβρανών μετρήθηκαν ως προς τις παραπάνω παραμέτρους και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7 που ακολουθεί. Σχετικά με το φαινολικό περιεχόμενο των διαλυμάτων πηκτίνης φαίνεται πως τα διαλύματα με τη στατιστικά χαμηλότερη περιεκτικότητα φαινολικών είναι τα ΓΕ,ΓΜ,ΓΗ/Μ.Τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα κατείχαν τα ΔΜ, ΔΗ/Μ και το ΔΕ επιβεβαιώνοντας ότι το εκχύλισμα δίκταμου περιέχει περισσότερα φαινολικά συστατικά από το γλυκάνισο.

Σχετικά με την αντιοξειδωτική ικανότητα τους, το μεγαλύτερο ποσοστό υπήρχε στις ΔΜ, ΔΗ/Μ (όπως και στις μεμβράνες) και ΓΜ με στατιστικά ίδιες τιμές. Ακλουθούν οι ΓΗ/Μ και ΔΕ ενώ τη χαμηλότερη αντιοξειδωτική ικανότητα με ποσοστό 61,93% είχε η ΓΕ.

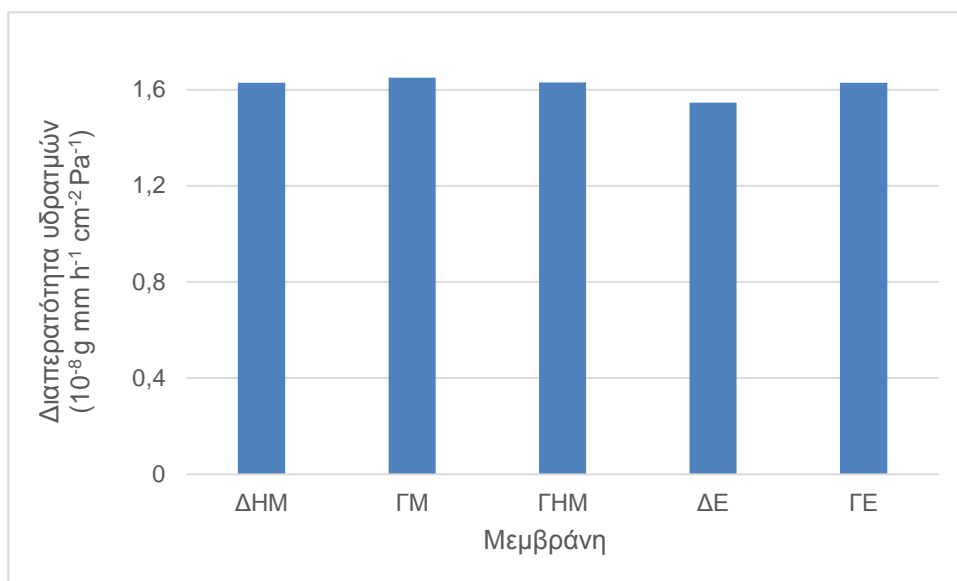
Συγκρίνοντας τις τιμές αυτές με τις τιμές των μεμβρανών φαίνεται ότι η ΓΕ είναι επίσης στη χαμηλότερη στατιστικά τιμή σε αντιοξειδωτικά και πριν τη θέρμανση. Επιπλέον τα διαλύματα ΔΜ και ΓΜ έχουν επίσης όπως και στις μεμβράνες μεγάλη περιεκτικότητα σε αντιοξειδωτικά. Η αντιοξειδωτική δράση της πηκτίνης οφείλεται στις υδροξυλομάδες του πολυμερούς. Άρα, οι διαφορές που εντοπίζονται ως προς την αντιοξειδωτική ικανότητα μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων ενδεχομένως να οφείλεται στη διαφορετική δομή της κάθε πηκτίνης σε συνδυασμό με το εκάστοτε βότανο (Wathoni et al., 2020)

Πίνακας 7 . Φαινολικό περιεχόμενο και αντιοξειδωτική ικανότητα διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία μεμβρανών

Διάλυμα πηκτίνης	Φαινολικό περιεχόμενο	Αντιοξειδωτική ικανότητα (%)
ΔΜ	0,139 ^{b,c} ± 0,012	89,58 ^a ± 0,36
ΔΗ/Μ	0,145 ^c ± 0,007	89,29 ^a ± 0,34
ΓΜ	0,034 ^a ± 0,000	87,16 ^a ± 1,45
ΓΗ/Μ	0,032 ^a ± 0,001	83,05 ^b ± 0,93
ΔΕ	0,129 ^b ± 0,009	82,20 ^b ± 0,78
ΓΕ	0,042 ^a ± 0,001	61,93 ^c ± 2,60

Φαίνεται λοιπόν ότι στα περισσότερα δείγματα η θερμική επεξεργασία των διαλυμάτων εκχυλίσματος-πηκτίνης προς δημιουργία μεμβρανών δεν επηρέασε σημαντικά την περιεκτικότητά τους σε φαινολικά και αντιοξειδωτικά συστατικά.

Τα αποτελέσματα της μέτρησης της διαπερατότητας υδρατμών παρουσιάζονται στο Γράφημα 3.



Γράφημα 3. Διαπερατότητα υδρατμών των μεμβρανών

Οι τιμές της διαπερατότητας υδρατμών κυμαίνονται από 1,55 έως $1,65 \times 10^{-8} \text{ g mm h}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$. Λόγω της περιορισμένης διαθέσιμης ποσότητας μεμβρανών, πραγματοποιήθηκε μόνο μία μέτρηση για κάθε περίπτωση, γεγονός που εμποδίζει τη μεταξύ τους στατιστική σύγκριση. Επίσης, για τη μεμβράνη ΔΗ/Μ, δεν υπήρχε καθόλου διαθέσιμο δείγμα για τη μέτρηση αυτή. Παρόλα αυτά, παρατηρούμε πως οι τιμές της διαπερατότητας υδρατμών είναι πολύ κοντινές για όλα τα δείγματα κι αυτό δείχνει πως τόσο ο δίκταμος και ο γλυκάνισος όσο και οι διαφορετικές πηκτίνες που χρησιμοποιήθηκαν, δεν συνέβαλαν με κάποιον τρόπο στον ρυθμό μετακίνησης του διαλύτη μέσω των μεμβρανών. Στην περίπτωση που σε ένα δείγμα, για παράδειγμα, το δίκτυο πηκτίνης γινόταν λιγότερο πυκνό συγκριτικά με τα υπόλοιπα, τότε θα αυξανόταν ο ελεύθερος όγκος του συστήματος αυξάνοντας κατά συνέπεια, τη διάχυση του νερού στη μεμβράνη, κάτι που δεν παρατηρείται σε κανένα δείγμα στην προκειμένη περίπτωση. Συνεπώς, συμπεραίνουμε πως η προσθήκη εκχυλίσματος δίκταμου ή γλυκάνισου καθώς και η προσθήκη πηκτίνης προερχόμενη από εκχύλιση μέσω μικροκυμάτων ή υπερήχων δεν φαίνεται να μεταβάλλει τη διαπερατότητα των υδρατμών των αντίστοιχων μεμβρανών σε σχέση με τις μεμβράνες στις οποίες χρησιμοποιήθηκε η εμπορική πηκτίνη.

4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τις τρεις πηκτίνες που αναλύθηκαν (E,H/M,M) συμπεραίνονται τα ακόλουθα: Όλες οι πηκτίνες ανήκουν στη κατηγορία πηκτινών υψηλής μεθυλίωσης. Εμφανίζουν σχεδόν ίδια επιφανειακή τάση επίσης, από τη μέτρηση του κινηματικού ιξώδους σε διαλύματα πηκτίνης (0,125-1,0% w/w) προέκυψε πως όλα τα διαλύματα ήταν αραιά κάτι που επιβεβαιώθηκε και από τις καμπύλες ροής με διαλύματα (0,5% w/w) όπου όλες οι πηκτίνες παρουσίασαν Νευτώνεια συμπεριφορά που αποτελεί χαρακτηριστικό αραιών διαλυμάτων. Στις διαφορές τους, παρατηρήθηκε υψηλότερο εσωτερικό ιξώδες και μοριακό βάρος στην E και σε φθίνουσα σειρά ακολουθεί η H/M και η M δείχνοντας ότι η E διαθέτει το πιο πυκνό δίκτυο. Επιπρόσθετα, η E φάνηκε να έχει τη μεγαλύτερη γαλακτωματοποιητική σταθερότητα και με φθίνουσα σειρά ακολούθησαν και πάλι οι H/M και M. Τέλος, το δυναμικό ζ της E ήταν σε πιο μεγάλη τιμή από την H/M και M ακολούθησαν με αυτή τη σειρά οπότε η E φαίνεται να διαθέτει μεγαλύτερη σταθερότητα.

Σχετικά με τις ιδιότητες των μεμβρανών, (ΔE.ΔM.ΔH/M,ΓE,ΓM,ΓH/M), φάνηκε πως παρουσίασαν μη στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους ως προς το πάχος και το περιεχόμενο υγρασίας τους. Στη μέτρηση της θολερότητας, παρατηρήθηκε εντονότερη θολερότητα και στις δύο μεμβράνες εμπορικής πηκτίνης. Στη μέτρηση πυκνότητας την πιο μεγάλη τιμή είχε η ΓM και τη μικρότερη η ΔM με τις υπόλοιπες μεμβράνες ενδιάμεσα να μη παρουσίασαν στατιστικά μεγάλες διαφορές. Στη χρωματική απεικόνιση τους όλες οι μεμβράνες είχαν φωτεινό χρώμα που τείνει προς το πορτοκαλί με εξαίρεση τη ΓE που είχε την εντονότερη φωτεινότητα από τις υπόλοιπες και χρώμα που τείνει προς το πράσινο. Για την μηχανική τους αντοχή συμπεραίνεται ότι οι μεμβράνες E έχουν ισχυρότερη μηχανική αντοχή και ελαστικότητα από τις υπόλοιπες μεμβράνες που φαίνεται να οφείλεται στις αυξημένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της και το υψηλό της ιξώδες.

Αναφορικά με το φαινολικό περιεχόμενο και την εκτίμηση αντιοξειδωτικής ικανότητας τόσο των μεμβρανών όσο και των διαλυμάτων πηκτίνης με έγχυμα βοτάνων πριν τη θερμική επεξεργασία προς σχηματισμό μεμβράνης παρατηρήθηκε λοιπόν όπως και για τα διαλύματα πως οι μεμβράνες παρασκευασμένες από εκχύλισμα δίκταμου έδωσαν μεμβράνες με μεγαλύτερη περιεκτικότητα φαινολικών συγκριτικά με τις μεμβράνες από εκχύλισμα γλυκάνισου ανεξάρτητα από τη πηγή προέλευσης της

πηκτικής. Επίσης στα περισσότερα δείγματα η θερμική επεξεργασία των διαλυμάτων εκχυλίσματος-πηκτικής προς δημιουργία μεμβρανών δεν επηρέασε σημαντικά την περιεκτικότητά τους σε φαινολικά και αντιοξειδωτικά συστατικά. Τέλος, τα αποτελέσματα της μέτρησης της διαπερατότητας υδρατμών φανέρωσαν πως οι τιμές είναι πολύ κοντινές για όλα τα δείγματα κι αυτό δείχνει πως τόσο ο δίκταμος και ο γλυκάνισος όσο και οι διαφορετικές πηκτικές που χρησιμοποιήθηκαν, δεν συνέβαλαν με κάποιον τρόπο στον ρυθμό μετακίνησης του διαλύτη μέσω των μεμβρανών.

Η εντονότερη απόκλιση της E από τις H/M και M πιθανόν οφείλεται στο γεγονός ότι η πηγή προέλευσης της E είναι από μήλο ενώ οι H/M και M προέρχονται από πορτοκάλια. Επίσης διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη μέθοδο παραλαβής της πηκτικής.

5.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

- Δεφερέα Δ. Παραλαβή, Ανάλυση με χρωματογραφικές- φασματοσκοπικές μεθόδους και βιολογική δράση αιθέριων ελαίων αρωματικών φυτών. Διδακτορική διατριβή. ΓΠΑ 2003
- Ευαγγελίου Β. Σημειώσεις μαθήματος “βιοπολυμερή τροφίμων” Γ.Π.Α, Αθήνα. 2006
- Ιωάννου Ζ. Σημειώσεις μαθήματος ”Συσκευασία Τροφίμων” Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Λήμνος. 2013
- Καραουλάνης Γ.Δ., Τεχνολογία Επεξεργασίας Οπωροκηπευτικών, Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα. 2005
- Λιανοπούλου Β. Εποχικός διμορφισμός και καταπόνηση ψύχους στο θυμάρι, το τεύκριο και το δίκταμο. Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο Παν. Θεσσαλονίκης. 2015
- Μενοικέα Κ. Ανάπτυξη βιοδιεργασίας παραγωγής ηλεκτρικού οξέος από απόβλητα παρασκευής χυμών εσπεριδοειδών. Πτυχιακή εργασία. Τεχνολογικό Πανεπιστήμιο Κύπρου. 2016
- Ξυρίχη Φ. Τσουκνίδα, Γλυκάνισος, Αλόη, η ωφέλειά τους στον οργανισμό του ανθρώπου. ΤΕΙ Κρήτης. 2018
- Παυλίδης Β. Παρασκευή και ποιοτική αξιολόγηση πηκτών εσπεριδοειδών με χρήση εναλλακτικών σακχάρων. Διπλωματική μελέτη. ΤΕΙ Πελοποννήσου.2018
- Ποντικής Κ.Α, Ειδική Δενδροκομία - Τα Εσπεριδοειδή, Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα. 2003
- Στάμου Ζ. Γραμμή παραγωγής χυμού πορτοκαλιού στην εταιρία “Λακωνία” Πτυχιακή εργασία. ΤΕΙ Πελοποννήσου. 2011
- Χατζής Ε. Συντήρηση μαρουλιού. Ποιοτική αξιολόγηση με κριτήριο το χρώμα. Μεταπτυχιακή διατριβή, Γ.Π.Α, Αθήνα.2015

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

- Antonios Drakos, Elias Pelava, Vasiliki Evageliou. Properties of flour films as affected by the flour's source and particle size. *Food Research International* (2018) 551-558.
- B.M. Yapo, C. Robert, I. Etienne, B. Wathelet, M. Paquot. Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts. *Food Chemistry* 100 (2007) 1356–1364.
- Bogdan Demczuk Junior, Giselle Maria Maciel, Ana Paula Stafussa, Charles Windson Isidoro Haminiuk. Physicochemical properties of modified citrus pectins extracted from orange pomace. *J Food Sci Technol* (July 2015) 52(7):4102–4112.
- Christalli - Christina Christodoulidou. Retention of esters by gellan and pectin solutions or their mixtures. *Food Hydrocolloids* 51 (2015) 54-59.
- Garnier, C., Axelos, M. A. V., & Thibault, J.-F. (1993). Phase diagrams of pectin-calcium systems: Influence of pH, ionic strength, and temperature on the gelation of pectins with different degrees of methylation. *Carbohydrate Research*, 240, 219–232. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(93\)84185-9](https://doi.org/10.1016/0008-6215(93)84185-9)
- Homa Bagherian, Farzin Zokae Ashtiani, Amir Fouladitajar, Mahdy Mohtashamy. Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit. *Chemical Engineering and Processing* 50 (2011) 1237-1243.
- Huang, D., Boxin, O. U., & Prior, R. L. (2005). The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(6), 1841–1856.
- Li Wan, Qianqian Chen, Mengling Huang, Fengxia Liu, Siyi Pan. Physicochemical, rheological and emulsifying properties of low methoxyl pectin prepared by high hydrostatic pressure-assisted enzymatic, conventional enzymatic, and alkaline de-esterification: A comparison study. *Food Hydrocolloids* 93 (2019) 146–155.
- Milad Kazemi, Faramarz Khodaiyan, Seyed Saeid Hosseini. Eggplant peel as a high potential source of high methylated pectin: Ultrasonic extraction

optimization and characterization. *LWT Food Science Technology* 105(2019) 182-189.

- Nasrul Wathoni, C. Yuan Shan, W. Yi Shan, Tina Rostinawati, Raden Bayu Indradi, Rimadani Pratiwi, Muchtaridi Muchtaridi. Characterization and antioxidant activity of pectin from Indonesian mangosteen (*Garcinia mangostana* L.) rind. *Heliyon*, Volume 6, Issue 1, January 2020, Pages e03074.
- Pattrathip Rodsamrana, Rungsinee Sothornvita. Lime peel pectin integrated with coconut water and lime peel extract as anew bioactive film sachet to retard soybean oil oxidation. *Food Hydrocolloids* (2019).
- Seyed Saeid Hosseini, Faramarz Khodaiyan, Mohammad Saeid. Optimization of microwave assisted extraction of pectin from sour orange peel and its physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers* 140 (2016) 59-65.
- Simoni Spohr Venzon, Maria Helene Giovanetti Canteri Daniel Granato
- Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. (1998). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 299(1974), 152–178.
- Sucheta, N.N. Misra, Sudesh Kumar Yadav. Extraction of pectin from black carrot pomace using intermittent microwave,ultrasound and conventional heating: Kinetics, characterization and process economics. *Food Hydrocolloids* (December 2019)
- Tanara Sartoria, Gabriela Feltrea, Paulo Jose do Amaral Sobralb, Rosiane Lopes da Cunhaa, Florencia Cecilia Menegallia. Properties of films produced from blends of pectin and gluten. *Food Packaging and Shelf Life* (2018) 221-229.
- Vasiliki Evageliou, Konstantina Papastamopoulou, Despoina Frantzeskaki, Christalli - Christina Christodoulidou. Retention of esters by gellan and pectin solutions or their mixtures. *Food Hydrocolloids* 51 (2015) 54-59.
- <https://www.greelane.com/el/%CE%B5%CF%80%CE%B9%CF%83%CF%84%CE%AE%CE%BC%CE%B7-%CF%84%CE%B5%CF%87%CE%BD%CE%BF%CE%BB%CE%BF%CE%B3%CE%AF%CE%B1-%CE%BC%CE%B1%CE%B8%CE%B7%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%>

B9%CE%BA%CE%AC/%CE%B5%CF%80%CE%B9%CF%83%CF%84%CE
%AE%CE%BC%CE%B7/definition-of-zeta-potential-605810/