



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Διπλωματική Εργασία

Μελέτη της επίδρασης
της θερμοκρασίας και της ενεργότητας νερού
στις αρωματικές ενώσεις ελληνικού καφέ



Μακρή Εμμανουέλα

Επιβλέπων Καθηγητής : κ. Ταούκης Πέτρος

Αθήνα, Ιούλιος 2011

Στην οικογένειά μου...

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του τομέα Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π από το Μάρτιο του 2009 έως τον Απρίλιο του 2010.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών κ. Πέτρο Ταούκη για την ανάθεση του θέματος και τη καθοδήγησή του στην εξέλιξη αυτής της εργασίας. Τις ευχαριστίες μου θα ήθελα να εκφράσω και προς τους Διδάκτορες, Ευφημία Δερμεσονλούγλου και Δημήτρη Τσιμογιάννη για την πολύτιμη βοήθεια και τη στήριξή τους κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης και το προσωπικό του εργαστηρίου για το εξαιρετικό κλίμα συνεργασίας που υπήρχε καθώς και όλους τους δοκιμαστές που συμμετείχαν στο πάνελ των οργανοληπτικών δοκιμών.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο καφές περιέχει πάνω από 800 πτητικές ενώσεις οι οποίες ανήκουν σε διαφορετικές χημικές κατηγορίες, όπως οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, εστέρες, κετόνες, πυραζίνες, πυριδίνες, φουράνια, πυρόλια, φαινολικές και θειούχες ενώσεις. Ωστόσο σύμφωνα με μελέτες το άρωμά του είναι αποτέλεσμα ενός μίγματος από περίπου 25-30 έντονων αρωματικών ουσιών. Από τις βασικές κατηγορίες πτητικών συστατικών είναι οι πυραζίνες και τα φουρανικά παράγωγα.

Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, ο καφές υφίσταται σημαντικές φυσικές και χημικές αλλαγές οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά την ποιότητα και την αποδεκτότητα του ροφήματος. Αυτές οι αλλαγές είναι υπεύθυνες για το «μπαγιάτεμα» του καβουρδισμένου καφέ. Η υποβάθμιση της ποιότητας που συμβαίνει με την πάροδο του χρόνου, λόγω βραδείων φυσικοχημικών μεταβολών, έχει άμεση επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η διατηρησιμότητα ελληνικού καφέ ενεργότητας νερού 0,52, αποθηκευμένου υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας (25, 35 και 45 °C) μετά το άνοιγμα της συσκευασίας (secondary shelf life). Στο πρώτο μέρος πραγματοποιήθηκαν οργανοληπτικοί έλεγχοι ροφημάτων ελληνικού καφέ δειγμάτων ενεργότητας νερού 0,52, αποθηκευμένων σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45 °C, όπου φάνηκε η επίπτωση αυτών στη σταδιακή υποβάθμιση της ποιότητας του προϊόντος. Στο δεύτερο μέρος πραγματοποιήθηκε ανάλυση του αρωματικού προφίλ στερεών δειγμάτων ελληνικού καφέ, ενεργότητας νερού $a_w=0,52$, αποθηκευμένων σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45 °C με τη χρήση της μεθόδου P&T-GC/MS. Στόχος ήταν να συσχετιστούν τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών ελέγχων με τα αποτελέσματα που προ-

έκυψαν από την ενόργανη ανάλυση για τα αρωματικά συστατικά του ελληνικού καφέ.

Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών δοκιμών ηδονικής κλίμακας για τη γενική εντύπωση, υπολογίστηκε ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας ελληνικού καφέ, με βάση μία γραμμική εξίσωση. Θεωρώντας ότι το όριο λήξης της διατηρησιμότητας είναι η βαθμολογία 5 και λαμβάνοντας υπόψιν τους ρυθμούς υποβάθμισης της ποιότητας υπολογίστηκε ο χρόνος ζωής του προϊόντος. Πιο συγκεκριμένα ο χρόνος ζωής του ελληνικού καφέ υπολογίστηκε 15, 23 και 84 ημέρες, για θερμοκρασίες αποθήκευσης 45, 35 και 25 °C αντίστοιχα. Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στη διατηρησιμότητα του ελληνικού καφέ περιγράφηκε από την εξίσωση Arrhenius, μέσω της οποίας υπολογίστηκε η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης E_a ίση με 66,9 KJ/mol ($R^2=0,9274$). Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών δοκιμών ηδονικής κλίμακας για τα επιμέρους οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (ένταση αρώματος, ποιότητα αρώματος, μετάγευση και ύπαρξη off taste), υπολογίστηκε ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας ελληνικού καφέ, με βάση μία εκθετική εξίσωση.

Η επίδραση της ενεργότητας νερού στο ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας (γενική εντύπωση, και τα επιμέρους οργανοληπτικά χαρακτηριστικά), περιγράφηκε από μια εκθετική εξίσωση σε ικανοποιητικό βαθμό.

Τέλος, για τη συνδυαστική επίδραση της ενεργότητας νερού και της θερμοκρασίας αποθήκευσης στο ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας, αναπτύχθηκε μαθηματικό μοντέλο τριών παραγόντων ($R^2= 0,997$). Με χρήση του μοντέλου είναι δυνατή η πρόρρηση της διατηρησιμότητας ελληνικού καφέ σε διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης.

Στο αρωματικό προφίλ του ελληνικού καφέ ανιχνεύτηκαν 32 πτητικές ουσίες. Ωστόσο δύο είναι οι κυριότερες κατηγορίες πτητικών συστατικών που συμβάλλουν στον καθορισμό του αρώματος και της γεύσης: τα φουρανικά

παράγωγα και οι πυραζίνες. Από τις ουσίες αυτές, βρέθηκε συσχέτιση με το «μπαγιάτεμα» του ελληνικού καφέ, όσον αφορά την ουσία φουρφουράλη, που αποτελεί προϊόν οξείδωσης της φουρφουριλικής αλκοόλης. Ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας του καφέ ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης και σύμφωνα και με τις οργανοληπτικές δοκιμές, διαπιστώθηκε ότι οι χρόνοι απορροφής του δείγματος συμπίπτουν με το σημείο όπου η περιεκτικότητα της φουρφουράλης αυξάνεται κατά τριάντα φορές από την αρχική. Με βάση το κριτήριο αυτό, ο χρόνος ζωής του ελληνικού καφέ υπολογίστηκε 16, 25 και 100 ημέρες για θερμοκρασίες αποθήκευσης 45, 35 και 25 °C αντίστοιχα. Με βάση τα προηγούμενα προτείνεται ως δείκτης ποιότητας του ελληνικού καφέ η ουσία φουρφουράλη καθώς η αύξηση της συγκέντρωσής της οδηγεί σε υποβάθμιση της ποιότητας του προϊόντος.

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	- 1 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	- 3 -
Εισαγωγή στο ρόφημα του καφέ.....	- 3 -
1.1 Ιστορική αναδρομή.....	- 3 -
1.2 Η εξάπλωση της καλλιέργειας του καφέ.....	- 4 -
1.3 Καλλιέργεια και μέθοδοι επεξεργασίας του καφέ	- 5 -
1.4 Καβούρδισμα του πράσινου καφέ	- 8 -
1.5 Άλεση καβουρδισμένου καφέ.....	- 12 -
1.6 Χώρες παραγωγής και κατανάλωσης καφέ	- 13 -
1.7 Οφέλη στην ανθρώπινη υγεία από την κατανάλωση καφέ.....	- 15 -
1.8 Ελληνικός καφές.....	- 16 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	- 19 -
Σύσταση ελληνικού καφέ-αρωματικές ενώσεις του καφέ.....	- 19 -
2.1 Σύσταση του καφέ.....	- 19 -
2.2 Μη πτητικά συστατικά.....	- 20 -
2.2.1 Αζωτούχα συστατικά.....	- 20 -
2.2.2 Υδατάνθρακες.....	- 23 -
2.2.3 Λιπίδια.....	- 24 -
2.2.4 Χλωρογενικά οξέα.....	- 27 -
2.2.5 Μελανοϊδίνες.....	- 29 -
2.3 Οι μηχανισμοί σχηματισμού του αρώματος του καφέ	- 29 -
2.4 Πτητικά αρωματικά συστατικά.....	- 33 -
2.4.1 Αλδεΐδες.....	- 34 -
2.4.2 Πυραζίνες.....	- 36 -
2.4.3 Κετόνες	- 41 -
2.4.4 Θειούχες ενώσεις.....	- 42 -
2.4.5 Φουρανικά παράγωγα.....	- 43 -
2.4.6 Φαινόλες	- 47 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	- 49 -
Αποθήκευση και συσκευασία ελληνικού καφέ.....	- 49 -
3.1 Φυσικές και χημικές αλλαγές του καβουρδισμένου καφέ κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης.....	- 49 -
3.1.1 Ο ρόλος των προϊόντων της αντίδρασης Maillard στη σταθερότητα του καβουρδισμένου καφέ.....	- 52 -
3.1.2 Κινητική «Μπαγιατέματος» (staling kinetics).....	- 55 -
3.1.2.1 Απαεριοποίηση (Degassing)	- 55 -
3.1.2.2 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	- 57 -
3.1.2.3 Επίδραση υγρασίας	- 57 -
3.1.2.4 Απορρόφηση οξυγόνου	- 59 -

3.1.3 Άλλες Φυσικο-Χημικές Μεταβολές	- 59 -
3.1.3.1 Πτητικά συστατικά	- 59 -
3.1.3.2 Μη πτητικές ενώσεις	- 62 -
3.1.3.3 Μετανάστευση ελαίου.....	- 63 -
3.1.3.4 Επίδραση του φωτός	- 64 -
3.2 Συσκευασία.....	- 64 -
3.3 Διατηρησιμότητα ελληνικού καφέ	- 66 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	- 73 -
Οργανοληπτικός έλεγχος και ενόργανη ανάλυση ελληνικού καφέ.....	- 73 -
4.1 Ορισμός και απαιτήσεις οργανοληπτικής αξιολόγησης	- 73 -
4.1.1 Δοκιμαστές.....	- 75 -
4.1.2 Επόπτης οργανοληπτικής δοκιμής.....	- 76 -
4.1.3 Χώρος δοκιμών	- 76 -
4.1.4 Είδη δοκιμών	- 77 -
4.1.4.1 Δοκιμές διάκρισης ή διαφοροποίησης δειγμάτων.....	- 78 -
4.1.4.2 Δοκιμές αποδεκτότητας	- 78 -
4.2 Δοκιμή και αξιολόγηση ελληνικού καφέ	- 79 -
4.2.1 Εμφάνιση.....	- 79 -
4.2.2 Χαρακτηριστικά της γεύσης.....	- 80 -
4.2.3 Χαρακτηριστικά της οσμής.....	- 81 -
4.2.4 Γεύση (Flavour).....	- 82 -
4.2.5 Άλλα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του καφέ	- 82 -
4.3 Ενόργανη ανάλυση	- 84 -
4.3.1 Αέρια χρωματογραφία –φασματομετρία μάζας (GC/MS)	- 84 -
4.3.1.1 Τεχνικές προετοιμασίας δείγματος (Headspace techniques) -	86 -
4.3.2. Εφαρμογή της ενόργανης ανάλυσης για την αξιολόγηση του καφέ	- 87 -
4.4 Συνδυασμός ενόργανης ανάλυσης και οργανοληπτικού ελέγχου για	
την αξιολόγηση του καφέ.....	- 89 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	- 91 -
Πειραματικός σχεδιασμός – Υλικά και μέθοδοι	- 91 -
5.1 Σκοπός	- 91 -
5.2 Αντιδραστήρια –Όργανα, Δοκιμαστές	- 92 -
5.2.1 Αντιδραστήρια.....	- 92 -
5.2.2 Συσκευές.....	- 92 -
5.2.2.1 Ρυθμίσεις συστήματος P&T-GC/MS	- 93 -
5.3 Δοκιμαστές.....	- 94 -
5.4 Σχεδιασμός πειραμάτων.....	- 95 -
5.4.1 Οργανοληπτικές δοκιμές.....	- 97 -
5.4.2 Ενόργανη Ανάλυση.....	- 101 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	- 103 -
Αποτελέσματα-Συζήτηση.....	- 103 -

6.1 Υπολογισμός του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας ελληνικού καφέ-εξάρτηση από τη θερμοκρασία και την ενεργότητα νερού	- 104 -
6.1.1 Υπολογισμός του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας ελληνικού καφέ	- 104 -
6.1.2 Εξάρτηση από τη θερμοκρασία.....	- 107 -
6.1.3 Εξάρτηση από την ενεργότητα νερού.....	- 109 -
6.1.4 Μοντελοποίηση της επίδρασης της θερμοκρασίας και της ενεργότητας νερού στη διατηρησιμότητα ελληνικού καφέ.....	- 112 -
6.2 Υπολογισμός του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας ελληνικού καφέ με βάση τα επιμέρους οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.....	- 114 -
6.2.1 Υπολογισμός του ρυθμού υποβάθμισης ποιότητας ελληνικού καφέ με βάση το χαρακτηριστικό «ένταση αρώματος»-εξάρτηση από τη θερμοκρασία και την ενεργότητα νερού.....	- 115 -
6.2.2 Υπολογισμός του ρυθμού υποβάθμισης ποιότητας ελληνικού καφέ με βάση το χαρακτηριστικό «ποιότητα αρώματος»- εξάρτηση από τη θερμοκρασία και την ενεργότητα νερού.....	- 120 -
6.2.3 Υπολογισμός του ρυθμού υποβάθμισης ποιότητας ελληνικού καφέ με βάση το χαρακτηριστικό «μετάγευση»- εξάρτηση από τη θερμοκρασία και την ενεργότητα νερού.	- 125 -
6.2.4 Υπολογισμός του ρυθμού υποβάθμισης ποιότητας ελληνικού καφέ με βάση το χαρακτηριστικό «off taste»- εξάρτηση από τη θερμοκρασία και την ενεργότητα νερού.	- 130 -
6.3 Αποτελέσματα οργανοληπτικής αξιολόγησης με τριγωνική δοκιμή- 135 -	
6.4 Αποτελέσματα ενόργανων μετρήσεων πτητικών ουσιών ελληνικού καφέ... ..	- 138 -
6.4.1 Αρωματικά χαρακτηριστικά φρέσκου ελληνικού καφέ	- 138 -
6.4.2 Ρυθμός υποβάθμισης ποιότητας-αρωματικών συστατικών ελληνικού καφέ.....	- 142 -
6.4.2.1 Φουρφουράλη	- 142 -
6.4.2.2 Εξανάλη.....	- 145 -
6.4.3 Συσχέτιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών με τα αρωματικά συστατικά ελληνικού καφέ.	- 147 -
6.4.4 Παραγοντική ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA: Principal Components Analysis) -Συσχέτιση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών με τα αρωματικά συστατικά ελληνικού καφέ.....	- 155 -
Συμπεράσματα-Προτάσεις	- 159 -
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	- 165 -
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	- 179 -

Εισαγωγή

Ο καβουρδισμένος καφές αποτελείται από μία πληθώρα μη πτητικών και πτητικών συστατικών. Χαρακτηριστικές κατηγορίες μη πτητικών συστατικών είναι τα αλκαλοϊδή, τα λιπίδια, τα χλωρογενικά οξέα, οι πρωτεΐνες και οι υδατάνθρακες. Οι μη πτητικές ενώσεις κατά τη διαδικασία του καβουρδίσματος συμμετέχουν σε αντιδράσεις οι οποίες δίνουν ως προϊόντα πτητικές ενώσεις.

Το χαρακτηριστικό άρωμα του καφέ οφείλεται στα πτητικά συστατικά που τον απαρτίζουν. Έχουν ανιχνευτεί πάνω από 800 πτητικά συστατικά ωστόσο σύμφωνα με μελέτες μόνο 25-30 χαρακτηρίζονται ως κύρια αρωματικά συστατικά του καφέ. Από τις βασικές κατηγορίες πτητικών συστατικών είναι οι πυραζίνες και τα φουρανικά παράγωγα.

Στον καβουρδισμένο καφέ χάρη στις μεγάλες θερμοκρασίες κατά τη διαδικασία του καβουρδίσματος και στη χαμηλή ενεργότητα νερού (a_w), δε συμβαίνουν ενζυμικές και μικροβιακές αλλοιώσεις. Ωστόσο κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, ο καφές υφίσταται σημαντικές φυσικές και χημικές αλλαγές οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά την ποιότητα και την αποδεκτότητα του ροφήματος. Αυτές οι αλλαγές είναι υπεύθυνες για το «μπαγιατέμα» του καβουρδισμένου καφέ. Παρόλο που πολλές από τις φυσικές και χημικές αλλαγές που συμβαίνουν στον καβουρδισμένο καφέ κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης θεωρούνται αναπόφευκτες, ο βαθμός στον οποίο συμβαίνουν εξαρτάται κυρίως από διάφορες μεταβλητές που σχετίζονται με το περιβάλλον και την επεξεργασία, όπως η διαθεσιμότητα οξυγόνου και υγρασίας καθώς και οι συνθήκες συσκευασίας. Η εφαρμογή των κατάλληλων συνθηκών άλεσης και αποθήκευσης μπορούν να επιβραδύνουν τις αντιδράσεις «μπαγιατέματος». Ωστόσο οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να επιταχυνθούν ξανά αφότου ο καταναλωτής ανοίξει τη συσκευασία. Για αυτό το λόγο είναι αναγκαία

η μελέτη της επίδρασης των μεταβλητών αυτών στην ποιότητα και κατά επέκταση στη διατηρησιμότητα του καφέ, μετά το άνοιγμα της συσκευασίας από τον καταναλωτή (secondary shelf life).

Για τον έλεγχο της διατηρησιμότητας του καφέ μπορούν να εφαρμοστούν διάφορες δοκιμές οργανοληπτικής αξιολόγησης και για την ανάλυση των επιμέρους αρωματικών συστατικών του, μπορεί να εφαρμοστούν μέθοδοι ενόργανης ανάλυσης.

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης στα αρωματικά χαρακτηριστικά ελληνικού καφέ, ενεργότητας νερού $a_w=0,52$ τόσο με οργανοληπτικούς ελέγχους όσο και με χρήση της μεθόδου P&T-GC/MS. Στόχος είναι να βρεθεί κάποιος δείκτης ποιότητας αρώματος του ελληνικού καφέ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή στο ρόφημα του καφέ

1.1 Ιστορική αναδρομή

Είναι πολύ δύσκολο να προσδιορίσει κανείς την ιστορία του καφέ, αλλά κάποια στοιχεία μας είναι γνωστά. Σίγουρο είναι ότι το καφεόδεντρο πρωτοανακαλύφθηκε στην περιοχή της Αβησσυνίας και πιο συγκεκριμένα στην περιοχή Kaffa, νοτιοδυτική επαρχία της σημερινής Αιθιοπίας. Ο καφές υπήρχε στην περιοχή και καταναλωνόταν από τους ιθαγενείς πριν από το 600 μ.Χ., δηλαδή πριν από την εμφάνιση του μουσουλμανισμού στην Αιθιοπία. Βέβαια οι πρώτες αναφορές σε ροφήματα καφέ μιλούσαν για τα φύλλα του φυτού και όχι για τους καρπούς. Παρόλο που οι ιθαγενείς συνήθιζαν να τρώνε τους καρπούς (τους θρυμματίζαν, τους ανακάτευαν με ζωικό λίπος και τους έπλαθαν σε μορφή στρογγυλού σβώλου) ιδιαίτερα πριν από τις διάφορες μάχες μεταξύ πόλεων της τότε εποχής, οι Αιθίοπες μέχρι και σήμερα φτιάχνουν δύο ροφήματα από τα φύλλα που τα ονομάζουν «Κατί» και «Αμερτάσα». Ο μύθος λέει ότι ο καφές πέρασε στην Υεμένη, νότια της αραβικής χερσονήσου, από τους σκλάβους που μετέφεραν οι Άραβες και που έτρωγαν καφέ για να αντέξουν τις κακουχίες. Οι Άραβες ήταν και αυτοί υπεύθυνοι για τη διάδοση του καφέ σε όλο τον τότε αραβικό κόσμο, γιατί, καθώς το αλκοόλ απαγορευόταν –και απαγορεύεται – στη μουσουλμανική θρησκεία, ο καφές θεωρήθηκε το κρασί του Θεού (ή κρασί της Αραβίας στην Ευρώπη) και πινόταν στους ναούς και στις θρησκευτικές τελετές.

Η ονομασία του καφέ είναι ένα ακόμη μυστήριο. Κάποιοι λένε ότι πήρε το όνομά του από την περιοχή που ανακαλύφθηκε, την «Κάφα» ή «Κέφα», νοτιοδυτική επαρχία της Αιθιοπίας. Άλλοι υποστηρίζουν ότι προ-

έρχεται από την αραβική λέξη “Qahwa” (κάχβα), που σημαίνει να δημιουργείς απέχθεια για κάτι, μιας και ο καφές δημιουργούσε απέχθεια για τον ύπνο. Το παράξενο είναι ότι η Αιθιοπία είναι η μοναδική χώρα που δε χρησιμοποιεί κάποια συναφή λέξη για τον καφέ. Εκεί, ονομάζεται “Buna” που σημαίνει «κόκκος» (Μανουσίδης, 2009).

1.2 Η εξάπλωση της καλλιέργειας του καφέ

Είναι γνωστό ότι μέχρι και τον 14^ο αιώνα ο καφές καλλιεργούταν αποκλειστικά στα υψίπεδα της Αιθιοπίας και της Υεμένης. Στις αρχές του 15^{ου} αιώνα, ο καφές είχε ήδη διαδοθεί στον Άντεν και τη Μόκα της Υεμένης. Από εκεί, εξαπλώθηκε στη Μεδίνα, τη Μέκκα και Τζέντα. Αργότερα έφτασε στην Αίγυπτο και από εκεί τη Συρία και την Περσία. Οι Βενετοί έμποροι ήταν αυτοί που έφεραν πρώτοι τον καφέ στην Ευρώπη, το 1615. Το 1690, οι Ολλανδοί είναι οι πρώτοι που θα κλέψουν ένα καφεόδεντρο από το λιμάνι της Μόκα στην Αραβία και θα το μεταφυτέψουν στην Κεϋλάνη και την Ιάβα, που ήταν οι τότε αποικίες τους. Το 1713, οι Ολλανδοί δίνουν ένα καφεόδεντρο ως δώρο στον Λουδοβίκο τον 14^ο της Γαλλίας. Ο καφές από την Ευρώπη φτάνει στην αμερικανική ήπειρο, το 1723, μέσω του Gabriel Mathieu de Clieu, ενός Γάλλου αξιωματικού του ναυτικού, ο οποίος έκλεψε δύο μικρά δεντράκια από το θερμοκήπιο του Λουδοβίκου τον 14^ο. Τελικά, το 1723, υπήρχε κιόλας η πρώτη φυτεία καφέ στη Μαρτινίκα και, μέσα σε 50 χρόνια, στο νησί καλλιεργούνταν 19 εκατομμύρια δέντρα. Από εκεί τα καφεόδεντρα πέρασαν στο νησί Reunion του Ινδικού ωκεανού και στην Κεντρική και Νότια Αμερική. Το 1727 ένας Βραζιλιάνος συνταγματάρχης μεταφέρει κρυφά κόκκους καφέ από τη Γουιάνα στη Βραζιλία όπου και τους φυτεύει στη βόρεια επαρχία του Para. Από τη Βραζιλία τα καφεόδεντρα πέρασαν στη Βενεζουέλα, τη Βολιβία, την Πα-

ραγουάη, το Περού. Όλοι δημιουργούσαν φυτείες στα τροπικά μέρη όπου μπορούσαν να φυτέψουν καφέ. Στα τέλη του 18^{ου} αιώνα, ο καφές άρχισε να παίζει τον ρόλο που διαδραματίζει ακόμη και σήμερα, με αποτέλεσμα πολλά χωριά, πόλεις και χώρες να στηρίζουν την οικονομία τους στην καλλιέργεια και την εξαγωγή του. Ένα από τα ειρωνικά στοιχεία της σύγχρονης ιστορίας του καφέ είναι ότι, μετά από έξι αιώνες περιπλανήσεων, ο καφές φυτεύτηκε στην Κένυα και την Τανζανία, που γειτονεύουν με την Αιθιοπία, τη χώρα όπου ανακαλύφθηκε (Μανουσίδης, 2009).

1.3 Καλλιέργεια και μέθοδοι επεξεργασίας του καφέ

Καλλιέργεια

Ο καφές ανήκει στη βοτανική οικογένεια Rubiaceae, η οποία έχει περίπου 500 γένη και πάνω από 6.000 είδη. Ο καρπός του καφεόδεντρου όταν ωριμάσει αποκτά βαθύ κόκκινο χρώμα για αυτό το λόγω συχνά αποκαλείται κεράσι "cherry". Τα φύλλα του δέντρου είναι πλατιά, με σκούρο πράσινο χρώμα και γυαλιστερά, όμοια με εκείνα της καμέλιας, ενώ τα άνθη του είναι άσπρα. Ανάλογα με τον τύπο, το δέντρο του καφέ μπορεί να φτάσει από 10 μέχρι 15 μέτρα ύψος (Cannell, 1985). Οι καρποί είναι ωοειδείς, ωριμάζουν σε διάστημα 7 έως 11 μηνών και περιέχουν συνήθως δύο επίπεδους σπόρους. Τα δέντρα του καφέ παράγουν για 20 με 25 χρόνια, αποδίδοντας περίπου 2.000 κόκκους ετησίως, που αντιστοιχούν σε ένα περίπου κιλό ωμού καφέ τον χρόνο (Alvim, 1973).

Η εμπορική παραγωγή του καφέ βασίζεται σε δύο είδη: το είδος καφέ Arabica (*Coffea arabica* L.), που αποτελεί πάνω από το 70% της παγκόσμιας παραγωγής και το είδος καφέ Robusta (*C. canephora*). Δύο άλλα είδη, λιγότερο διαδεδομένα είναι τα *coffea liberica* και *coffea dewevre* (Ber-

thaud and Charrier, 1988). Η καλλιέργεια καφέ έχει εξαπλωθεί σε τροπικές και γενικότερα σε περιοχές γύρω από τον Ισημερινό με την ποικιλία Arabica συγκεντρωμένη στη Λατινική Αμερική και την ποικιλία Robusta στη Νοτιοανατολική Ασία και Αφρική.



Σχήμα 1.1: Το λουλούδι του καφεόδεντρου



Σχήμα 1.2: Ο καρπός του καφεόδεντρου

Μέθοδοι επεξεργασίας

Οι κόκκοι του καφέ πρέπει να αφαιρεθούν από τον καρπό και να ξεραθούν προτού ψηθούν. Αυτό μπορεί να γίνει με δύο τρόπους: την ξηρή και την υγρή μέθοδο. Μετά το τέλος της διαδικασίας λαμβάνεται ο άψητος καφές, που είναι γνωστός με το όνομα «πράσινος καφές» (Μανουσίδης, 2009).

- **Μέθοδος υγρής επεξεργασίας**

Η υγρή μέθοδος επεξεργασίας είναι η πιο συχνή και διαδεδομένη μέθοδος, ιδίως στις ποικιλίες καφέ υψηλής ποιότητας. Εφαρμόζεται ευρέως στην ποικιλία Arabica. Μετά τη συλλογή του καφέ, οι καρποί ξεχωρίζονται ποιοτικά μέσω βύθιση τους στο νερό. Οι ελαττωματικοί καρποί παραμένουν στην επιφάνεια ενώ οι ώριμοι βυθίζονται στον πυθμένα. Στη συνέχεια, μέσω μηχανικής πίεσης ο καφές περνά διαμέσου ενός φίλτρου προς απομάκρυνση του φλοιού και ενός τμήματος του πολτού. Στο τέλος της διαδικασίας της ξήρανσης οι πράσινοι κόκκοι του καφέ δεν πρέπει να

περιέχουν ποσοστό υγρασίας μεγαλύτερο από 10% καθώς υπάρχει κίνδυνος αλλοίωσης (Vincent, 1987).

- **Μέθοδος ξηρής επεξεργασίας**

Η μέθοδος ξηρής επεξεργασίας του καφέ που είναι επίσης γνωστή ως φυσική μέθοδος, αποτελεί τον πρώτο ιστορικά τρόπο επεξεργασίας του καφέ. Μετά την συλλογή των καρπών του καφέ και αμέσως μόλις τα κλαδιά, τα φύλλα, οι πέτρες και άλλα ξένα σώματα απομακρυνθούν, ολόκληρος ο καρπός αφήνεται να ξηρανόει στον ήλιο. Η διαδικασία αυτή απαιτεί δέκα με δεκατέσσερις μέρες. Όταν πια οι καρποί ξηραθούν ο φλοιός, ο πολτός, και το ενδοκάρπιο απομακρύνονται (Illy and Viani, 2005).



Σχήμα 1.3: Μέθοδος υγρής επεξεργασίας



Σχήμα 1.4 :Μέθοδος ξηρής επεξεργασίας

1.4 Καβούρδισμα του πράσινου καφέ

Εκ πρώτης το καβούρδισμα του καφέ φαίνεται να είναι μια πολύ απλή διαδικασία: η θέρμανση των ωμών κόκκων καφέ. Αυτό που ωστόσο είναι πολύ σημαντικό είναι η δημιουργία και η διατήρηση των κατάλληλων θερμοκρασιών και το σταμάτημα της διαδικασίας τη στιγμή που το επιθυμητό άρωμα και χρώμα έχει επιτευχθεί σε όλους τους κόκκους. Το καβούρδισμα του καφέ είναι μια διαδικασία πυρόλυσης που αυξάνει σημαντικά τη χημική πολυπλοκότητά του. Η διαδικασία του καβουρδίσματος μπορεί να χωριστεί σε τρία στάδια:

- Ένα αρχικό ενδόθερμο στάδιο ξήρανσης, όπου το ποσοστό της υγρασίας μειώνεται στο ελάχιστο. Το χρώμα των κόκκων αλλάζει από πράσινο σε κίτρινο και η αρχική χορτώδης οσμή τους μετατρέπεται σε άρωμα παρόμοιο του τύπου «ψωμιού».

- Το κύριο στάδιο όπου λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις πυρόλυσης. Η χημική σύσταση των κόκκων αλλάζει ριζικά καθώς απελευθερώνονται μεγάλα ποσοστά διοξειδίου του άνθρακα, οι υδατάνθρακες διασπώνται και καραμελοποιούνται, τα λιπαρά οξέα, η τριγονελλίνη και τα χλωρογενικά οξέα διασπώνται, η ελεύθερη καφεΐνη εξατμίζεται σε ένα ποσοστό και τελικά απελευθερώνονται εκατοντάδες ενώσεις που ευθύνονται για το άρωμα και τη γεύση του καφέ. Το χρώμα του κόκκου γίνεται σκούρο καφέ. Οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες μέχρι τη θερμοκρασία των 190°C και άνω των 210 °C. Ο ρυθμός των πυρολυτικών αντιδράσεων φτάνει τη μέγιστη τιμή σε θερμοκρασίες 190-210 °C όπου το φαινόμενο είναι ενδόθερμο.

- Ένα τελικό στάδιο, όπου σταματά το καβούρδισμα με χρήση αέρα ή νερού ώστε να μειωθεί άμεσα η θερμοκρασία των κόκκων (Buffo and Cardelli-Freire, 2004).

Κατά τη διάρκεια του ψησίματος οι πράσινοι κόκκοι εκτίθενται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία στους κόκκους ανέρχεται μεταξύ 170–230 °C επιφέροντας αλλαγές στην χημική σύνθεση. Όταν οι κόκκοι υποβληθούν στη διαδικασία σταδιακής θέρμανσης μιας μηχανής καβουρδίσματος, το νερό που υπάρχει σε κάθε κύτταρο των κόκκων του καφέ μετατρέπεται σε ατμό, ο οποίος προωθεί μια πλειάδα σύνθετων χημικών αντιδράσεων μεταξύ των διάφορων σακχάρων, πρωτεϊνών, λιπιδίων και μεταλλικών ιχνοστοιχείων του καφέ, απελευθερώνοντας αρωματικά έλαια. Το βάρος των κόκκων μειώνεται ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται ο όγκος τους. Τα σάκχαρα στους κόκκους μετατρέπονται σε καραμελωμένη ζάχαρη, δίνοντας στον καφέ μια έντονη γεύση και ένα βαθύ σκούρο καφέ χρώμα.

Μετά το καβούρδισμα, μόνο ίχνη ελεύθερων σακχάρων απομένουν από τους μονοσακχαρίτες και τους δισακχαρίτες που περιέχονται στον πράσινο καφέ. Ένα μέρος της σακχαρόζης υδρολύεται και το υπόλοιπο καραμελοποιείται. Μέσω της αντίδρασης Maillard και σε μικρότερο ποσοστό από την καραμελοποίηση, πλήθος πτητικών (αρωματικά συστατικά, πτητικά οξέα) και μη πτητικών προϊόντων (μελανοϊδίνες, οξέα) σχηματίζονται. Η αντίδραση Maillard έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης και γι' αυτό ευνοείται όταν υπάρχουν ως αντιδρώντα αζωτούχα συστατικά (αμινοξέα, ελεύθερες αμινοομάδες σε πρωτεΐνες και πεπτίδια). Οι πολυσακχαρίτες με εξαίρεση την κυτταρίνη είναι μερικώς διαλυτές. Ωστόσο, οι ευδιάλυτοι υδατάνθρακες που απομένουν στον καβουρδισμένο καφέ είναι πολύ λιγότεροι (Bradburry, 2001, Redgwell et al., 2002)

Η θερμοκρασία και η διάρκεια του ψησίματος καθορίζουν τα χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος. Όταν επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία ψησίματος οι κόκκοι του καφέ πρέπει να ψυχθούν άμεσα με ψεκασμό νερού ή διοχέτευση αέρα (Clarke, 1987).

Ο κόκκος έχει μια πεπερασμένη γεωμετρία περίπλοκου σχήματος. Η εσωτερική του δομή είναι ανομοιογενής. Με τη θέρμανση ο κόκκος διογκώνεται και η εσωτερική του δομή αλλάζει. Από τη σκοπιά της χημικής μηχανικής, η διαδικασία του καβουρδίσματος είναι συνδυασμένο φαινόμενο μεταφοράς μάζας και θερμότητας στη διάρκεια του οποίου συντελούνται πολλές ενδόθερμες και εξώθερμες αντιδράσεις. Με αυτόν τον τρόπο, η θέρμανση των κόκκων του καφέ δε δημιουργεί μόνο ένα πεδίο θερμοκρασίας, προκαλεί παράλληλα εσωτερικές πιέσεις και ανακατανομή της υγρασίας. Ανάλογα με τις θερμοκρασίες και τις διαδικασίες που εφαρμόζονται, το καβούρδισμα μπορεί να διαρκέσει από 90 δευτερόλεπτα μέχρι και 40 λεπτά. Δώδεκα λεπτά είναι η τυπική διάρκεια. Όσο ψηλότερη είναι η τελική θερμοκρασία καβουρδίσματος, τόσο λιγότερο επιθυμητό θα είναι το άρωμα και πιο έντονη η αίσθηση του πικρού. Από την άλλη, οι χαμηλές θερμοκρασίες καβουρδίσματος αποτυγχάνουν να αναπτύξουν το πλήρες άρωμα, ακόμα και του καλής ποιότητας καφέ, ενώ εμφανίζεται και αυξημένη οξύτητα (Perren et al., 2001).

Η αντίδραση Maillard και η πυρόλυση, που είναι τα κύρια χημικά φαινόμενα που συντελούνται κατά τη διάρκεια του καβουρδίσματος, μετατρέπουν τους κόκκους σε ένα πολύ ασταθές σύστημα. Γενικά, οι περισσότερες μακροσκοπικές αλλαγές που συμβαίνουν στον καφέ κατά το καβούρδισμα και την αποθήκευση μπορούν να αποδοθούν στο σχηματισμό των προϊόντων των αντιδράσεων Maillard (MRPs) και στο διοξείδιο του άνθρακα. Το τελευταίο είναι ένα προϊόν τόσο της αντίδρασης Maillard, όσο και της πυρόλυσης (Hodge, 1953). Ο σχηματισμός πτητικών συστατικών και CO₂ κατά το καβούρδισμα προκαλεί τη διαστολή των κόκκων εξαιτίας του εσωτερικού σχηματισμού αερίων που, σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες, επιτρέπει τη δημιουργία εσωτερικών πόρων και θυλάκων. Ωστόσο, ο αυξανόμενος σχηματισμός του CO₂ στα τελικά στάδια της διαδικασίας του καβουρδίσματος αντιστοιχεί σε μια σταδιακή μεί-

ωση της ικανότητας των κόκκων να παγιδεύουν και να συγκρατούν το CO₂ και άλλα πτητικά στοιχεία, καθώς ο κόκκος χάνει την ελαστικότητά του και δημιουργούνται ρωγμές στην επιφάνεια υπό την ώθηση της αυξανόμενης εσωτερικής πίεσης (Massini et al., 1990). Μπορεί να παρατηρηθεί ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του κόκκου κατά το καβούρδισμα, σχηματίζονται μεγάλες ποσότητες CO₂. Ωστόσο, αυτό αντιστοιχεί σε μια σταδιακή απώλεια της ικανότητας του κόκκου να συγκρατεί το CO₂. Μεταξύ των εκατοντάδων συστατικών που γενικά θεωρούνται προϊόντα της αντίδρασης Maillard, τα πτητικά και οι μελανοΐδινες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του αρώματος του τελικού προϊόντος. Επιπλέον, η εξέλιξη της αντίδρασης Maillard κατά τη διάρκεια του καβουρδίσματος ευθύνεται και για άλλες σημαντικές αλλαγές που επηρεάζουν τη σταθερότητα του καφέ κατά την αποθήκευση.

Πολλά από τα χαμηλού μοριακού βάρους προϊόντα της αντίδρασης Maillard ευθύνονται για τη δημιουργία της χαρακτηριστικής γεύσης του καφέ. Είναι γνωστό πως το χαρακτηριστικό άρωμα του καβουρδισμένου καφέ είναι αποτέλεσμα αρκετών εκατοντάδων συστατικών τα οποία καλύπτουν πολλές διαφορετικές χημικές κατηγορίες (Steinhardt and Holscher, 1991).



Σχήμα 1.5 Μηχανή καβουρδίσματος



Σχήμα 1.6 Διάφοροι βαθμοί καβουρδίσματος κόκκων καφέ

1.5 Άλεση καβουρδισμένου καφέ

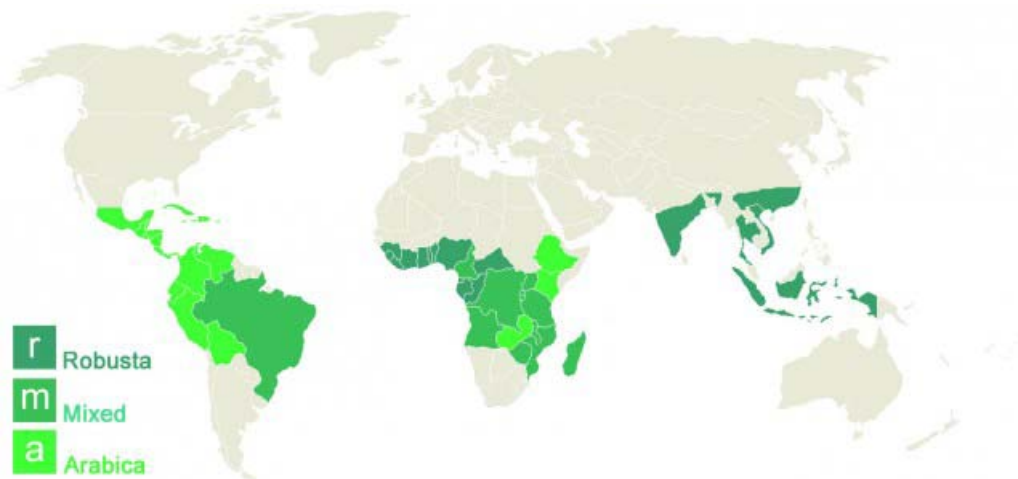
Οι καβουρδισμένοι κόκκοι του καφέ πρέπει να αλεσθούν ώστε να είναι κατάλληλοι για την παραγωγή του ροφήματος του καφέ. Η διαδικασία μετατροπής των κόκκων του καφέ σε σκόνη (ή πούδρα), ονομάζεται κονιοροποίηση στην ορολογία της μηχανικής και άλεση στη γλώσσα της βιομηχανίας του καφέ. Η άλεση πραγματοποιείται σε μύλους που αποτελούνται από πολλές ομάδες κυλίνδρων, τοποθετημένων ο ένας πάνω στον άλλον. Καθώς «σπάει» ο κόκκος του καφέ κατά την άλεση, απελευθερώνεται το περιεχόμενο αέριο που έχει παραχθεί κατά τη διαδικασία του καβουρδίσματος και είναι προϊόν της πυρόλυσης. Το αέριο αυτό αποτελείται κυρίως από διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα και συνοδεύεται επίσης από εκατοντάδες πτητικές ενώσεις. Οι περισσότερες βιομηχανικές συσκευές άλεσης έχουν σχεδιαστεί να ελέγχουν την απελευθέρωση του αερίου μέσω ενός φίλτρου (Illy and Viani, 2005).

Ο βαθμός της άλεσης σχετίζεται άμεσα με τον τρόπο ψησίματος του καφέ. Το αλεσμένο προϊόν μπορεί να είναι μέτριο, λεπτόκοκκο, πολύ λεπτόκοκκο. Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν χονδροκόκκα «αλέσματα» για οικιακή παρασκευή-διήθηση καφέ με μέγεθος σωματιδίων 850 μm (Ευρώπη) και 1130 μm (Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής). Σήμερα χρησιμοποιούνται κυρίως λεπτόκοκκα «αλέσματα» στις μηχανές φίλτρου που η κοκκομετρία τους κυμαίνεται από 450μm (Ευρώπη) μέχρι 800 μm (Η.Π.Α). Ειδικότερα όμως για την παρασκευή καφέ Espresso απαιτείται η κοκκομετρία του αλεσμένου καφέ να μην ξεπερνά τα 30 μm (Clarke, 2003).

1.6 Χώρες παραγωγής και κατανάλωσης καφέ

Η παγκόσμια παραγωγή καφέ έχει αυξηθεί από 86 εκατομμύρια σάκους το 1980 σε 112 εκατομμύρια σάκους το 2000. Παρόλα αυτά παρατηρούνται μεγάλες ετήσιες διακυμάνσεις, συγκεκριμένα από 80 εκατομμύρια σάκους το 1986/87 η παραγωγή αυξήθηκε έως και τα 115 εκατομμύρια σάκους το 1999/2000 οφειλόμενες κυρίως στην ηγέτιδα παραγωγό Βραζιλία. Η βραζιλιάνικη σοδειά καφέ μπορεί να ποικίλλει από το 19 έως το 33% της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής πράγμα που οφείλεται σε διετείς διακυμάνσεις, επαναλαμβανόμενους παγετούς και ξηρασίες.

Καφές παράγεται σε περίπου 60 χώρες συμπεριλαμβανομένων και των μελών Παγκοσμίου Οργανισμού Καφέ.



Σχήμα 1.7: Χώρες παραγωγής καφέ

Στη σύγχρονη εποχή, ο καφές έχει γίνει τόσο δημοφιλής, κατέχοντας τη δεύτερη θέση στην κατανάλωση ροφημάτων μετά το νερό. Είναι θέμα γεύσεως ή ακόμα καλύτερα της συνολικής επίδρασής του στις αισθήσεις μας (Meilgaard et al., 1999). Η κατανάλωση του καφέ είναι ευρέως διαδεδομένη σε όλο τον κόσμο, ειδικά στην Ευρώπη, τις Ηνωμένες Πολι-

τείες και την Ιαπωνία. Η χώρα που καταναλώνει περισσότερο καφέ είναι η Αμερική, το 16% του παγκοσμίου συνόλου, ακολουθούμενη από τη Βραζιλία, με 11%.

Ο τύπος των σχετικών ροφημάτων και ο τρόπος κατανάλωσης είναι στενά συνδεδεμένα με τις κοινωνικές συνήθειες και τον πολιτισμό της κάθε χώρας. Διαφορές στη σύσταση του χαρμανιού, στον τρόπο του καβουρδίσματος και στην τελική παρασκευή του ροφήματος καταλήγουν σε μια πολύ μεγάλη ποικιλία τελικού προϊόντος. Μια αξιοσημείωτη διαφορά ανάμεσα στον καφέ και στα υπόλοιπα ροφήματα είναι πραγματικά η μεγάλη ποικιλία των τεχνικών που έχουν αναπτυχθεί για την παρασκευή του ως ρόφημα και χρησιμοποιούνται παραδοσιακά σε διαφορετικές χώρες: μέθοδοι αφέψησης (βραστός, Τούρκικος ή Ελληνικός), μέθοδοι έγχυσης (φίλτρου και Napoletana) και οι αυθεντικές Ιταλικές μέθοδοι πίεσης (Moca και espresso) (Petracco, 2001). Στην Ευρώπη τη μεγαλύτερη κατά κεφαλήν κατανάλωση καφέ έχουν οι σκανδιναβικές χώρες, όπου κυρίως καταναλώνεται ελαφρά καβουρδισμένος και υγρά επεξεργασμένος (wet-processed) καφές Arabica. Ύπαρξη της ποικιλίας καφέ robusta στο χαρμάνι και εντονότερος βαθμός καβουρδίσματος συναντάται περισσότερο στις νοτιοδυτικές χώρες: μέτρια καβουρδισμένος στη Γερμανία, τις Κάτω Χώρες και την Αυστρία, πολύ σκούρος στη Γαλλία, την Ισπανία και την Πορτογαλία, και πιο σκούρος στην Ιταλία.

1.7 Οφέλη στην ανθρώπινη υγεία από την κατανάλωση καφέ

Η ανθρώπινη επιδημιολογία αποδεικνύει σαφώς την πιθανότητα να δρα προστατευτικά ο καφές στην φυσιολογία, μέσω προτεινόμενων μηχανισμών υπό το πρίσμα μιας πρόσφατης πειραματικής μελέτης *in vivo* και *in vitro* (Schilter et al., 2001). Πολλοί πιστεύουν ότι ο καφές είναι μόνο η καφεΐνη. Ωστόσο η σύγχρονη έρευνα έχει αποδείξει ότι η κατανάλωση καφέ συνδέεται άμεσα με την ανθρώπινη συμπεριφορά, τη λειτουργία του εγκεφάλου, καθώς επίσης και τη μεταβολική δραστηριότητα. Η καφεΐνη, παρουσιάζει ευεργετικές επιδράσεις στην συμπεριφορά, όταν η κατανάλωση καφέ γίνεται με μέτρο. Έχει αποδειχθεί πως αυξάνει την εγρήγορση και βοηθά στη μείωση της κόπωσης, βελτιώνοντας έτσι την απόδοση σε καθήκοντα που απαιτούν επαγρύπνηση, σε έργα που απαιτούν παρατεταμένη απόκριση και στη διάθεση (Smith, 2002). Επιπλέον ο καφές, όπως προκύπτει από ερευνητικά αποτελέσματα, συνδέεται έως ένα βαθμό με την πρόληψη διάφορων μορφών καρκίνου και εκφυλιστικών ασθενειών, όπως η νόσος Πάρκινσον και η νόσος Αλτσχάιμερ (Benedetti, 2000). Συμβάλει επίσης στην προστασία του πεπτικού συστήματος, στην καταπολέμηση φλεγμονών και μειώνει τον κίνδυνο ηπατικής κύρωσης (Klatsky, 1992). Η κατανάλωση καφέ σύμφωνα με έρευνες φαίνεται να επιδρά στο μεταβολισμό της ζάχαρης, μειώνοντας τον κίνδυνο εμφάνισης διαβήτη (Van Dam, 2002). Επίσης συντελεί στη μείωση των πιθανοτήτων εμφάνισης πέτρας στα νεφρά και στη χολή (Cunhan, 1996).

1.8 Ελληνικός καφές

Ο καφές παίρνει την ονομασία του ανάλογα με την τεχνική «ψησίματος» (brewing), και όχι από τον τόπο στον οποίο καλλιεργείται. Ο ελληνικός καφές ή αλλιώς τούρκικος, έχει ένα πολύ συγκεκριμένο τρόπο παρασκευής που δεν απαιτεί φιλτράρισμα. Είναι διαδεδομένος στη Μέση Ανατολή, στις Βαλκανικές χώρες και στη Νότια Αφρική. Η συγκεκριμένη μέθοδος παρασκευής πιστεύεται ότι ξεκίνησε στη Δαμασκό και διαδόθηκε κατά τη διάρκεια της Οθωμανικής αυτοκρατορίας.

Βασικό εργαλείο για την παρασκευή του ελληνικού καφέ είναι το λεγόμενο «μπρίκι», μέσα στο οποίο πρέπει να θερμανθεί (όχι όμως να βράσει) ποσότητα νερού (περίπου 75 ml), μαζί με τον λεπτο-αλεσμένο καφέ (πούδρα) και τη ζάχαρη (αν είναι επιθυμητή). Ο παραδοσιακός τρόπος ψησίματος του ελληνικού καφέ διάρκειας 4-5 λεπτών, είναι στη χόβολη, σε χάλκινο συνήθως μπρίκι με μακρύ χερούλι και σερβίρεται σε φλιτζάνι. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό του είναι το καϊμάκι, ένας πηχτός αφρός που δημιουργείται κατά τη βράση του, καθώς επίσης και το ίζημα που δημιουργείται στον πυθμένα του φλιτζανιού (Kucukkomurler and Ozgen, 2009).

Για τον ελληνικό καφέ προτιμάται έντονος βαθμός καβουρδίσματος, που συνηθίζεται κυρίως στην Τουρκία, ωστόσο και ένα μέτριο καβούρδισμα όπως συνηθίζεται στην Ελλάδα, μπορεί να οδηγήσει σε δυνατό άρωμα και γεύση. Το παραδοσιακό άλεσμα για τον ελληνικό καφέ γίνεται σε ειδικούς μύλους με πέτρες με τρεις αυλακώσεις ώστε να είναι «πιο ψηλό από το πιπέρι και πιο χοντρό από την άχνη». Η κοκκομετρία του δηλαδή είναι μικρότερη και από αυτή του εσπρέσσο, τα 30 μm. Συνήθως μετά το καβούρδισμα γίνεται μίξη των ποικιλιών καφέ (Arabica και Robusta) σε κατάλληλη αναλογία για να δημιουργηθεί το επιθυμητό χαρμάνι.

Μια λεπτομέρεια που ισχυρίζονται οι ψήστες στα παραδοσιακά καφε-νεΐα πως είναι σημαντική , είναι ότι ο κόκκος πρέπει να είναι καλά κα-βουρδισμένος εξωτερικά και λίγο άψητος εσωτερικά ώστε να προσδίδεται μια γλυκύτητα στο τελικό προϊόν (Μανουσίδης, 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Σύσταση ελληνικού καφέ-αρωματικές ενώσεις του καφέ

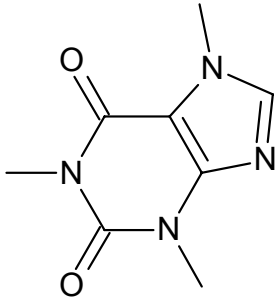
2.1 Σύσταση του καφέ

Οι κύριες κατηγορίες χημικών συστατικών που ανιχνεύονται στον πράσινο καφέ και είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό των πτητικών συστατικών του καβουρδισμένου καφέ είναι τα αλκαλοειδή όπως η τριγωναλλίνη, τα χλωρογενικά οξέα, διάφοροι υδατάνθρακες, σάκχαρα όπως η σακχαρόζη, λιπίδια και πρωτεΐνες. Κατά τη διαδικασία του καβουρδίσματος, η σύσταση των κόκκων αλλάζει ριζικά καθώς δημιουργούνται διάφορες ουσίες που είναι υπεύθυνες για το άρωμα του καφέ. Το καβούρδισμα του καφέ οδηγεί σε απώλεια βάρους του ξηρού υλικού. Αυτή οφείλεται κυρίως στη διαφυγή αερίου διοξειδίου του άνθρακα, νερού και πτητικών προϊόντων κατά τη διαδικασία της πυρόλυσης. Σε μεγάλο βαθμό πραγματοποιείται αποικοδόμηση των πολυσακχαριτών, των σακχάρων, των αμινοξέων και των λιπαρών οξέων. Το καβούρδισμα επίσης προωθεί τις αντιδράσεις καραμελοποίησης και την παραγωγή προϊόντων συμπύκνωσης. Τα πτητικά συστατικά του καφέ συμβάλλουν στο άρωμα ενώ τα μη πτητικά συστατικά (όπως η καφεΐνη, οι πολυσακχαρίτες και τα χλωρογενικά οξέα) συμβάλλουν στη γεύση του καφέ καθώς είναι υπεύθυνα για την στιφάδα και την πικρότητά του (Buffo and Cardelli-Freire, 2004).

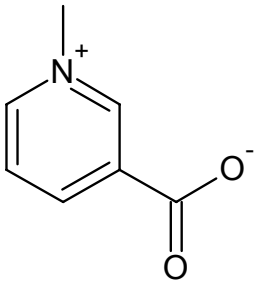
2.2 Μη πτητικά συστατικά

2.2.1 Αζωτούχα συστατικά

ΚΑΦΕΪΝΗ



Η καφεΐνη είναι ένα από τα βασικά συστατικά του καφέ και ανήκει στην κατηγορία των αλκαλοειδών. Όπως τα περισσότερα αλκαλοειδή έτσι και η καφεΐνη έχει ως βασικό σκελετό ένα πουρινικό δακτύλιο. Η καφεΐνη περιέχεται στους πράσινους κόκκους του καφέ σε μικρό ποσοστό (1-2,5 % ξηρού υλικού) το οποίο μεταβάλλεται ελάχιστα ανάλογα με την ποικιλία. Στην ποικιλία Arabica το ποσοστό είναι μικρότερο απ' ότι στον καφέ ποικιλίας Robusta. Μετά τη διαδικασία του καβουρδίσματος το ποσοστό της καφεΐνης αυξάνεται στο 10 % της ξηρής καβουρδισμένης βάσης λόγω της απώλειας βάρους του κόκκου (Macrae, 1985). Η καφεΐνη προσδίδει μία πικρή γεύση στον καβουρδισμένο καφέ, ωστόσο συμβάλει στην πικρότητα και τη στιφάδα του τελικού προϊόντος σε ποσοστό μόλις 10 %.

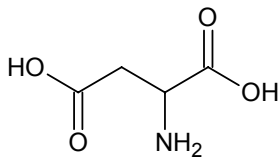
ΤΡΙΓΟΝΕΛΛΙΝΗ

Η τριγονελλίνη είναι ένα σημαντικό μη πτητικό συστατικό του καφέ που ανήκει στην κατηγορία των αλκαλοειδών. Στους πράσινους κόκκους βρίσκεται σε ποσοστό 0,6-1%, το οποίο όμως μειώνεται αρκετά μετά το καβούρδισμα. Για θερμοκρασία καβουρδίσματος 230° C και χρόνο παραμονής 15 λεπτών, μόνο το 15% της αρχικής περιεχόμενης ποσότητας τριγονελλίνης επιβιώνει του καβουρδίσματος (Hughes and Smith, 1946). Από τη διάσπασή της παράγεται το νικοτινικό οξύ, ο νικοτινικός μεθυλεστέρας, καθώς και το N-μεθυλο-νικοτιναμίδιο (Viani and Horman, 1974). Από τη θερμική αποικοδόμηση της τριγονελλίνης παράγονται πτητικά συστατικά όπως οι πυριδίνες και οι πυρρόλες που συμβάλλουν σε σημαντικό βαθμό στον καθορισμό του αρώματος του καφέ. Η τριγονελλίνη συμβάλλει στην πικρή γεύση του καφέ, αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό σε σχέση με την καφεΐνη (Flament, 2001).

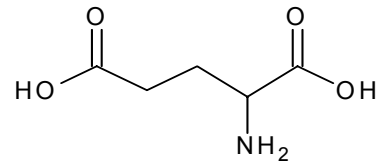
ΠΡΩΤΕΪΝΕΣ ΚΑΙ ΑΜΙΝΟΞΕΑ

Ο πράσινος καφές περιέχει πρωτεΐνες σε ποσοστό 13 %, το οποίο μειώνεται μετά το καβούρδισμα. Το γλουταμινικό οξύ αποτελεί το 19 % του συνολικού ποσοστού και το ασπαρτικό οξύ το 10 %. Η πλειοψηφία των πρωτεϊνών που βρίσκονται στον καφέ έχουν μοριακά βάρη μεγαλύτερα από 150.000 Daltons. Το ποσοστό των περιεχόμενων πρωτεϊνών είναι υψηλότερο στους ώριμους κόκκους του καφέ σε σχέση με τους πιο πρώιμους (Mazzafera, 1999). Κατά το καβούρδισμα οι πρωτεΐνες υδρολύονται προς

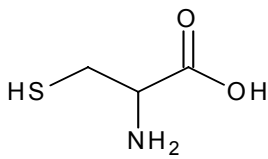
σχηματισμό ελεύθερων αμινοξέων. Η συγκέντρωση του γλουταμινικού οξέος και του ασπαρτικού παραμένει σταθερή, ενώ η περιεχόμενη κυστεΐνη και αργινίνη καταστρέφονται εντελώς κατά το καβούρδισμα (Macrae, 1985).



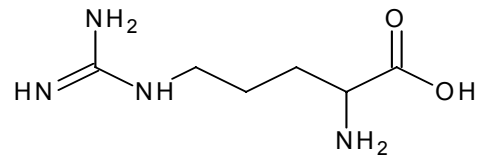
Ασπαρτικό οξύ



Γλουταμινικό οξύ



Κυστεΐνη



Αργινίνη

Τα ελεύθερα αμινοξέα παίζουν καθοριστικό ρόλο στη γεύση του καφέ. Επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την πικρότητα του καφέ. Μετά τη διαδικασία του καβούρδισματος εμφανίζονται κάποιες δικετοπυραζίνες, που χαρακτηριστικό τους είναι η πικρή γεύση που προσδίδουν σε διάφορα τρόφιμα. Ακόμα δεν έχει διευκρινιστεί το ποσοστό με το οποίο συνδράμουν στην γεύση (πικράδα) του τελικού προϊόντος (Flament, 2001).

2.2.2 Υδατάνθρακες

Η κατηγορία αυτή είναι πολύ σημαντική για την διαμόρφωση των αρωματικών συστατικών του καφέ μέσω της καραμελοποίησης των μικρού-μοριακού βάρους σακχάρων και μέσω της αντίδρασης Maillard.

ΠΟΛΥΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

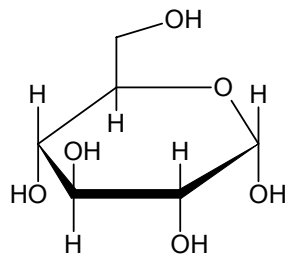
Οι πολυσακχαρίτες αποτελούν το 50 % της ξηρής βάσης του ακαβούρδιστου καφέ και ανιχνεύονται έπειτα από την υδρόλυσή τους. Οι κυριότεροι μονοσακχαρίτες που ανιχνεύονται στον πράσινο καφέ είναι η μανόζη (20,8 % ξ.β.), η γαλακτόζη (9,3 % ξ.β.), η γλυκόζη (6,8 % ξ.β.) και η αραβινόζη (2 % ξ.β.). Κατά τη διαδικασία του καβουρδίσματος οι πολυσακχαρίτες σταδιακά χάνονται (30 % ξ.β.) μέσω διάφορων μηχανισμών αφυδάτωσης, αντιδράσεων συμπύκνωσης σχηματίζοντας διάφορους δεσμούς με άλλους πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες (Flament, 2001).

Η σακχαρόζη, ένας από τους σημαντικότερους πολυσακχαρίτες στον καφέ, βρίσκεται σε ποσοστό 6,25-8,45 % (επί ξηρή βάση) σε ποικιλία Arabica και 0,9-4,85 % σε ποικιλία Robusta. Κατά το καβούρδισμα η σακχαρόζη υδρολύεται εν μέρει και το υπόλοιπο ποσοστό αυτής καραμελοποιείται μέσω πυρόλυσης (Bradbury, 2001).

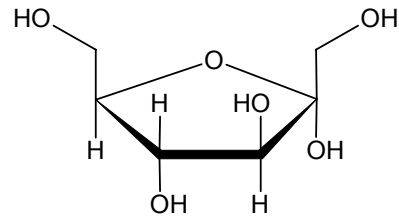
ΕΛΕΥΘΕΡΟΙ ΜΟΝΟ- ΚΑΙ ΟΛΙΓΟ-ΣΑΚΧΑΡΙΤΕΣ

Στον πράσινο καφέ ανιχνεύονται σάκχαρα μικρού μοριακού βάρους όπως η γλυκόζη σε ποσοστό 0,18 % επί ξηρής βάσης και η φρουκτόζη σε 0,02 %. Κατά τη διαδικασία του καβουρδίσματος των κόκκων εμφανίζεται η αραβινόζη, ενώ σχεδόν εξαφανίζονται η φρουκτόζη, η ριβόζη και η γλυκόζη. Κατά σειρά φθίνουσας συγκέντρωσης στον καφέ υπάρχουν τα σάκ-

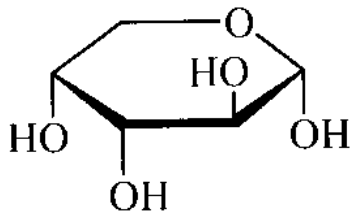
χαρα: σακχαρόζη, ινοσιτόλη, γλυκόζη, αραβινόζη, σορβιτόλη, μανόζη, μανιτόλη και φρουκτόζη (Clinton, 1986).



Γλυκόζη (α -D-)



Φρουκτόζη (α -D-)



Αραβινόζη (α -D-)

2.2.3 Λιπίδια

Τα λιπίδια στον πράσινο καφέ καταλαμβάνουν ένα ποσοστό 15 % σε ποικιλία Arabica και 10 % σε ποικιλία Robusta. Το έλαιο του καφέ απαρτίζεται κυρίως από τριγλυκερίδια σε ποσοστό 75,2 %, διτερπένια σε ποσοστό 18,5 % και στερόλες σε ποσοστό 2,2 % (Maier, 1981). Κατά το καβούρδισμα το ποσοστό των τριγλυκεριδίων και των στερολών δε μεταβάλλεται, ενώ τα επίπεδα των trans λιπαρών οξέων μειώνονται. Η ποσότητα του λινελαϊκού οξέος μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας

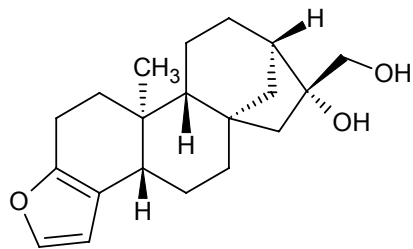
καβουρδίσματος και το 20% των τοκοφερολών καταστρέφεται (Kurt and Speer, 2002).

ΤΡΙΓΛΥΚΕΡΙΔΙΑ

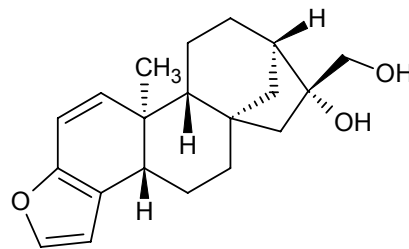
Στο έλαιο του καφέ το 75 % των λιπών είναι τριγλυκερίδια. Τα κυριότερα είναι: οι εστέρες λινελαϊκού οξέος (30-46 % των οξέων), του παλμιτικού (25-35 %), του ελαϊκού (8,8-17,2 %) και του στεατικού (6,4-10,9 %) (Flament, 2001). Το ποσοστό των ελεύθερων λιπαρών οξέων διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του αρώματος του καφέ κατά το καβούρδισμα. Λόγω της θερμικής οξειδωσής τους διασπώνται σε μικρότερα μόρια, όπως για παράδειγμα οι αλδεϋδες, και συμβάλλουν στο σχηματισμό ετεροκυκλικών πτητικών συστατικών (Carisano and Gariboldi, 1964).

ΤΕΡΠΙΕΝΙΑ

Τα διτερπένια αποτελούν το 20 % των λιπιδίων του καφέ. Η καφεστόλη είναι το σημαντικότερο από αυτά στον καφέ Robusta και η καχεόλη στον καφέ Arabica. Στο έλαιο του καφέ τα διτερπένια εμφανίζονται ως εστέρες των κορεσμένων λιπαρών οξέων, αντιπροσωπεύοντας το 18 % των λιπιδίων (Flament, 2001).



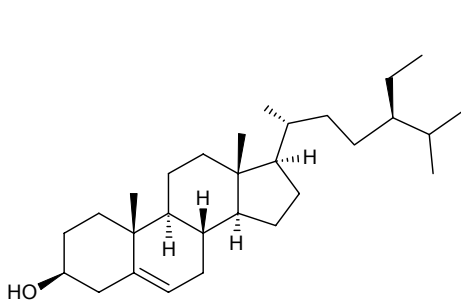
Καφεστόλη



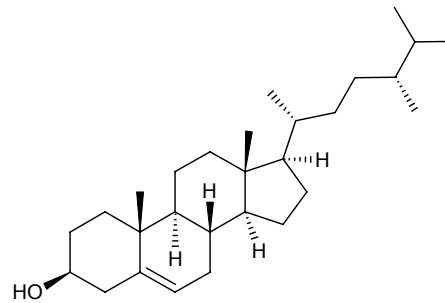
Καχεόλη

ΣΤΕΡΟΛΕΣ

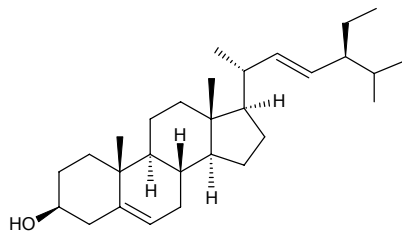
Οι στερόλες υπάρχουν στον καφέ είτε σε ελεύθερη μορφή (40 % των στερολών) είτε σε εστεροποιημένη μορφή (60%) και αποτελούν το 2,2 % των συνολικών λιπιδίων. Οι πιο σημαντικές είναι η σιτοστερόλη (45,4-51,6 % των συνολικών στερολών), η σιγμαστερόλη (21,9-23,1 %) και η καμπεστερόλη (15,8-16,9 %) (Mariani and Fedeli, 1991).



Σιτοστερόλη



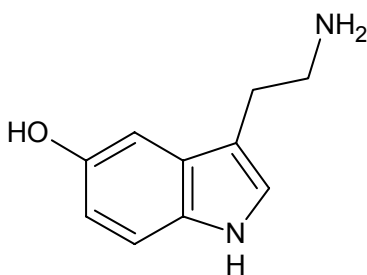
Καμπεστερόλη



Στιγμαστερόλη

ΚΗΡΩΔΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Ένα λεπτό στρώμα κεριού που αντιπροσωπεύει το 2-3 % των ολικών λιπιδίων, καλύπτει την επιφάνεια των πράσινων κόκκων του καφέ. Τα κηρώδη συστατικά που έχουν ανιχνευτεί στον καφέ είναι τα 5-υδροξυ-τροπταμίδια (C-5-HT). Στην ποικιλία Arabica βρίσκονται σε συγκεντρώσεις από 500-2370 mg/kg, ενώ στην ποικιλία Robusta σε συγκεντρώσεις από 564-1120 mg/kg (Maier, 1981). Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση βρίσκεται η 5-υδροξυ-τροπταμίνη (5-HT) ή αλλιώς σεροτονίνη, που εμφανίζει και αντιοξειδωτική δράση (Lehmann et al., 1968).



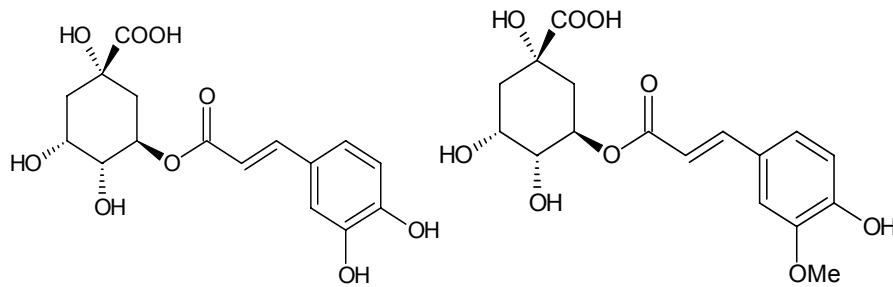
Σεροτονίνη

2.2.4 Χλωρογενικά οξέα

Τα χλωρογενικά οξέα είναι εστέρες του κινικού οξέος (QA) με διάφορα υδροξυ-κιναμικά οξέα, ειδικότερα καφεϊκό, φερουλικό και p-κουμαρικό οξύ. Στον καφέ εμφανίζονται ως μονο- και δι-εστέρες. Το χλωρογενικό οξύ που απαντάται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στον καφέ έχει συντακτικό τύπο 5-caffeoylquinic acid (αν και ο πιο κυρίαρχος τύπος του είναι 5-CQA σύμφωνα με την IUPAC). Το χλωρογενικά οξέα υδρολύονται σε ένα μόριο καφεϊκού και ένα μόριο κινικού οξέος.

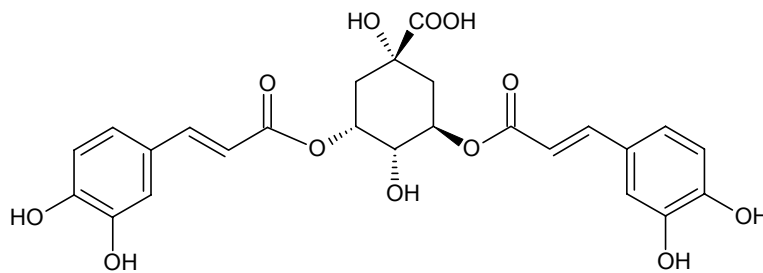
Εκτιμάται ότι το ποσοστό του χλωρογενικού οξέος είναι 4,3 % του ξηρού βάρους των καβουρδισμένων κόκκων του καφέ. Τα χλωρογενικά οξέα (CGA) περιέχονται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην ποικιλία Robusta (9

%) έναντι στην ποικιλία Arabica (6,5%) γεγονός που καθιστά την ποικιλία Robusta κατώτερης ποιότητας. Επηρεάζουν σε μεγάλο ποσοστό τη γεύση καθώς προσδίδουν έντονη σιφάδα στον καφέ (κυρίως οι διεστέρες του καφεϊκού οξέος). Τα κύρια χλωρογενικά οξέα που ανιχνεύονται στον καφέ είναι το 5-caffeoylquinic (5-CQA), το feruloylquinic (5-FQA) και το di-caffeoylquinic (3,5-di CQA) (Maier, 1993).



Caffeoylquinic acid

Feruloylquinic acid



di Caffeoylquinic acid

2.2.5 Μελανοΐδίνες

Οι μελανοΐδίνες είναι έγχρωμες (καφέ) ενώσεις και περιέχονται στον καβουρδισμένο καφέ σε ποσοστό 30 % επί ξηρής βάσης. Είναι μία μεγάλη ομάδα συστατικών με διαφορετικές μοριακές μάζες (από 3000-100.000 Dalton) και χημικές ιδιότητες. Δημιουργούνται μέσω της αντίδρασης Maillard ή μέσω της καραμελοποίησης των υδατανθράκων που ακολουθείται από αντιδράσεις πολυμερισμού. Οι μελανοΐδίνες που ανιχνεύονται στον καφέ, περιέχουν φαινολικά τμήματα (Bradbury, 2001) και για αυτό το λόγο συμβάλλουν στις αντιοξειδωτικές ιδιότητες του ροφήματος του καφέ (Friedman, 1996).

2.3 Οι μηχανισμοί σχηματισμού του αρώματος του καφέ

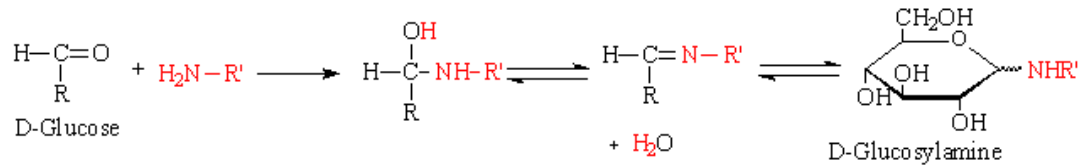
Οι μηχανισμοί του σχηματισμού του αρώματος του καφέ είναι εξαιρετικά σύνθετοι. Τα μη-πτητικά συστατικά παίζουν σημαντικό ρόλο στη δημιουργία των πτητικών ουσιών του καφέ. Οι σημαντικότεροι μηχανισμοί είναι:

- Η αντίδραση Maillard (μη ενζυμική αμαύρωση). Είναι μια αντίδραση μεταξύ των ουσιών που περιέχουν άζωτο (πρωτεΐνες, πεπτίδια, αμινοξέα, σεροτονίνη και τριγονελλίνη) και υδατανθράκων, υδρόξυ-οξέων και φαινολών προς το σχηματισμό αμινοαλδοζών και αμινοκετονών μέσω συμπύκνωσης.
- Η αντίδραση Strecker: Πραγματοποιείται μεταξύ ενός αμινοξέος και ενός α -δικαρβονυλίου προς το σχηματισμό αμινοκετόνης η οποία μέσω συμπύκνωσης σχηματίζει ετεροκυκλικά παράγωγα ή αντιδρά με τη φορμαλδεΰδη προς το σχηματισμό οξαζολών.
- Η διάσπαση των θειούχων αμινοξέων όπως η κυστεΐνη και η μεθειονίνη που μετατρέπονται σε μερκαπτάνες.

- Η διάσπαση των υδροξυ-αμινοξέων όπως σερίνη και θρεονίνη οι οποίες μπορούν να αντιδρούν με τη σακχαρόζη προς το σχηματισμό των περισσότερων αλκυλο-πυραζινών.
- Η διάσπαση της προλίνης και της υδροξυπρολίνης οι οποίες αντιδρούν με τα ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης Maillard προς το σχηματισμό: πυριδινών, πυρρολών, πυρρολυζινών, όπου αργότερα μετασχηματίζονται σε άλκυλ-, άκυλ-, και φουρφουρυλ-πυρρόλια.
- Η αποικοδόμηση της τριγονελλίνης σχηματίζοντας άλκυλο-πυριδίνες και πυρρόλια.
- Η αποικοδόμηση του κινικού οξέος προς το σχηματισμό φαινολών.
- Η αποικοδόμηση των χρωστικών.
- Σε μικρό ποσοστό η αποικοδόμηση των λιπιδίων, κυρίως διτερπενίων.
- Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ενδιάμεσων προϊόντων αποσύνθεσης (σχεδόν άγνωστος μηχανισμός) (Buffo & Cardelli-Freire, 2004).

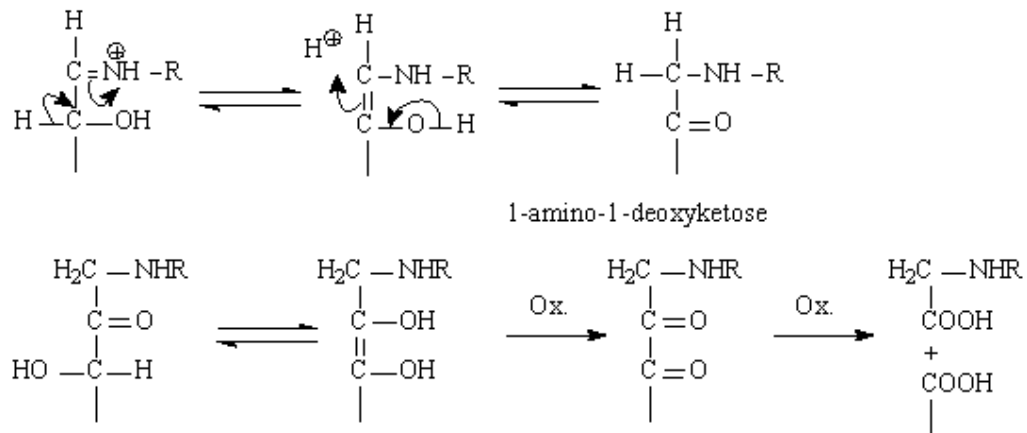
Αντίδραση Maillard

Η αντίδραση Maillard είναι υπεύθυνη για το σχηματισμό των πτητικών συστατικών κατά το καβούρδισμα του καφέ και αποτελείται από μία ομάδα πολύπλοκων αντιδράσεων. Το καρβονυλικό άκρο των ακυκλικών σακχάρων αντιδρά με το άμινο-άκρο των πεπτιδίων, αμινοξέων και πρωτεϊνών προς τον σχηματισμό N-γλυκοζιτών (βάση Schiff με γενικό τύπο $R_1R_2C=N-R_3$, όπου R_3 είναι ένα αλκύλιο).



Σχήμα 2.1: Αρχικό στάδιο: Σχηματισμός N-γλυκοζίτη

Όξινες συνθήκες προκαλούν αναδιάταξη προς 1,2-εναμινόλη που είναι ισοδύναμη με την ταυτομερή ένωση N-υποκατεστημένη 1-αμινο-1-δεοξυκετόζη, γνωστή ως προϊόν αναδιάταξης Amadori.

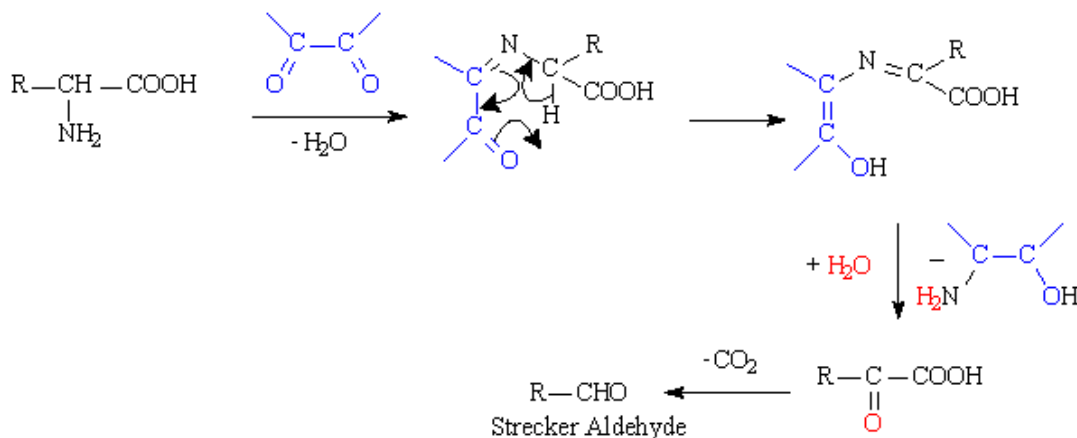


Σχήμα 2.2: Μετασχηματισμός Amadori

Μετά την αρχική συμπύκνωση ακολουθούν αντιδράσεις συμπύκνωσης και πολυμερισμού. Στο τελικό στάδιο της αντίδρασης, καρβονυλοενώσεις αντιδρούν μεταξύ τους και με αμινο-ενώσεις προς σχηματισμό ενώσεων υψηλού μοριακού βάρους, γνωστές ως μελανοϊδίνες (Shibamoto, 1991).

Αποικοδόμηση Strecker

Μία πολύ σημαντική αντίδραση που συνδέεται με την αντίδραση Maillard είναι η αποικοδόμηση Strecker των αμινοξέων. Αποτελεί μία αντίδραση μεταξύ αμινοξέων και α -δικαρβονυλο ενώσεων κατά την οποία το αμινοξύ απαλλάσσεται από την καρβοξυλομάδα και την αμινομάδα παράγοντας μία αλδεΐδη (με έναν άνθρακα λιγότερο από το αρχικό αμινοξύ) και μία α -αμινοκετόνη. Πολλές ενδιαμέσες ενώσεις από την αντίδραση Maillard αντιδρούν με αμινοξέα ακολουθώντας την αποικοδόμηση Strecker (Belitz and Grosch 1999). Παραδείγματα τέτοιων αλδεϋδών στον καφέ αποτελούν οι ενώσεις 2-μεθυλοπροπανάλη, 2-μεθυλοβουτανάλη και 3-μεθυλοβουτανάλη.



Σχήμα 2.3: Αποικοδόμηση Strecker

2.4 Πτητικά αρωματικά συστατικά

Ο πράσινος καφές περιέχει πάνω από 300 πτητικές αρωματικές ουσίες. Η πλειοψηφία των πτητικών αυτών ουσιών ενισχύονται κατά το καβουρδισμό (Flament, 2001), ένα μικρό μέρος από αυτές εξαφανίζονται ενώ κάποιες άλλες παραμένουν αμετάβλητες. Κατά τη διάρκεια του καβουρδίσματος φαίνεται να δημιουργούνται νέες πτητικές αρωματικές ενώσεις (έχουν εντοπιστεί 650), ξεπερνώντας τελικά στον καβουρδισμένο καφέ τον αριθμό των 850 αρωματικών ουσιών.

Το μεγαλύτερο μέρος του ξεχωριστού αρώματος του καφέ είναι αποτέλεσμα της διαδικασίας του καβουρδίσματος. Ο πράσινος καφές οφείλει το τυπικό χορτώδες άρωμά του με κάποιες νότες από άρωμα πράσινου πιπεριού στην αρωματική ουσία ισοβουτυλομεθοξυπυραζίνη (MIBP) (Vitzthum et al., 1976). Μόνο ένα μέρος από τις 300 αρωματικές ουσίες του πράσινου καφέ που έχουν εντοπιστεί μέχρι σήμερα επιβιώνουν κατά τη διάρκεια του καβουρδίσματος (Flament, 2001). Η υψηλή θερμοκρασία (περίπου 170-230 °C για 10-15 λεπτά) και η αυξανόμενη πίεση εσωτερικά του κόκκου του καφέ (μέχρι 25 atm) ενεργοποιούν ένα απίστευτα μεγάλο αριθμό χημικών αντιδράσεων οδηγώντας στο σκούρο χρώμα του καβουρδισμένου καφέ, αλλά και στην δημιουργία πάνω από 1000 πτητικών αρωματικών και μη ουσιών (Stadler et al., 2002b). Σε αντίθεση με τον πράσινο καφέ που οφείλει το άρωμά του σε μία μόνο ουσία το άρωμα του καβουρδισμένου καφέ είναι αποτέλεσμα ενός μίγματος από πάνω από 25 έντονων αρωματικών ουσιών. Τα αρωματικά συστατικά του καφέ (περίπου 1g/kg) είναι συγκεντρωμένα στο έλαιο το καφέ με συγκεντρώσεις που μόλις και αγγίζουν μερικά ppm (part per million) ή ακόμη και ppt (part per trillion).

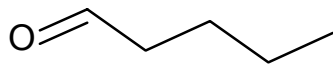
Ο καφές περιέχει πάνω από 800 πτητικές ενώσεις οι οποίες ανήκουν σε διαφορετικές χημικές κατηγορίες, όπως οξέα, αλκοόλες, αλδεΐδες, ε-

στερές, κετόνες, πυραζίνες, πυριδίνες, φουράνια, πυρόλια, φαινολικές και θειούχες ενώσεις (Buffo and Cardelli-Freire, 2004).

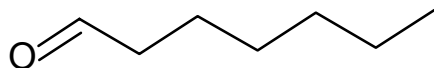
2.4.1 Αλδεΐδες

Στα πτητικά συστατικά του καφέ ανήκουν και οι αλδεΐδες οι οποίες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του αρώματος του καφέ. Σχηματίζονται κυρίως μέσω της αποικοδόμησης Strecker των αμινοξέων. Επίσης, σχηματίζονται από την οξειδωτική αποικοδόμηση των αμινοξέων κατά την αλληλεπίδρασή τους με σάκχαρα σε υψηλές θερμοκρασίες (Motoda, 1979). Στον ελληνικό καφέ κυριότερες είναι :

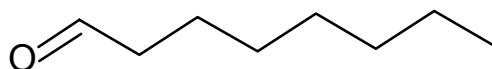
Εξανάλη (C₆H₁₂O)



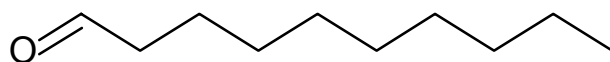
Ο σχηματισμός της εξανάλης οφείλεται στην οξείδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων, όπως του λινελαϊκού οξέος και έτσι ανιχνεύεται οργανοληπτικά κατά το «μπαγιάτεμα» του καφέ. Η αύξηση των ποσοστών της εξανάλης στον καβουρδισμένο καφέ σχετίζεται επίσης με την καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών μετά από την επίδραση διαφόρων ειδών μούχλας (Spadone and Liardone, 1990). Η εξανάλη αντιπροσωπεύει το 1,05-18,9 % σε έξι ποικιλίες Arabica και το 1,8-13,2 % σε έξι ποικιλίες Robusta και υπάρχει τόσο στον ακαβούρδιστο όσο και στον καβουρδισμένο καφέ. Η μυρωδιά της είναι πολύ έντονη, διεισδυτική, θυμίζει αυτή του γρασιδιού. Προσδίδει την αίσθηση του στυφού και ταγγισμένου βουτύρου. Η γεύση που προσδίδει χαρακτηρίζεται ως φυλλοειδής, λιπαρή και φρουτώδης (Flament, 2001).

Επτανάλη (C₇H₁₄O)

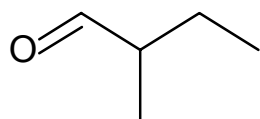
Υπάρχει τόσο στον ακαβούρδιστο όσο και στον καβουρδισμένο καφέ και οργανοληπτικά προσδίδει την αίσθηση του ταγγισμένου καθώς σχετίζεται με το «μπαγιάτεμα» του καφέ (Ramos et al., 1998).

Εννεανάλη (C₉H₁₈O)

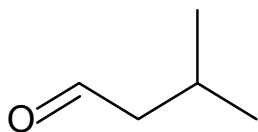
Υπάρχει τόσο στον ακαβούρδιστο όσο και στον καβουρδισμένο καφέ. Οργανοληπτικά προσδίδει μία δυνατή, μεταλλική, σαπωνοειδή αίσθηση.

Δεκανάλη (C₁₀H₂₀O)

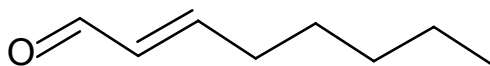
Η δεκανάλη έχει ανιχνευτεί στον πράσινο-ακαβούρδιστο καφέ σε συγκεντρώσεις της τάξης των ppb (Cantergiani et al., 2001).

2-μεθυλ-βουτανάλη(C₅H₁₀O)

Είναι μια αλδεΐδη Strecker που υπάρχει τόσο στον ακαβούρδιστο όσο και στον καβουρδισμένο καφέ και είναι προϊόν της αντίδρασης Maillard (Flament, 2001). Μπορεί επίσης να είναι προϊόν της αποικοδόμησης Strecker της βαλίνης, της ισολευκίνης και της λευκίνης. Η μυρωδιά είναι έντονη και φρουτώδης (Liardon et. al., 1984).

3-μεθυλο-βουτανάλη (C₅H₁₀O)

Αντιπροσωπεύει το 3,8-21,3 % σε έξι ποικιλίες Arabica και το 3,4-14,9 % σε έξι ποικιλίες Robusta, υπάρχει τόσο στον ακαβούρδιστο όσο και στον καβουρδισμένο καφέ και είναι μία αλδεΰδη Strecker. Η μυρωδιά είναι έντονη και φρουτώδης (Procida et al. 1997).

Trans-2-οκτενάλη (CH₃(CH₂)₄CH=CHCHO)

Έχει ανιχνευτεί στον πράσινο καφέ σε συγκέντρωση 70 ppb και είναι συστατικό off-flavor. Προέρχεται από την αυτοοξειδωση του λινελαϊκού οξέος. Οργανοληπτικά προσδίδει μία λιπαρή αίσθηση στον καφέ. (Flament, 2001).

2.4.2. Πυραζίνες

Οι πυραζίνες είναι ετεροκυκλικά παράγωγα. Στον καφέ έχουν ανιχνευτεί 90 πυραζίνες που ανήκουν στα πτητικά συστατικά του. Δημιουργούνται κατά το καβούρδισμα μέσω της αντίδρασης Maillard μεταξύ των αμινοξέων και των σακχάρων και αποτελούν το 14 % των συνολικών πτητικών συστατικών του καφέ (Flament, 2001).

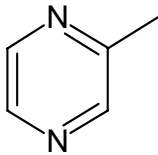
Διυδρο-πυραζίνες

Μία κατηγορία πυραζινών είναι οι δι-υδροπυραζίνες οι οποίες είναι πολύ ασταθείς κατά τη διαδικασία της εκχύλισης και είναι πολύ δύσκολο να απομονωθούν ώστε να μελετηθεί η δομή τους. Τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά είναι ότι προσδίδουν γεύση «καβουρδισμένου φιστικιού» ή ποπ-κορν.

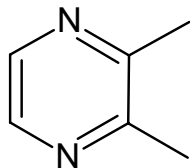
Αλκυλοπυραζίνες

Οι αλκυλοπυραζίνες είναι προϊόντα της αντίδρασης Maillard και είναι υπεύθυνες για το «καβουρδισμένο» άρωμα του καφέ.

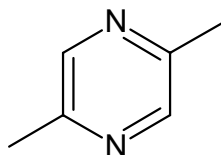
2 μεθυλοπυραζίνη (C₅H₆N₂)



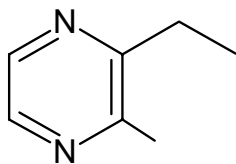
Ο ρυθμός σχηματισμού αυτής της πυραζίνης αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία καβουρδίσματος. Η συγκέντρωσή της στον καφέ κυμαίνεται από 30-60 ppm. Επίσης έχει ανιχνευτεί σε πράσινο καφέ σε 6 ποικιλίες Arabica και 6 ποικιλίες Robusta σε ποσοστό 7,7 % των πτητικών συστατικών και οργανοληπτικά προσδίδει την αίσθηση του καβουρδισμένου (Procida et al., 1997).

2,3 διμεθυλο πυραζίνη (C₆H₈N₂)

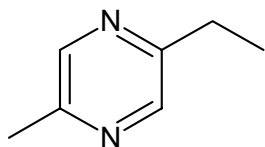
Όπως συμβαίνει και με τη 2-μεθυλοπυραζίνη, ο ρυθμός σχηματισμού αυτής της πυραζίνης αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία καβουρδίσματος. Η συγκέντρωση της στον καφέ κυμαίνεται από 2,5-5 ppm. Η ουσία αυτή προκύπτει ως προϊόν μέσω συμπύκνωσης της αιθυλενοδιαμίνης και της 2,3 βουτενοδιόνης. Η γεύση που προσδίδει στον καφέ είναι έντονη ,καβουρδισμένη, σαν αυτή του καρυδιού. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις (20 ppm) παρουσιάζει μία ελαφριά γεύση καραμέλας (Ho et al., 1993).

2,5 διμέθυλο πυραζίνη (C₆H₈N₂)

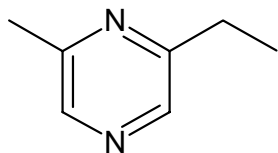
Η πυραζίνη αυτή αποτελεί μέρος των πτητικών συστατικών τόσο του ακαβουρδιστού όσο και του καβουρδισμένου καφέ. Στον καβουρδισμένο καφέ ανιχνεύεται σε συγκεντρώσεις από 25-35 ppm, ενώ στον πράσινο καφέ αποτελεί το 0,33 % των πτητικών συστατικών του. Προκύπτει μέσω της αντίδρασης Strecker ενός αμινοξέος και της πυρουβαλδεΐδης και στη συνέχεια μέσω διαδοχικών συμπυκνώσεων και οξειδώσεων της παραγόμενης αμινοκετόνης. Η χαρακτηριστική μυρωδιά είναι χλωδής και ταυτόχρονα σαν αυτή του καβουρδισμένου καρυδιού και των σπόρων καλαμποκιού. Η γεύση του θυμίζει πατατάκια, σοκολάτα ή ψημένα φιστίκια (Procida et al.1997).

2 αιθυλο 3-μεθυλο πυραζίνη (C₇H₁₀N₂)

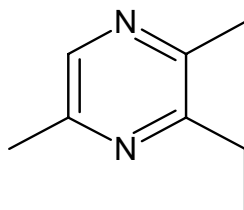
Η πυραζίνη αυτή βρίσκεται σε συγκέντρωση 0,15-0,20 ppm στον καβουρδισμένο καφέ. Προκύπτει ως προϊόν μέσω αντίδρασης συμπύκνωσης μεταξύ της αιθυλενοδιαμίνης με την 2,3 πεντανεδιόνη. Η γεύση του προϊόντος αυτού περιγράφεται σαν αυτή του καβουρδισμένου ξηρού καρπού.

2 αιθυλο 5-μεθυλο πυραζίνη (C₇H₁₀N₂)

Η πυραζίνη αυτή υπάρχει τόσο στους πράσινους κόκκους του καφέ όσο και στους καβουρδισμένους. Η συγκέντρωση της στον καβουρδισμένο καφέ κυμαίνεται από 7,5-8,6 ppm περίπου. Σχηματίζεται κατά το καβούρδισμα μέσω της συμπύκνωσης (συμπεριλαμβανομένης και της αποικοδόμησης της αντίδρασης Strecker ενός αμινοξέος) της πυρουβαλδεύδης με την αιθυλογλυoxάλη και οργανοληπτικά προσδίδει την αίσθηση του καβουρδισμένου φουντουκιού (Flament, 2001).

2-αιθυλο 6-μεθυλο πυραζίνη (C₇H₁₀N₂)

Η πυραζίνη αυτή υπάρχει τόσο στους πράσινους κόκκους του καφέ όσο και στους καβουρδισμένους. Η συγκέντρωση της στον καβουρδισμένο καφέ κυμαίνεται από 8,5-10,5 ppm περίπου. Έχει ανιχνευτεί σε πράσινο καφέ σε 6 ποικιλίες Robusta και 6 Arabica σε ποσοστό 0,19% των πτητικών συστατικών. Ο σχηματισμός της οφείλεται στη μεθυλίωση της 2,6 δι-μέθυλο πυραζίνης (Flament, 2001) και οργανοληπτικά προσδίδει την αίσθηση του καβουρδισμένου φουντουκιού.

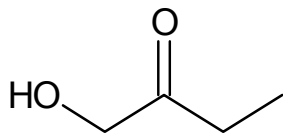
3-αιθυλο 2,5 διμεθυλο πυραζίνη (C₇H₁₀N₂)

Η πυραζίνη αυτή βρίσκεται σε συγκέντρωση 0,70-0,85 ppm στον καβουρδισμένο καφέ, ενώ έχει ανιχνευτεί και στον πράσινο καφέ σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Σχηματίζεται μέσω της αντίδρασης Maillard μεταξύ του διπεπτιδίου Ala-Asp (αλανίνη-ασπαρτικό οξύ) με την γλυκόζη. Επίσης μπορεί να παράγεται μέσω της συμπύκνωσης της πυρουβαλδεΐδης με την 2,3 πεντανεδιόνη (αποικοδόμηση Strecker). Οργανοληπτικά δίνει την αίσθηση του καβουρδισμένου, ενώ σε συγκεντρώσεις περίπου 20 ppm έχει γεύση φουντουκιού (Wang and Odell, 1973).

2.4.3. Κετόνες

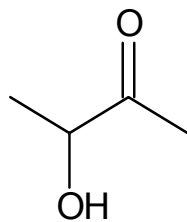
Οι κετόνες αποτελούν ένα σημαντικό μέρος των πτητικών συστατικών του καφέ καθώς αντιπροσωπεύουν το 21,5 % των συστατικών του αρώματός του. Κάποιες αλιφατικές υδροξυ-κετόνες δημιουργούνται από την καταλυόμενη με βάση αποικοδόμηση της φρουκτόζης. Ορισμένες δικετόνες σχηματίζονται από την πυρόλυση υδατανθράκων (Merritt et al., 1963).

1-υδροξυ-2-βουτανόνη (C₄H₈O₂)



Η συγκεκριμένη κετόνη ανήκει στην κατηγορία των αλιφατικών υδροξυ-κετονών και έχει ανιχνευτεί στον καφέ (Flament, 2001).

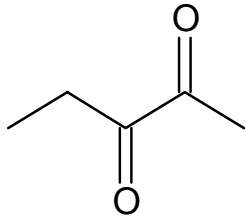
3-υδροξυ-2-βουτανόνη (C₄H₈O₂)



Ανήκει στην κατηγορία των αλιφατικών υδροξυ-κετονών και έχει ανιχνευτεί σε καβουρδισμένο καφέ σε συγκεντρώσεις από 0,25-0,35 ppm καθώς και σε μη υγιείς πράσινους κόκκους. Η δημιουργία της είναι αποτέλεσμα κάποιας ζύμωσης αντίστοιχης αυτής που πραγματοποιείται από τα εντεροβακτήρια ή απλά κάποιας συμπύκνωσης δύο μορίων ακεταλδεΐδης. Επίσης σχηματίζεται κατά τη θέρμανση της γλυκόζης και είναι

ένα αλιφατικό συστατικό που ανιχνεύεται κατά τη θερμική αλληλεπίδραση της γλυκόζης με την κυστεΐνη. Οργανοληπτικά θυμίζει τη λιπαρή αίσθηση του βουτύρου (Zhang and Ho, 1991).

2,3-πεντανοδιόνη (C₅H₈O₂)



Είναι μία αλιφατική δικετόνη που υπάρχει στον καβουρδισμένο καφέ σε συγκέντρωση από 4-20 ppm και ποσοστό 3,6 % των πτητικών συστατικών του, ενώ δεν έχει ανιχνευτεί στον πράσινο καφέ. Είναι ένα αλιφατικό συστατικό που ανιχνεύεται κατά τη θερμική αλληλεπίδραση της γλυκόζης με την κυστεΐνη. Οργανοληπτικά προσδίδει μία πικάντικη αίσθηση και γεύση βουτύρου (Flament, 2001).

2.4.4. Θειούχες ενώσεις

Οι θειούχες ενώσεις διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του αρώματος (flavour) του καβουρδισμένου καφέ. Πιθανόν να σχηματίζονται από τις μεταβολικές διαδικασίες του φυτού ή κατά τη διαδικασία του καβουρδίσματος. Σε ποικιλίες Arabica η συγκέντρωση των ενώσεων αυτών είναι υψηλότερη από ότι σε ποικιλίες Robusta (Merritt et al., 1963).

Μεθανοθειόλη (methanethiol ή methyl mercaptan): $\text{H}_3\text{C-SH}$

Η μεθανοθειόλη υπάρχει στον καβουρδισμένο καφέ σε συγκεντρώσεις από 1,5-4,3 ppm και στον πράσινο καφέ σε συγκεντρώσεις από 0,1-0,3 ppm. Η συγκεκριμένη ουσία προσδίδει μία έντονη νότα στον καβουρδισμένο καφέ και είναι υπεύθυνη για τη φρεσκάδα του (Merritt et al., 1970).

Διμέθυλο-σουλφίδιο: $\text{HS-H}_2\text{C-SH}$

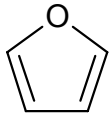
Είναι το προϊόν της οξειδωσης της μεθανοθειόλης. Στον καβουρδισμένο καφέ βρίσκεται σε συγκεντρώσεις από 0,1-3,5 ppm και στον πράσινο καφέ σε συγκεντρώσεις από 0,5-3,5 ppm (Flament, 2001).

2.4.5 Φουρανικά παράγωγα

Τα φουράνια είναι κυκλικοί αιθέρες προϊόντα συμπύκνωσης υδατανθράκων που συμμετέχουν στις αντιδράσεις αμαύρωσης. Ο πράσινος καφές περιέχει μεγάλες ποσότητες σακχαρόζης και άλλων σακχάρων κι αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία φουρανικών παραγώγων κατά το καβούρδισμα. Στην ποικιλία Arabica τα φουράνια βρίσκονται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα από ότι στον καφέ ποικιλίας Robusta, κάτι που οφείλεται στην μεγάλη περιεκτικότητα σακχαρόζης στην ποικιλία Arabica. Τα φουρανικά παράγωγα παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στο αρωματικό προφίλ του καφέ. Σχηματίζονται, εκτός από την αντίδραση Maillard, μέσω θερμικής οξειδωσης των λιπιδίων, από την αποικοδόμηση της θια-

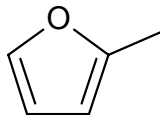
μίνης και από τη διάσπαση των νουκλεοτιδίων (Silwar and Lullmann, 1993).

Φουράνιο



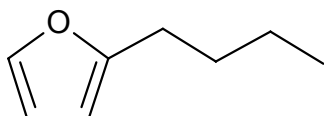
Υπάρχει τόσο στον πράσινο όσο και στον καβουρδισμένο καφέ και σχηματίζεται από θέρμανση της γλυκόζης. Διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό του τυπικού αρώματος του καφέ και αντιπροσωπεύει το 2,3 % αυτού. Οργανοληπτικά προσδίδει μία πικάντικη αίσθηση και γεύση παρόμοια με την κανέλα (Merritt et al., 1970).

2-μεθυλο-φουράνιο



Ανιχνεύεται τόσο στον ακαβουρδιστο όσο και στον καβουρδισμένο καφέ και η συγκέντρωσή της αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός καβουρδίσματος. Μαζί με την ουσία φουράνιο αποτελούν τα κύρια συστατικά που ευθύνονται για το τυπικό άρωμα του καφέ και κατέχει ποσοστό 4 % των πτητικών συστατικών του καφέ. Σχηματίζεται από τη θερμική αποικοδόμηση της γλυκόζης (Merritt et al., 1970).

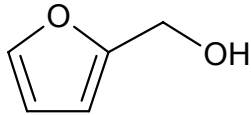
2-αμυλ-φουράνιο (2-pentylfuran)



Υπάρχει στον πράσινο καφέ καθώς και στον καβουρδισμένο σε συγκέντρωση από 0,05-0,1 ppm και αντιπροσωπεύει το 0,03 % των πτητικών

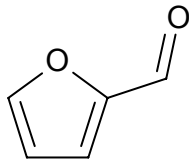
συστατικών του καφέ. Στον καφέ ίσως παράγεται από το λινελαϊκό οξύ. Η αίσθηση που λαμβάνεται οργανοληπτικά είναι γαιώδης και κάποιες φορές λιπαρή (Flament, 2001).

Φουρφουρλική αλκοόλη (2-furan methanol, furfuryl alcohol)



Η αλκοόλη αυτή υπάρχει στους πράσινους κόκκους του καφέ σε κάποια συγκέντρωση, η οποία αυξάνεται μετά το καβούρδισμα. Η αύξησή της σχετίζεται με την αύξηση του χρόνου και της θερμοκρασίας του καβουρδίσματος. Στην ποικιλία Arabica βρίσκεται σε συγκέντρωση 300 ppm και στην ποικιλία Robusta σε 520 ppm. Η δημιουργία της οφείλεται στην αντίδραση της κυστεΐνης και της μεθιονίνης με την 2-φουραλδεΐδη μέσω θέρμανσης, όπου ένα ποσοστό της αλδεΐδης μετά από αναγωγή δίνει την αλκοόλη. Παρουσιάζει μία ελαφριά σχεδόν καραμελοειδή οσμή. Επίσης συνδέεται με το δυσάρεστο πικάντικο και πικρό χαρακτήρα των έντονα καβουρδισμένων κόκκων καφέ (Smith, 1963).

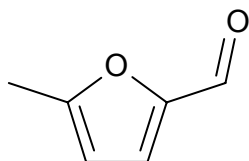
Φουρφουράλη (2-furaldehyde, furfural, 2-furancarboxaldehyde)



Η φουρφουράλη βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση στον ακαβούρδιστο καφέ, περίπου 85 ppm. Κατά τη διαδικασία του καβουρδίσματος η συγκέντρωσή της μειώνεται στα 60 ppm. Η συγκέντρωσή της εξαρτάται και από την ωρίμανση των κόκκων του καφέ, καθώς όσο περισσότερο ωριμάζουν οι κόκκοι τόσο αυξάνεται και το ποσοστό της φουρφουράλης που σχημα-

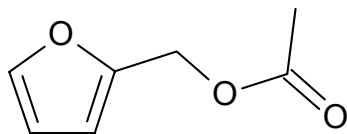
τίζεται. Η φουρφουράλη αποτελεί προϊόν οξείδωσης της φουρφουριλικής αλκοόλης και της θερμικής αποικοδόμησης της γλυκόζης. Επίσης σχηματίζεται και από την διάσπαση της πεντοζάνης. Η οσμή της χαρακτηρίζεται ως πικάντικη αλλά γλυκιά σαν αυτή του ψωμιού. Άλλοι χαρακτηρισμοί είναι καραμελοειδής οσμή, σαν αυτή της κανέλας και του αμυγδάλου (Flament, 2001).

5-μέθυλο-φουρφουράλη(5-methyl-2-furaldehyde)



Έχει ανιχνευτεί στα πτητικά συστατικά του πράσινου καφέ. Κατά το καβούρδισμα η συγκέντρωση της αυξάνεται κατά τα πρώτα πέντε λεπτά (μέχρι τους 230°C) και στη συνέχεια μειώνεται απότομα. Η συγκέντρωσή της στον καβουρδισμένο καφέ κυμαίνεται από 40-70 ppm, αλλά μειώνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος καβουρδίσματος. Σχηματίζεται κατά τη θερμική αποικοδόμηση της γλυκόζης. Οργανοληπτικά η οσμή της μπορεί να περιγραφεί γλυκιά και ταυτόχρονα καυτερή, ζεστή και ελαφρώς καραμελώδης.

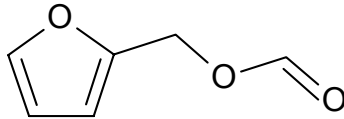
Furfuryl acetate (2-furanmethanol acetate)



Είναι ένας εστέρας της φουρφουριλικής αλκοόλης που υπάρχει στους πράσινους κόκκους του καφέ και στους καβουρδισμένους. Η συγκέντρωσή του στον καβουρδισμένο καφέ κυμαίνεται από 3,50-5,5 ppm ανάλογα την ποικιλία. Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που προσδίδει στον ρόφημα

του καφέ είναι μία ελαφριά, αιθέρια-λουλουδένια οσμή ταυτόχρονα με έναν αόριστο και ελαφρύ πικάντικο χαρακτήρα.

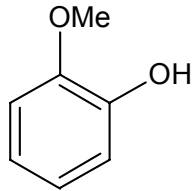
Furfuryl formate (2-furanmethanol formate)



Είναι ένας εστέρας της φουρφουρυλικής αλκοόλης που ανιχνεύεται μόνο στον καβουρδισμένο καφέ σε συγκεντρώσεις 0,10-0,15 ppm αντιπροσωπεύοντας το 0,06 % των πτητικών του (Flament, 2001).

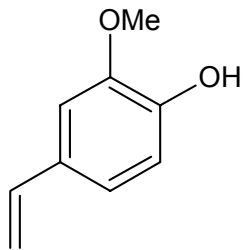
2.4.6 Φαινόλες

Οι φαινόλες είναι ουσίες με χαμηλή πτητικότητα που συμβάλλουν σημαντικά στην ποιότητα του αρώματος του καφέ και σχηματίζονται από τη διάσπαση των χλωρογενικών οξέων. Σε γενικές γραμμές προσδίδουν στον καφέ αρνητικές οργανοληπτικές ιδιότητες, διότι δίνουν την αίσθηση του καπνιστού και του πικάντικου. Ωστόσο σε χαμηλές συγκεντρώσεις, κάποιες από τις φαινόλες προσδίδουν στον καφέ μία γλυκύτητα, θυμίζοντας μία αίσθηση λουλουδάτη. Η συγκέντρωση των φαινολών αυξάνεται αναλογικά με το βαθμό του καβουρδίσματος και είναι μεγαλύτερη στην ποικιλία Robusta από ότι στην ποικιλία Arabica (Flament, 2001).

Γουαϊακόλη (2-methoxyphenol)

Έχει ανιχνευτεί στον πράσινο καφέ σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Κατά το καβούρδισμα η συγκέντρωσή της στους κόκκους του καφέ αυξάνεται και λαμβάνει τιμές από 2,9-42,2 ppm σε ποικιλίες Arabica και 8,4-28,2 ppm σε ποικιλίες Robusta.

Η συγκέντρωση της γουαϊακόλης μειώνεται κατά την αποθήκευση του καφέ (Simmelroch et al., 1995).

p-βίνυλο-γουαϊακόλη (2-methoxy-4-vinylphenol)

Σχηματίζεται κατά τη θερμική αποικοδόμηση του φερουλικού οξέος. Η συγκέντρωσή της στον καβουρδισμένο καφέ είναι 9,5 ppm για ποικιλίες Arabica και 19,5 ppm για ποικιλίες Robusta, ενώ αυξάνεται κατά την αποθήκευση του καφέ, φθάνοντας τη μέγιστη τιμή της μετά από 4-5 εβδομάδες αποθήκευσης σε συνθήκες περιβάλλοντος και συσκευασίες διαπερατές από τον αέρα (Flament, 2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Αποθήκευση και συσκευασία ελληνικού καφέ

3.1 Φυσικές και χημικές αλλαγές του καβουρδισμένου καφέ κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης

Στον καβουρδισμένο καφέ χάρη στις μεγάλες θερμοκρασίες κατά τη διαδικασία του καβουρδίσματος και στη χαμηλή ενεργότητα νερού (a_w), δε συμβαίνουν ενζυμικές και μικροβιακές αλλοιώσεις.

Ωστόσο κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, ο καφές υφίσταται σημαντικές φυσικές και χημικές αλλαγές οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά την ποιότητα και την αποδεκτότητα του ροφήματος. Αυτές οι αλλαγές είναι υπεύθυνες για το «μπαγιατέμα» του καβουρδισμένου καφέ και πιστεύεται ότι σχετίζονται με την διαδικασία ωρίμανσης. Ωστόσο τα όρια μεταξύ του «μπαγιατέματος» και της ωρίμανσης δεν είναι ξεκάθαρα. Η ωρίμανση αποτελεί ένα σύντομο χρονικό διάστημα ακριβώς μετά το καβούρδισμα, κατά το οποίο ο καφές αφήνεται να «ηρεμήσει» κάτω από κατάλληλες συνθήκες ώστε να βελτιωθούν οι οργανοληπτικές του ιδιότητες.

Παρόλο που πολλές από τις φυσικές και χημικές αλλαγές που συμβαίνουν στον καβουρδισμένο καφέ κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης θεωρούνται αναπόφευκτες, ο βαθμός στον οποίο συμβαίνουν εξαρτάται κυρίως από διάφορες μεταβλητές που σχετίζονται με το περιβάλλον και την επεξεργασία, όπως η διαθεσιμότητα οξυγόνου και υγρασίας καθώς και οι συνθήκες συσκευασίας. Η εφαρμογή των κατάλληλων συνθηκών άλεσης και αποθήκευσης μπορούν να επιβραδύνουν τις αντιδράσεις «μπαγιατέματος». Ωστόσο οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να επιταχυνθούν ξανά αφότου ο καταναλωτής ανοίξει τη συσκευασία. Οι βασικοί παράγοντες που καθορίζουν τη διατηρησιμότητα του προϊόντος μετά το ά-

νοιγμα της συσκευασίας και την αποθήκευσή του από τον καταναλωτή είναι η διαθεσιμότητα του οξυγόνου, η σχετική υγρασία και η θερμοκρασία (Full et al., 2001).

Στον πίνακα φαίνονται οι σημαντικότερες φυσικές και χημικές αλλαγές που συμβαίνουν στον καβουρδισμένο καφέ κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης.

Πίνακας 3.1: Φυσικές και χημικές αλλαγές που συμβαίνουν στον καβουρδισμένο καφέ κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης.

Διαλυτοποίηση πτητικών συστατικών	Απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα
Προσρόφηση πτητικών συστατικών	Οξειδώσεις
Απελευθέρωση πτητικών συστατικών	Μετανάστευση ελαίου (Oil migration)

Η διαλυτοποίηση και η προσρόφηση των πτητικών συστατικών αντιπροσωπεύουν τους κύριους μηχανισμούς μέσω των οποίων τα συστατικά του αρώματος διατηρούνται στη δομή του κόκκου. Στην πραγματικότητα πτητικά συστατικά, όπως και διοξείδιο του άνθρακα μπορούν να βρισκονται παγιδευμένα στους πόρους ή διαλυμένα στα έλαια του καφέ και την υγρασία (Labuza et al., 2001). Αυτή είναι μια αναγκαία προϋπόθεση για τη διασφάλιση της υψηλής ποιότητας του καφέ. Ωστόσο τα πτητικά συστατικά απελευθερώνονται εύκολα στην αέρια φάση εξαιτίας των μηχανισμών διάχυσης. Το παραπάνω γεγονός μαζί με τις αντιδράσεις οξείδωσης, θεωρούνται οι βασικές αιτίες του «μπαγιατέματος» του καφέ. Το διοξείδιο του άνθρακα που είναι το πιο σημαντικό μη αρωματικό πτητικό συστατικό του φρεσκο-καβουρδισμένου καφέ, αποτελεί ένα επιπλέον

πρόβλημα κατά την αποθήκευση δεδομένου ότι η σταδιακή απελευθέρωση του προκαλεί διόγκωση της συσκευασίας (Sivetz and Desrosier, 1972). Για αυτό το λόγο, έχουν αναπτυχθεί συγκεκριμένες διαδικασίες, όπως η αφαίρεση αερίου, σε συνδυασμό με την υιοθέτηση των κατάλληλων μεθόδων συσκευασίας, ώστε να επιτρέπεται στο διοξείδιο του άνθρακα να απελευθερωθεί μειώνοντας έτσι την απώλεια αρώματος.

Εφόσον ο καβουρδισμένος καφές είναι ένα αφυδατωμένο προϊόν, οι κύριοι παράγοντες που ελέγχουν τη σταθερότητά του κατά την αποθήκευση είναι η συγκέντρωση του οξυγόνου, η ενεργότητα νερού (a_w) – ειδικά αν το καβούρδισμα έχει τελειώσει με την προσθήκη νερού – και η θερμοκρασία. Παραγωγικές διαδικασίες όπως η άλεση, η απαεριοποίηση (degassing) και η συσκευασία μπορούν να επιταχύνουν την υποβάθμιση της ποιότητας εξαιτίας της αύξησης της ελεύθερης επιφάνειας, καθώς και της διαθεσιμότητας οξυγόνου και υγρασίας. Επιπρόσθετα, εφόσον η πίεση στους πόρους των κόκκων είναι μεγαλύτερη από την ατμοσφαιρική πίεση, η εξωτερική πίεση που εφαρμόζεται στους κόκκους του καφέ αποτελεί μια επιπλέον μεταβλητή που πρέπει να ληφθεί υπόψη για την ενίσχυση της σταθερότητας του καφέ κατά την αποθήκευση. Συγκεκριμένα, καθώς η εξωτερική πίεση είναι υψηλότερη από την μερική πίεση των πτητικών συστατικών των κόκκων, ο ρυθμός απαεριοποίησης μειώνεται επιτρέποντας σε μια μεγαλύτερη ποσότητα πτητικών συστατικών να διαλύονται στο λιπιδικό κλάσμα ή να προσροφώνται στις ενεργές περιοχές (Labuza et al., 2001).

3.1.1 Ο ρόλος των προϊόντων της αντίδρασης Maillard στη σταθερότητα του καβουρδισμένου καφέ

Πολλά από τα χαμηλού μοριακού βάρους προϊόντα της αντίδρασης Maillard (MRPs) ευθύνονται για τη δημιουργία της χαρακτηριστικής γεύσης του καφέ. Είναι γνωστό πως το χαρακτηριστικό άρωμα του καβουρδισμένου καφέ είναι αποτέλεσμα αρκετών εκατοντάδων συστατικών τα οποία καλύπτουν πολλές διαφορετικές χημικές κατηγορίες. Η ανάπτυξη της χαρακτηριστικής «μπαγιάτικης» γεύσης του πολυκαιρισμένου καφέ είναι το άθροισμα δύο διαφορετικών δράσεων: της απώλειας των πτητικών συστατικών που είναι υπεύθυνα για το άρωμα του καφέ από τη μία, και του σχηματισμού ενώσεων που είναι υπεύθυνες για το off-flavor άρωμα του καφέ και προέρχονται κυρίως από αντιδράσεις οξειδωσης από την άλλη. Έχει παρατηρηθεί πως η μεθανοθειόλη, οι αλδεΐδες Strecker και τα α-δικαρθονύλια είναι τα πιο σημαντικά χαμηλού σημείου βρασμού συστατικά, υπεύθυνα για τη φρεσκάδα του αρώματος του καφέ (Steinhardt and Holscher, 1991). Αυτά τα μόρια, πέρα από την υψηλή τους πτητικότητα είναι ιδιαίτερα επιδεκτικά στην οξείδωση. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι το άρωμα μπορεί επίσης να επηρεαστεί από την ικανότητα των μελανοϊδίνων να δεσμεύουν συγκεκριμένα πτητικά μόρια, όπως παρατηρήθηκε σε κάποιες ενώσεις θειόλης (Hofmann et al., 2001).

Η σημαντική επίδραση των MRPs στο χρόνο ζωής του καβουρδισμένου καφέ οφείλεται στην ικανότητα αυτών των συστατικών να δρουν τόσο ως προ-οξειδωτικά όσο και ως αντιοξειδωτικά. Αυτές οι αντιφατικές λειτουργίες μπορούν να εξηγηθούν από τις σύνθετες και διαφορετικές χημικές δομές των MRPs. Σε γενικές γραμμές, ενώ οι μελανοϊδίνες γενικά θεωρούνται ισχυρά αντιοξειδωτικές ενώσεις, άλλες ουσίες σαν αυτές που σχηματίζονται στα πρώιμα και ενδιάμεσα στάδια της αντίδρασης

Maillard, ίσως αποκτούν προ-οξειδωτική δραστηριότητα (Manzocco et al., 2002). Κατά την αποθήκευση, μπορούν να λάβουν χώρα αντιδράσεις και να οδηγήσουν στο σχηματισμό αδρανών παραγώγων καθώς και στη δημιουργία δραστικών ειδών χημικά διαφορετικών από αυτές που αρχικά δημιουργήθηκαν.

Μεταξύ των μελανοϊδών, πρόσφατα ευρήματα υποδεικνύουν πως το κλάσμα των μελανοϊδών χαμηλού μοριακού βάρους (MW <1000-3000 Da) εμφανίζει υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση από τις μελανοϊδίνες υψηλού μοριακού βάρους (MW μέχρι 150000) (Hofmann, 2000). Αυτές οι ενώσεις φαίνεται πως δρουν τόσο ως πρωτογενή όσο και ως δευτερογενή αντιοξειδωτικά. Η αντιοξειδωτική δράση του καβουρδισμένου καφέ μπορεί να ποικίλει ανάλογα με το βαθμό του καβουρδίσματος.

Η παρουσία τέτοιων αντιδρώντων συστατικών στον καβουρδισμένο καφέ μπορεί να εξηγήσει τη μεγάλη ποικιλία των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που εξελίσσονται στον καφέ κατά την αποθήκευσή του (Nicolini et al, 2001). Η οξείδωση αυτών των ενώσεων έχει διπλό συσχετισμό με το χρόνο ζωής του καβουρδισμένου καφέ: είναι η κύρια αιτία υποβάθμισης των αρωματικών ενώσεων, αλλά από την άλλη αποτελούν έναν αποτελεσματικό αναστολέα της οξείδωσης του λιπιδικού κλάσματος. Στην πραγματικότητα, παρά τις χαμηλές τιμές της ενεργότητας νερού, τα λιπίδια που περιέχονται στον καφέ παρουσιάζουν μια εντυπωσιακή σταθερότητα έναντι στην οξείδωση χάρη στην ύπαρξη λιποδιαλυτών MR αντιοξειδωτικών (Whitfield, 1992). Η αντιοξειδωτική αποτελεσματικότητα των μελανοϊδινών έχει βρεθεί πως συνδέεται άμεσα με την ένταση της θερμικής επεξεργασίας που χρησιμοποιείται για να επιτρέψει το σχηματισμό τους. Όσο υψηλότερη η ένταση της θερμότητας, τόσο υψηλότερη είναι η εγγενής αντιοξειδωτική τους δράση (Anese et al., 2000). Στον έντονα καβουρδισμένο καφέ, η σταθερότητα του λιπιδικού κλάσματος παρατηρήθηκε πως κυμαίνεται από 4 έως 10 μήνες σε θερμοκρασία αποθήκευσης

25 °C, ανάλογα και με τη συγκέντρωση οξυγόνου και τις συνθήκες συσκευασίας (Nicoli et al., 1993).

Η ικανότητα των προϊόντων της αντίδρασης Maillard να δρουν ως αντιοξειδωτικά, μπορεί εν μέρει να εξηγήσει την παρεμποδιστική τους δράση ενάντια στην ανάπτυξη κάποιων μικροοργανισμών οι οποίοι ευθύνονται για τροφική δηλητηρίαση. Ωστόσο η αντιμικροβιακή δράση των προϊόντων της αντίδρασης Maillard φαίνεται να εξαρτάται από τη συγκέντρωση των μικροοργανισμών και των βακτηριδίων που εξετάζονται. Αυτό δείχνει ότι διαφορετικοί μηχανισμοί πέραν της διαδικασίας αποσύνθεσης είναι πιθανόν να συμβαίνουν εφόσον ο αραιωμένος καφές παρουσιάζει μικρότερη αντιβακτηριακή δράση σε σχέση με τον συμπυκνωμένο. Επιπρόσθετα η αντιμικροβιακή δράση εξαρτάται σημαντικά από το είδος το οποίο εξετάζεται (Einarson, 1987).

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον για τα προϊόντα αντιδράσεων Maillard, δικαιολογείται από το γεγονός ότι λόγω της αντιοξειδωτικής τους δράσης, ενδέχεται να παρέχουν πλήθος θετικών δράσεων στην υγεία του ανθρώπινου οργανισμού (O'Brian and Morissey, 1989). Έτσι, η διατήρηση των αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων του καβουρδισμένου καφέ κατά την αποθήκευση μπορεί να έχει σημαντική αξία στην παραγωγή προϊόντων καφέ με σημαντικές λειτουργικές ιδιότητες. Δυστυχώς μέχρι τώρα δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία για την επίδραση των περιβαλλοντικών συνθηκών και των συνθηκών επεξεργασίας στην εξέλιξη της αντιοξειδωτικής δράσης του καβουρδισμένου καφέ κατά την αποθήκευση.

3.1.2 Κινητική «Μπαγιατέματος» (staling kinetics)

Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης του καβουρδισμένου και αλεσμένου καφέ πραγματοποιούνται διάφορες φυσικές και χημικές αλλαγές που είναι υπεύθυνες για την απώλεια της φρεσκάδας και κατ' επέκταση για την υποβάθμιση της ποιότητάς του. Η απώλεια της ποιότητας και της φρεσκάδας του καφέ κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, ονομάζεται «μπαγιατέμα» (staling) και εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία αποθήκευσης, την υγρασία και το οξυγόνο (Mayer and Grosch, 2001). Το μπαγιατέμα του καβουρδισμένου καφέ κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης αποδίδεται τόσο στην απώλεια των πτητικών συστατικών του, όσο και στις αντιδράσεις οξείδωσης των λιπιδίων του.

3.1.2.1 Απαεριοποίηση (Degassing)

Το διοξείδιο του άνθρακα που σχηματίζεται κατά τη διάρκεια του καβουρδίσματος, παγιδεύεται στη μοριακή δομή του κόκκου και απελευθερώνεται σε μία περίοδο εβδομάδων μετά το καβούρδισμα, έχοντας ως αποτέλεσμα απώλεια βάρους 1,5-1,7 %. Το ποσοστό του αερίου που απελευθερώνεται, εκτιμάται ότι ανέρχεται στα 6-10 λίτρα ανά κιλό κόκκων καφέ και εξαρτάται από τη θερμοκρασία καβουρδίσματος (Clarke, 1987b).

Ο ρυθμός απαεριοποίησης είναι αντιστρόφως ανάλογος του χρόνου που έπεται του καβουρδίσματος. Η μαζική απελευθέρωση αερίου που λαμβάνει χώρα στις πρώτες ώρες αμέσως μετά το καβούρδισμα, μειώνεται σταδιακά και χρειάζονται μήνες για να απελευθερωθεί όλη η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα από τους κόκκους. Η διαδικασία είναι αργή γιατί μεγάλη ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα είναι δεσμευμένη στη δομή του κόκκου. Από φυσικο-χημική άποψη, το διοξείδιο του άνθρακα στον κόκκο του καφέ, μπορεί να είναι διαλυτοποιημένο εν μέρει στη λιπιδική φάση και εν μέρει στο νερό (υγρασία). Μία ποσότητα μπορεί να

προσροφηθεί στους πόρους εξαιτίας των αλλαγών της δομής του κόκκου κατά τη διαδικασία του καβουρδίσματος. Το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα που προσροφάται στο λιπιδικό και υδατικό κλάσμα υπολογίζεται σε $1,5 \times 10^{-5}$ mg ανά γραμμάριο φρέσκου καβουρδισμένου καφέ στη λιπιδική φάση και $2,13 \times 10^{-5}$ mg CO₂ ανά γραμμάριο φρέσκου καβουρδισμένου και αλεσμένου καφέ σε νερό (Labuza et al., 2001).

Το διοξείδιο του άνθρακα που απελευθερώνεται από τον αλεσμένο καφέ, ελέγχεται από δύο διαφορετικούς μηχανισμούς διάχυσης: στην αρχή η διάχυση ρυθμίζεται από διαβαθμίσεις πίεσης μεταξύ του εξωτερικού και του εσωτερικού των σωματιδίων του καφέ και στη συνέχεια από τη μοριακή διάχυση (Labuza et al., 2001). Ο χρόνος στον οποίο συμβαίνει η αλλαγή στο μηχανισμό σε συνθήκες STP είναι περίπου 120 λεπτά. Υπάρχουν λίγα διαθέσιμα δεδομένα σχετικά με την κινητική του διαχωρισμού των πτητικών ουσιών από τον καβουρδισμένο καφέ που δείχνουν ότι τα ποσοστά της απελευθέρωσης των πτητικών ουσιών και του διοξειδίου του άνθρακα είναι ίδια. Το ποσοστό των πτητικών στον υπερκείμενο χώρο του προϊόντος σε ισορροπία με το στερεό μετά από αποθήκευση τριών ημερών ήταν 50 %, 35 % και 18 % στους 4, 24 και 40° C αντίστοιχα. Όσον αφορά την πορεία του διοξειδίου του άνθρακα, το ποσοστό που παρέμεινε στον υπερκείμενο χώρο του προϊόντος μετά τον ίδιο χρόνο αποθήκευσης και τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας ήταν 63 %, 37 % και 18 % (Nicolini et al., 1993). Ο ρυθμός απελευθέρωσης πτητικών συστατικών και αερίου από τον καφέ είναι άρρηκτα συνδεδεμένος με τη θερμοκρασία.

3.1.2.2 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της απελευθέρωσης των πτητικών ουσιών και του διοξειδίου του άνθρακα από τον καβουρδισμένο καφέ μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Arrhenius. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και ο ρυθμός απελευθέρωσης πτητικών από τους κόκκους του καβουρδισμένου καφέ. Επιπρόσθετα με τις διακυμάνσεις τις θερμοκρασίας λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ρυθμός υποβάθμισης του καφέ συγκριτικά με την περίπτωση όπου η θερμοκρασία παραμένει σταθερή (Labuza et al., 2001). Πιο συγκεκριμένα, μια μείωση 10 °C της θερμοκρασίας μπορεί να διπλασιάσει το χρόνο ζωής του προϊόντος και αντίστροφα. Όσον αφορά στην αποθήκευση του πράσινου καφέ, η θερμοκρασία του χώρου θα πρέπει να διατηρείται σταθερή και να μην υπερβαίνει τους 26 °C ή ακόμα και τους 20 °C (Clarke, 2003).

Εκτός από τη θερμοκρασία, παράγοντες όπως η ενεργότητα του νερού και η διαθεσιμότητα του οξυγόνου ευθύνονται για αντιδράσεις «μπαγιατέματος» του καφέ κατά την αποθήκευση.

3.1.2.3 Επίδραση υγρασίας

Η περιεχόμενη υγρασία και η ενεργότητα του νερού στα τρόφιμα είναι οι αμέσως πιο σημαντικοί περιβαλλοντικοί παράγοντες μετά τη θερμοκρασία που επιδρούν στο ρυθμό των αντιδράσεων που καθορίζουν την ποιοτική υποβάθμιση του τροφίμου. Η ενεργότητα του νερού (a_w) είναι ένα μέτρο της διαθεσιμότητας του νερού στα διάφορα τρόφιμα. Δηλαδή περιγράφει το πόσο ισχυρά συγκρατείται μέσα στο τρόφιμο και σε ποιο ποσοστό είναι διαθέσιμο να συμπεριφερθεί ως διαλύτης ή να λάβει μέρος σε χημικές δράσεις (Ταούκης και Ωραιοπούλου, 2006). Η ενεργότητα νερού

(a_w) σε ένα τρόφιμο σε ισορροπία με το περιβάλλον του ορίζεται ως ο λόγος της μερικής πίεσης ατμών του περιβάλλοντος σε ισορροπία με το τρόφιμο (P) προς την τάση ατμών του καθαρού νερού (πίεση κορεσμού) (P_o):

$$a_w = \frac{P}{P_o} = \frac{RH}{100}$$

όπου RH σχετική υγρασία του χώρου σε ισορροπία με το τρόφιμο. Η ύπαρξη νερού στον καβουρδισμένο καφέ μπορεί να έχει διάφορες προελεύσεις: παρά την αφυδάτωση που υφίστανται οι κόκκοι του καφέ κατά το καβούρδισμα, καινούρια μόρια νερού σχηματίζονται σαν επακόλουθο της αντίδρασης Maillard. Επιπρόσθετα, νερό μπορεί να προστεθεί απευθείας μετά το καβούρδισμα, για την πτώση της θερμοκρασίας των κόκκων (μια τεχνική που χρησιμοποιείται, εκτός από τη χρήση ρεύματος αέρα). Επίσης κατά την αποθήκευση ο καβουρδισμένος καφές μπορεί να απορροφήσει υγρασία από το περιβάλλον, αυξάνοντας έτσι και την ενεργότητα νερού. Συγκριτικά με τους κόκκους καφέ, ο αλεσμένος καφές εξαιτίας της μεγαλύτερης επιφάνειας επαφής του, παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα να δεσμεύει τα μόρια του νερού (Labuza et al., 2001).

Όσον αφορά τον πράσινο καφέ, η περιεχόμενη υγρασία δε πρέπει να ξεπερνά το 11% w/w, γιατί υπάρχει κίνδυνος ανάπτυξης μούχλας, προκαλώντας έτσι την υποβάθμιση του προϊόντος και την πιθανότητα ύπαρξης τοξινών (mold toxin) (Clarke, 2003).

3.1.2.4 Απορρόφηση οξυγόνου

Όπως έχει αναφερθεί ήδη, οι αντιδράσεις οξείδωσης αποτελούν μία επιπλέον αιτία υποβάθμισης της ποιότητας του καβουρδισμένου καφέ κατά την αποθήκευση. Ο καβουρδισμένος καφές περιέχει 10-15 % λιπίδια, το 75% των οποίων είναι τριγλυκερίδια. Η οξείδωση των λιπιδίων του καφέ ακολουθεί δύο στάδια: πρώτα οξειδώνονται σε υδρο-υπεροξειδία και στη συνέχεια σε πτητικά συστατικά, αλλά σε μικρότερη έκταση (Huynh-Ba et al., 2001).

Γενικά ο ρυθμός όλων των αντιδράσεων οξείδωσης που λαμβάνουν χώρα στον καφέ, αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης, της θερμοκρασίας και της ενεργότητας του νερού. Μια μελέτη της επίδρασης των τριών αυτών μεταβλητών στο συνολικό ρυθμό οξείδωσης αλεσμένου και καβουρδισμένου καφέ έχει δημοσιευτεί από τους Cardelli και Labuza (2001).

3.1.3 Άλλες Φυσικο-Χημικές Μεταβολές

3.1.3.1 Πτητικά συστατικά

Το αρωματικό προφίλ του καφέ που δημιουργείται κατά το καβούρδισμα, αποτελείται από πολλές εκατοντάδες ενώσεις, καλύπτοντας διαφορετικές χημικές κατηγορίες. Μερικές από αυτές είναι σταθερές και δεν υφίστανται άλλες μεταβολές κατά την αποθήκευση, πέραν της απώλειάς τους εξαιτίας της εξάτμισης. Προφανώς τέτοιες ενώσεις δε συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στην ποιότητα του αρώματος του καφέ. Συστατικά με μεγάλη επίδραση στο άρωμα του καφέ είναι κυρίως ασταθείς ενώσεις, ιδιαίτερα επιρρεπείς στην οξείδωση. Κάποιες όπως οι αλδεΐδες και οι κετόνες εμφανίζονται σε ενδιάμεσα στάδια της οξείδωσης, ενώ ενώσεις όπως αλκοόλες, φαινόλες και θειόλες, υπάρχουν σε ανηγμένη μορφή. Έτσι

υπάρχει σημαντική πιθανότητα να συμβούν αλλαγές στο άρωμα του καφέ σαν αποτέλεσμα οξείδωσης, ειδικότερα σε συστατικά όπως οι θειόλες, που έχουν πολύ χαμηλό κατώφλι ανίχνευσης.

Ο μηχανισμός που ευθύνεται για την υποβάθμιση των συστατικών του αρώματος δεν είναι πλήρως διευκρινισμένος. Η απώλεια των πιο πτητικών ενώσεων μπορεί να συμβαίνει φυσικά κατά την εξάτμιση, απευθείας μετά το καβούρδισμα. Επίσης πραγματοποιούνται διαμοριακές αντιδράσεις, όπως για παράδειγμα α -δικαρθρονύλια και αλδεΐδες μπορούν να ενώνονται με συστατικά που περιέχουν ελεύθερες αμινομάδες. Η αλλαγή στο αρωματικό προφίλ δε μπορεί να εξηγηθεί μόνο από την απώλεια των πτητικών συστατικών, αλλά και από προϊόντα που προκύπτουν από διάφορες αντιδράσεις. Στην περίπτωση των θειολών για παράδειγμα, η συμπύκνωσή τους προς σχηματισμό δισουλφιδικών προϊόντων, έχει σημαντικό γευστικό αντίκτυπο σε σχέση με τον φρέσκο καφέ. Επίσης οι αντιδράσεις οξείδωσης είναι τόσο σημαντικές όπως φαίνεται από τη συσχέτιση υποβάθμισης ποιότητας και της απορρόφησης οξυγόνου, αφού οξείδωση των συστατικών του αρώματος θα οδηγήσει σε σημαντική υποβάθμιση της ποιότητας του αρώματος.

Η οξείδωση που είναι υπεύθυνη για το χαρακτηριστικό «μπαγιάτικο» άρωμα (flavour) στον παλαιωμένο καφέ, είναι αποτέλεσμα δύο δράσεων: της απώλειας των ευχάριστων αρωματικών συστατικών που συνοδεύεται από το σχηματισμό των off-flavors. Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες για τον προσδιορισμό των ενώσεων που είναι υπεύθυνες για τη φρεσκάδα του αρώματος του καφέ. Μία από αυτές που έγινε σε φρεσκο-καβουρδισμένους κόκκους καφέ οδηγήθηκε στο συμπέρασμα ότι συστατικά με χαμηλό σημείο βρασμού όπως η μεθανοθειόλη, οι αλδεΐδες Strecker και τα α -δικαρθρονύλια, είναι οι πιο σημαντικές, με σημαντικότερο δείκτη φρεσκάδας την απώλεια της μεθανοθειόλης (Steinhart and Holscher, 1991). Όλα αυτά τα συστατικά είναι πτητικά, παίρνουν μέρος σε

αντιδράσεις, συνεπώς οξειδώνονται πολύ εύκολα. Η απώλεια των πτητικών και ειδικά αυτών με χαμηλό σημείο βρασμού συμβαίνει κυρίως τις τρεις πρώτες εβδομάδες της αποθήκευσης, λόγω εξάτμισης .

Κατά τη δεκαετία του 1990 πραγματοποιήθηκαν διάφορες έρευνες σε καβουρδισμένο και αλεσμένο καφέ και ταυτοποιήθηκαν 28 ενώσεις που ευθύνονται για το φρέσκο άρωμά του (Grosch, 1999). Μέσα στα συστατικά αυτά είναι η μεθανοθειόλη που έχει χρησιμοποιηθεί αρκετά ως δείκτης φρεσκάδας σε δείγματα καφέ, αποθηκευμένα σε διαφορετικές συνθήκες (Sanz, 2001). Πολλές από τις ενώσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά ως δείκτης αλλαγής της φρεσκάδας του καβουρδισμένου και αλεσμένου καφέ, που έχει εκτεθεί σε αέρα σε διαφορετικές θερμοκρασίες (Cappuccio et al., 2001).

Η απώλεια των πτητικών ουσιών από τον καφέ δε σχετίζεται μόνο με την πτητικότητά τους αλλά και με τον τρόπο που έχουν αυτές παγιδευτεί στα κύτταρα του κόκκου. Στην πραγματικότητα οι μηχανισμοί που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη «συγκράτηση» (retention) του αρώματος είναι δύο. Το κυτταρικό τοίχωμα αποτελείται από πολικούς πολυσακχαρίτες και μελανοϊδίνες που μπορούν να απορροφούν και να συγκρατούν ένα μεγάλο πλήθος πτητικών ουσιών, κυρίως πολικών. Το έλαιο αντίθετα, συγκρατεί λιπόφιλες ουσίες, όπως είναι για παράδειγμα οι αλκυλοπυραζίνες. Τα πτητικά συστατικά που είναι «παγιδευμένα» στα μόρια του κόκκου, πρέπει πρώτα να περάσουν από το κυτταρικό τοίχωμα προκειμένου να εξατμιστούν. Στον αλεσμένο καφέ αυτό μπορεί να συμβεί ευκολότερα λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων και έτσι η απώλεια του αρώματος συμβαίνει σε μεγαλύτερο βαθμό και ρυθμό από ότι στους κόκκους του καφέ. Αν ο καβουρδισμένος καφές δεν συσκευαστεί αμέσως μετά την άλεσή του, θα αρχίσει να χάνει το άρωμά του αμέσως μετά την επαφή του με τον αέρα. Ωστόσο ακόμα και σε αυτή την περίπτωση, το άρωμα του καφέ μπορεί να υποστεί μεταβολές αν η συσκευα-

σία είναι με κάποιο τρόπο διαπερατή από το οξυγόνο. Το «μπαγιάτεμα» του καφέ έχει σχετιστεί περισσότερο με την υποβάθμιση συγκεκριμένων οσμηρών ουσιών, όπως κάποιων αρωματικών αλδεϋδών, α-δικαρβονυλίων και θειολών (η 2-φουρφοϋλική θειόλη έχει τον κύριο λόγο) και όχι τόσο με τη δημιουργία των off-odorants (Czerny and Schieberle, 2001).

3.1.3.2. Μη πτητικές ενώσεις

Η παραγωγή του διοξειδίου του άνθρακα κατά το καβούρδισμα, σχηματίζει ένα αποτελεσματικό φράγμα που αποκλείει το περισσότερο ατμοσφαιρικό οξυγόνο από τη μοριακή δομή και έτσι καθυστερεί την οξείδωση. Καθώς προχωρά η απαεριοποίηση, η οξείδωση των λιπιδίων δε μπορεί να παρεμποδιστεί από την αντιοξειδωτική δραστηριότητα των προϊόντων της αντίδρασης Maillard που σχηματίστηκαν κατά το καβούρδισμα και μετά το τέλος της απαεριοποίησης, οι κόκκοι είναι ταγγισμένοι (Homma, 2001).

Ο αλεσμένος καφές είναι πολύ πιο ευαίσθητος στην οξείδωση από ότι οι κόκκοι, διότι κατά την άλεση έχει απελευθερωθεί το διοξείδιο του άνθρακα και ταυτόχρονα η επιφάνεια επαφής ελαίου-αέρα έχει αυξηθεί σημαντικά, προωθώντας την απορρόφηση οξυγόνου. Τα λιπίδια, ένα σημαντικό κλάσμα στον καβουρδισμένο καφέ, οξειδώνονται εύκολα κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης (Huynh-ba et al., 2001). Το σημαντικότερο ακόρεστο λιπαρό οξύ στον καφέ είναι το λινελαϊκό οξύ (linoleic acid C_{18:2}) που έχει δύο διπλούς δεσμούς και είναι ιδιαίτερα ευπαθές στην οξείδωση. Σε πειράματα που έχουν διεξαχθεί φαίνεται η σημαντική μείωση του λινελαϊκού οξέος σε ταγγισμένους κόκκους καφέ έναντι της ποσότητας αυτού σε φρέσκους κόκκους, καθώς παρατηρείται επίσης ότι το κύριο

κορεσμένο λιπαρό οξύ, το στεατικό παραμένει αμετάβλητο (Fourny et al., 1982).

Μια σημαντική επίδραση από την οξείδωση στο σχηματισμό των off-flavors είναι ο σχηματισμός των πτητικών αλδεϋδών, όπως είναι η trans-2-εννεανάλη, το κύριο προϊόν της λιπιδικής οξείδωσης, με κατώφλι ανίχνευσης τα 0,08 µg / l νερού (Flament, 2001).

3.1.3.3. Μετανάστευση ελαίου

Η μετανάστευση ελαίου αρχίζει κατά το καβούρδισμα και συνεχίζεται κατά τη διάρκεια της απαεριοποίησης ως αποτέλεσμα της πίεσης που ασκεί το διοξείδιο του άνθρακα σε αυτό μέσα από τους πόρους του κυττάρου. Η αύξηση του ιξώδους του ελαίου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καθυστερεί κάπως τη διαδικασία.

Η μετανάστευση ελαίου στην επιφάνεια του κόκκου, όπου η πιθανότητα οξείδωσης είναι η μέγιστη, είναι ιδιαίτερα σημαντική σε έντονα καβουρδισμένο και αλεσμένο καφέ. Αυτό συμβαίνει διότι το έντονο καβούρδισμα οδηγεί σε γρηγορότερη αφαίρεση αερίου και αύξηση του πορώδους του κυτταρικού τοιχώματος. Ένα επιπλέον πρόβλημα συνδεδεμένο με την έκκριση ελαίου είναι η αύξηση της συνοχής των σωματιδίων και έτσι δημιουργούνται σβώλοι-συσσωμάτωμα, καθιστώντας την παρασκευή ροφήματος δύσκολη. Η συσσωμάτωση των σωματιδίων του καφέ κατά την αποθήκευση, δυσχεραίνεται ακόμα περισσότερο και από την απορρόφηση υγρασίας.

3.1.3.4 Επίδραση του φωτός

Το φως διαδραματίζει καταλυτικό ρόλο σε πολλές χημικές αντιδράσεις. Στην περίπτωση των χαρμανιών Arabica που είναι πλούσια σε ακόρεστα λιπαρά οξέα, το φως καταλύει τα πρώτα στάδια της αντίδρασης αυτό-οξειδώσής τους.

3.2 Συσκευασία

Όλες οι πιθανές αιτίες της υποβάθμισης του καφέ τονίζουν τη μεγάλη σημασία της συσκευασίας του προϊόντος. Πράγματι μπορεί να ειπωθεί ότι εξαιτίας της αστάθειάς του, ο καβουρδισμένος καφές πρέπει είτε να καταναλώνεται απευθείας είτε να συσκευάζεται ώστε να προστατεύεται από το νερό και το οξυγόνο. Τα υλικά και οι τεχνικές συσκευασίας πρέπει να ελέγχονται ώστε να μην θέτουν σε κίνδυνο την τελική ποιότητα του προϊόντος.

Για να πληρούνται οι προϋποθέσεις διασφάλισης της ολικής ποιότητας, η συσκευασία θα πρέπει:

- να δρα ως φράγμα στο νερό και την υγρασία
- να δρα ως φράγμα στο ατμοσφαιρικό οξυγόνο
- να διατηρεί το άρωμα και να απομακρύνει τις ξένες οσμές
- να είναι απρόσβλητη από το φως
- να επιτρέπει τη διαφυγή του διοξειδίου του άνθρακα που εκλύεται κατά την απεεροποίηση
- να είναι χημικά αδρανής
- να είναι υγειονομικά ασφαλής και κατάλληλη για βρώσιμα προϊόντα
- να είναι μακράς διάρκειας
- να είναι ανθεκτική και να αντέχει στις εναλλαγές πίεσης

- να είναι οικονομική
- να είναι πρακτική
- να είναι φιλική προς το περιβάλλον
- να είναι φιλική προς τον καταναλωτή

Η χημική αδράνεια του υλικού συσκευασίας είναι σημαντική και μέταλλα ή άλλες ουσίες που θα μπορούσαν να δράσουν ως καταλύτες οξείδωσης, θα πρέπει να αποφεύγονται. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι τα φθηνά πολυστρωματικά πολυμερή με ενίσχυση αλουμινίου που διασφαλίζουν ένα αποτελεσματικό φραγμό και ο λευκοσίδηρος, ιδιαίτερα χρήσιμος για συσκευασίες ανθεκτικές στην πίεση. Το αλουμίνιο που περιέχεται στα πολυστρωματικά υλικά αποτελεί το μόνο αποτελεσματικό φραγμό. Το εσωτερικό στρώμα είναι μια μεμβράνη συγκολλημένου αδιάβροχου υλικού, το κεντρικό στρώμα είναι μια αεροστεγής αλουμίνια μεμβράνη και το εξωτερικό στρώμα αποτελείται από ένα υλικό το οποίο καθιστά τη δομή πιο άκαμπτη και ανθεκτική απέναντι στη μηχανική ισχύ.

Έχουν κυκλοφορήσει συσκευασίες για τον αλεσμένο και καβουρδισμένο καφέ από άκαμπτο πλαστικό (HD-PE ή PET): βαλβίδες μιας κατεύθυνσης σε αποσπώμενες μεμβράνες ή εφαρμοσμένες απευθείας στη συσκευασία που επιτρέπουν την απαεριοποίηση και αποτρέπουν την παραμόρφωση. Αυτό το είδος δοχείου είναι ελαφρύ, ανθεκτικό στη θραύση, μπορεί να στοιβαχτεί εύκολα και να ανακυκλωθεί. Ωστόσο το υλικό δεν αποτελεί έναν τέλειο φραγμό ως προς τα αέρια (Illy and Viani, 2005).



Σχήμα 3.1: Συσκευασία με εφαρμοσμένη βαλβίδα

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση του καβουρδισμένου καφέ κατατάσσονται ανάλογα με την προστασία που παρέχουν στο προϊόν σε:

- συσκευασία αέρος
- συσκευασία κενού αέρος
- συσκευασία αδρανούς αερίου
- συσκευασία συνδυασμένης χρήσης των παραπάνω τεχνικών

3.3 Διατηρησιμότητα ελληνικού καφέ

Το υπέροχο άρωμα του φρεσκο-καβουρδισμένου και φρεσκο-αλεσμένου καφέ διαρκεί μόνο για ένα σύντομο χρονικό διάστημα. Αμέσως μετά την άλεση, η πολύ φρέσκια, ήπια οσμή καβουρδίσματος χάνεται και εμφανίζεται μια ιδιαίτερα πικάντικη νότα στη γεύση (flavour) του καφέ (Mayer and Grosch, 2001).

Η θερμοκρασία, η συγκέντρωση οξυγόνου και η σχετική υγρασία είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διατηρησιμότητα του καβουρδισμένου και αλεσμένου καφέ. Ως “shelf life” ορίζεται ο χρόνος στον

οποίο η ένταση συγκεκριμένου χαρακτηριστικού φτάσει μία επιλεγείσα τιμή, που ονομάζεται όριο αποδεκτότητας (Meilgaard et al., 1999). Η διατηρησιμότητα του καβουρδισμένου και αλεσμένου καφέ μπορεί να φτάσει έως και τα 1-2 χρόνια, χάρη στη βελτιστοποίηση των συνθηκών παραγωγής και των τεχνολογιών συσκευασίας.

Ωστόσο ο ρυθμός των αντιδράσεων υποβάθμισης του καφέ μπορεί να αυξηθεί αμέσως μετά το άνοιγμα της συσκευασίας από τον καταναλωτή, επηρεάζοντας τη διατηρησιμότητα του προϊόντος. Η διατηρησιμότητα μετά το άνοιγμα της συσκευασίας, ορίζεται ως δευτερογενής χρόνος ζωής (secondary shelf life) και αντιπροσωπεύει το χρόνο, μετά το άνοιγμα της συσκευασίας, μέχρι τον οποίο ένα τρόφιμο διατηρεί τις θρεπτικές και οργανοληπτικές του ιδιότητες. Ο καφές που προορίζεται για οικιακή χρήση δεν καταναλώνεται απευθείας μετά το άνοιγμα της συσκευασίας, αλλά η χρήση του μπορεί να διαρκέσει έως και κάποιες μέρες ή και εβδομάδες. Αυτό έχει ως συνέπεια να αυξάνεται ο ρυθμός των αντιδράσεων υποβάθμισης, καθώς μεταβλήθηκαν οι συνθήκες αποθήκευσης. Η διατηρησιμότητα ενός προϊόντος συνδέεται άμεσα και με την αποδεκτότητα αυτού από τους καταναλωτές. Έτσι για τον καφέ υπάρχουν διάφοροι «**δείκτες ποιότητας αρώματος**» (aroma indices), όπως «**δείκτες φρεσκάδας**» ή «**δείκτες μπαγιατέματος**» (Spadone and Liardon, 1989). Ο λόγος των συγκεκριμένων διαφόρων ουσιών στον υπερκείμενο χώρο της μάζας του καφέ μεταβάλλεται με το χρόνο και τις συνθήκες αποθήκευσης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της ποιότητας του προϊόντος.

Αναλυτικά, η αναλογία του 2-μεθυλο-φουρανίου προς τη 2-βουτανόνη (M/B ratio) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένας καλός δείκτης φρεσκάδας, πριν η οξειδωση των λιπιδίων οδηγήσει σε ταγγισμένα προϊόντα μετά από αρκετές εβδομάδες, όπου και θα παρατηρηθεί μείωση του συγκεκριμένου λόγου (Arackal and Lehmann, 1979). Σε έρευνες που έχουν δημοσιευτεί παρουσιάζεται η σύνδεση των λόγων M/B και μεθανόλης/2-

μεθυλο-φουρανίου με τη φρεσκάδα του καφέ, έχοντας και καλή συσχέτιση με την οργανοληπτική αξιολόγηση (sensory analysis) (Vitzthum and Werkhoff, 1979). Σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε κατά την αποθήκευση καβουρδισμένων κόκκων καφέ σε συσκευασίες διαπερατές από το οξυγόνο, ο λόγος M/B μειώθηκε σημαντικά μετά την πάροδο 10 ημερών. Ωστόσο η μείωσή του είναι μεγαλύτερη στον αλεσμένο καφέ συγκριτικά με τους κόκκους (Kallio et al., 1990). Επίσης η αναλογία μεθανόλης/2-μεθυλο-φουρανίου (M/M ratio) χρησιμοποιείται για το μπαγιάτεμα του καφέ και έχει αντίστροφη γραμμική σχέση με το λόγο M/B, διότι η συγκέντρωση της μεθανόλης αυξάνεται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης του καφέ (Vitzthum and Werkhoff, 1978). Σε πρόσφατη έρευνα παρουσιάζεται και ένας καινούργιος δείκτης ποιότητας, ο λόγος των ουσιών 2-φουρφοφυρλθειόλης/εξανάλη, (FT/HE). Η εξανάλη είναι προϊόν της αυτό-οξειδωσης του λινελαϊκού οξέος και έτσι καθώς αυξάνεται ο χρόνος αποθήκευσης του καφέ αυξάνεται και η συγκέντρωση της. Η συγκέντρωση της 2-φουρφοφυρλ-θειόλης μειώνεται, τόσο μέσω της εξάτμισης, όσο και μέσω της οξειδωσης. Έτσι η τιμή του λόγου ακολουθεί πτωτική πορεία κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης (Kresimir et al., 2008).

Επίσης ένας σημαντικός δείκτης ποιότητας είναι η συγκέντρωση της μεθανοθειόλης. Η μεθανοθειόλη έχει χαμηλό σημείο βρασμού (6°C) και για αυτό το λόγο παρουσιάζεται σημαντική μείωση της συγκέντρωσής της, κατά την αποθήκευση του καφέ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε καβουρδισμένο και αλεσμένο καφέ για θερμοκρασία αποθήκευσης 4°C παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσής της μεθανοθειόλης έως και 80 % στις πρώτες 8 μέρες της αποθήκευσης (Brohan et al., 2009).

Το άθροισμα των συγκεντρώσεων ορισμένων πτητικών συστατικών (2-μεθυλο-προπανάλη, 3-μεθυλο-βουτανάλη, 2,3-βουτενοδιόνη, 2-μεθυλο-φουράνιο) απαρτίζει το δείκτη ποιότητας S-index, ο οποίος μειώ-

νεται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, σηματοδοτώντας την απώλεια της ποιότητας του καφέ (Spadone and Liardon, 1989).

Ωστόσο η φρεσκάδα ή η παλαιώση του καφέ μπορεί να προσδιοριστεί και από τη συγκέντρωση διαφόρων ουσιών μεμονωμένα. Ένα παράδειγμα αποτελεί η εξανάλη, που είναι προϊόν οξείδωσης των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων και η συγκέντρωσή της αυξάνεται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, προσδίδοντας στον καφέ την αίσθηση του ταγγισμένου (Perez-Martinez et al., 2008). Ο σχηματισμός της εξανάλης σηματοδοτεί την αρχή του μπαγιατέματος του καφέ λίγες εβδομάδες μετά την αποθήκευση του προϊόντος σε συσκευασία ανοιχτή στον ατμοσφαιρικό αέρα (Holser and Steinhart, 1992). Επίσης ουσίες όπως οι 2-μεθυλο-προπανάλη, 2-μεθυλο-βουτανάλη και 3-μεθυλο-βουτανάλη, που είναι υπεύθυνες για τη φρεσκάδα του καβουρδισμένου και αλεσμένου καφέ, μειώνονται σε ποσοστό 50 % από την αρχική τους συγκέντρωση, σε διάρκεια αποθήκευσης 74 ημερών, φτάνοντας το κατώτερο όριο αποδεκτότητας, τα 89 mg/kg (Radtke and Piringer, 1981). Οι συγκεντρώσεις των ουσιών αυτών παρατηρήθηκαν εξίσου μειωμένες και σε ροφήματα που παρασκευάστηκαν από καφέ αποθηκευμένο σε συνθήκες περιβάλλοντος (Perez-Martinez et al., 2008). Οι συγκεντρώσεις ουσιών που ανήκουν στην κατηγορία των φουρανικών παραγώγων εμφανίζουν ανάμεικτη συμπεριφορά. Ουσίες όπως οι φουρ-φουράλη, 2-ακετυλο-φουράνιο, 5-μεθυλοφουρφουράλη, 3--μεθυλοφουράνιο, παρά την πτητικότητά τους και την χημική τους αστάθεια, δεν μεταβάλλονται κατά την αποθήκευση ροφημάτων καφέ ούτε επηρεάζονται από τη θερμοκρασία αυτής. Ωστόσο για τις ουσίες 2-furfuryl acetate και 2-furfurylfuran έχει παρατηρηθεί σημαντική μείωση των συγκεντρώσεών τους σε ροφήματα που παρασκευάστηκαν από δείγμα καφέ αποθηκευμένα σε συνθήκες περιβάλλοντος (Perez-Martinez et al., 2008). Επιπρόσθετα ουσίες όπως οι N-furfurylpyrrole και 5-methylfurfurul mercaptan είναι υπεύθυνες για το μπαγιατέμα του καφέ καθώς σχηματίζονται κατά

τη διάρκεια της αποθήκευσης αυτού. Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε δείγματα καφέ αποθηκευμένα σε συσκευασίες ανοιχτές στον ατμοσφαιρικό αέρα, παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση των ουσιών 2-αιθυλοφουράνιο, 2,5-διμεθυλο φουράνιο, methyl formate και methyl acetate μειώθηκε κατά 80 % τις πρώτες δέκα μέρες της αποθήκευσης (Kallio et al., 1990).

Μία άλλη κατηγορία ουσιών που ευθύνονται για το καβουρδισμένο και γαιώδες άρωμα του καφέ είναι οι πυραζίνες που δημιουργούνται κατά το καβούρδισμα. Οι περισσότερες αρωματικές πυραζίνες είναι οι 2-αιθυλο πυραζίνη, 2-αιθυλ-6-μεθυλο πυραζίνη, 2-αιθυλο-3,5-διμεθυλο πυραζίνη. Οι πυραζίνες και κυρίως η 2-μεθυλο πυραζίνη μειώνονται κατά την αποθήκευση του καφέ, όπως αναφέρεται σε πειράματα που έχουν πραγματοποιηθεί σε ροφήματα, παρασκευασμένα από δείγματα καφέ αποθηκευμένα σε διάφορες θερμοκρασίες. Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζει και η 1-H-πυρόλη, καθώς και η 1-αιθυλο-1-H-πυρόλη, των οποίων οι συγκεντρώσεις είναι σχεδόν μη ανιχνεύσιμες σε πολύ μικρό διάστημα αποθήκευσης του καφέ. Στην ίδια έρευνα αναφέρεται και η συγκέντρωση των κετονών 2,3-βουτανεδιόνη και 2,3-πεντανοδιόνη, η οποία μειώνεται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης (Perez-Martinez et al., 2008).

Οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ουσιών ωστόσο μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με τη διαδικασία παραγωγής, καβουρδίσματος και άλεσης του καφέ. Έτσι δείγματα που έχουν διαφορετική γεωγραφική προέλευση, ή που έχουν υποστεί διαφορετική επεξεργασία (υγρή ή ξηρή μέθοδος επεξεργασίας) ή και διαφορετικό βαθμό καβουρδίσματος, εμφανίζουν διαφορετικά αρωματικά προφίλ. Για παράδειγμα η συγκέντρωση της πυραζίνης είναι μεγαλύτερη στην ποικιλία Robusta συγκριτικά με την ποικιλία Arabica, ενώ το αντίθετο συμβαίνει με την ουσία φουράνιο. Επίσης σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε δείγματα καφέ ποικιλίας Arabica που είχαν επεξεργαστεί με τη ίδια μέθοδο (υγρής επεξεργασίας), η ποικιλία που

προέρχεται από το El Salvador εμφανίζει μεγαλύτερη συγκέντρωση σε κετόνες έναντι των δειγμάτων που προέρχονται από την Costa Rica. Όσον αφορά στη μέθοδο επεξεργασίας, στην ίδια έρευνα δείγματα που έχουν υποστεί υγρή επεξεργασία, παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις της ουσίας 2,3- πεντανοδιόνη έναντι αυτών που έχουν υποστεί ξηρή επεξεργασία (Montello et al., 2005). Επίσης ο βαθμός καβουρδίσματος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις συγκεντρώσεις διαφόρων ουσιών. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η συγκέντρωση των ουσιών 2-μεθυλοπροπανάλη, 3-μεθυλοβουτανάλη και 2-μεθυλοβουτανάλη, η οποία μειώνεται καθώς αυξάνεται ο βαθμός καβουρδίσματος. Οι συγκεκριμένες είναι αλδεΐδες Strecker οι οποίες σχηματίζονται στα πρώτα στάδια της διαδικασίας του καβουρδίσματος (Holser and Steinhart, 1992). Αυτά αποτελούν ελάχιστα παραδείγματα της πολυπλοκότητας του αρωματικού προφίλ του καφέ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Οργανοληπτικός έλεγχος και ενόργανη ανάλυση ελληνικού καφέ

4.1 Ορισμός και απαιτήσεις οργανοληπτικής αξιολόγησης

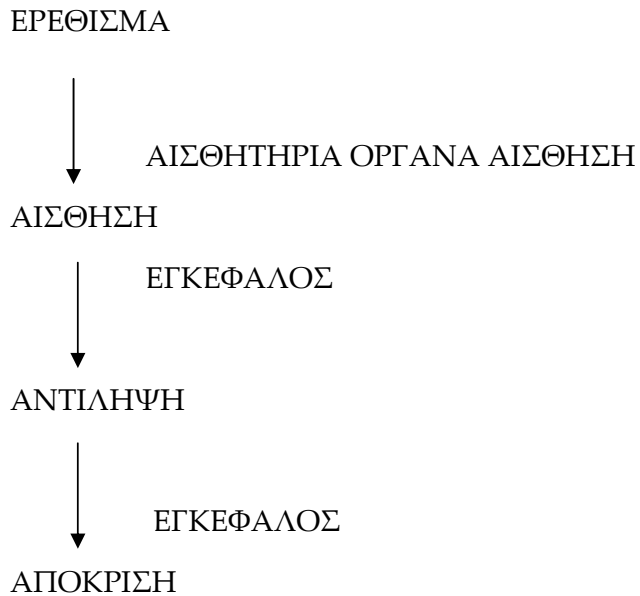
Τα τρόφιμα πρέπει να καλύπτουν τις θρεπτικές απαιτήσεις του οργανισμού, να είναι ασφαλή και ευχάριστα και να έχουν χαμηλή τιμή. Οι βιομηχανίες τροφίμων επεξεργάζονται πρώτες ύλες (φυτικές, ζωικές) και παράγουν προϊόντα που πρέπει να ικανοποιούν τις ανάγκες της διατροφής του ανθρώπου. Οι επεξεργασίες παραγωγής και συντήρησης των τροφίμων πρέπει να είναι κατάλληλες, ώστε να παρέχουν προϊόντα με υψηλό βαθμό αποδοχής από τον καταναλωτή. Η καταλληλότητα ενός τροφίμου είναι υποκειμενική και στηρίζεται σε οργανοληπτικά χαρακτηριστικά αυτού, όπως εμφάνιση, οσμή, γεύση, χρώμα, υφή.

Η ποιότητα του τροφίμου ορίζεται ως ο βαθμός προσαρμογής στις απαιτήσεις του καταναλωτή, που έχουν σχέση με τη θρεπτικότητα και τις οργανοληπτικές ιδιότητές του. Η ποιότητα κάθε τροφίμου εξαρτάται από την ποιότητα των πρώτων υλών και από την τεχνολογία παραγωγής, εξωτερικεύεται δε με τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα όπως άρωμα, γεύση, σύσταση, κ.ά. Έτσι η ποιότητα ενός τροφίμου αποτελεί την οριακή «συνισταμένη των επιμέρους ποιοτήτων» των υλικών και των μεθόδων τεχνολογίας που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή ενός συγκεκριμένου προϊόντος. Η ποιότητα ενός τροφίμου μπορεί να αναλυθεί σε επί μέρους συνιστώσες-χαρακτηριστικά ποιότητας ή να αποτελείται από διάφορους «συντελεστές ποιότητας». Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά ή συντελεστές ποιότητας ενός τροφίμου διακρίνονται σε «οργανοληπτικά χαρακτηριστι-

κά», τα οποία μπορούν να εκτιμηθούν εύκολα με τις αισθήσεις, και σε «μη εμφανή χαρακτηριστικά» ή «κρυμμένα χαρακτηριστικά», τα οποία δεν μπορούν να εκτιμηθούν με τις αισθήσεις αλλά παίζουν ρόλο στην υγεία ή έχουν οικονομική σημασία. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά ενός τροφίμου μπορούν να μετρηθούν με φυσικές, φυσικοχημικές, χημικές και μικροβιολογικές ή οργανοληπτικές μεθόδους. Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά αποτελούν ένα βασικό κριτήριο ποιότητας, γιατί καθορίζουν και το βαθμό αρεσκείας και αποδοχής των τροφίμων από τους καταναλωτές.

Έλεγχος ποιότητας τροφίμου είναι κάθε ενέργεια που αποσκοπεί στην παραγωγή του τροφίμου το οποίο να ανταποκρίνεται σε ένα προκαθορισμένο και σταθερό επίπεδο ποιότητας και να είναι επί πλέον ανταγωνιστικό στην αγορά. Η Διασφάλιση της Ποιότητας στη βιομηχανία των τροφίμων συνεπάγεται για μεν τη βιομηχανία ότι διαθέτει Σύστημα Διασφάλισης Ποιότητας για δε τον καταναλωτή εξασφαλίζει αποδεκτά προϊόντα και σύμφωνα με τις προδιαγραφές. Για τη διασφάλιση της ποιότητας στη βιομηχανία έχουν αναπτυχθεί από το Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης (ISO) Πρότυπα Διασφάλισης Ποιότητας της σειράς ISO 9000, τα οποία έχουν υιοθετηθεί και από τη βιομηχανία τροφίμων.

Η οργανοληπτική εκτίμηση/αξιολόγηση των τροφίμων ορίζεται ως «ο επιστημονικός κλάδος που χρησιμοποιείται για να προκαλέσει, να μετρήσει, να αναλύσει και να ερμηνεύσει τις αντιδράσεις στα χαρακτηριστικά εκείνα των τροφίμων και των συστατικών όπως αυτά γίνονται αντιληπτά από τις αισθήσεις της όρασης, όσφρησης, γεύσης, αφής και ακοής». Η οργανοληπτική αίσθηση/αντίληψη είναι μια διαδικασία τριών σταδίων :



Το ερέθισμα φθάνει στο αισθητήριο όργανο και μετατρέπεται σε νευρικό σήμα το οποίο μεταφέρεται στον εγκέφαλο. Ο εγκέφαλος μετά οργανώνει και ολοκληρώνει τις εισερχόμενες εντυπώσεις σε αντιλήψεις. Τελικά μια αντίδραση/απόκριση σχηματίζεται βασισμένη στις αντιλήψεις του ατόμου.

4.1.1 Δοκιμαστές

Η ομάδα δοκιμαστών (panel) είναι το αναλυτικό εργαλείο στην οργανοληπτική εξέταση. Η αξία αυτού του εργαλείου εξαρτάται από την αντικειμενικότητα, την ακρίβεια και την αναπαραγωγιμότητα των δοκιμαστών. Προτού να χρησιμοποιηθεί μία ομάδα δοκιμαστών με εμπιστοσύνη, πρέπει να προσδιοριστεί η ικανότητα των δοκιμαστών να αναπαράγουν κρίσεις. Ο αριθμός των δοκιμαστών που χρησιμοποιείται θα επηρεάσει τη στατιστική σημαντικότητα των αποτελεσμάτων που προκύπτουν. Η αξιοπιστία και η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων ποικίλλει ανάλογα με την επιλογή, την εκπαίδευση και τις οδηγίες που δίνονται στους δοκιμαστές. Οι άνθρωποι που λειτουργούν ως δοκιμαστές στις οργανοληπτικές δοκι-

μές εκπαιδεύονται και επιλέγονται σύμφωνα με την ικανότητά (επιδεξιότητα) τους στη διάκριση μεταξύ ομοίων δειγμάτων.

4.1.2 Επόπτης οργανοληπτικής δοκιμής

Ο επόπτης της ομάδας του οργανοληπτικού ελέγχου είναι το άτομο-κλειδί για την επιτυχή διεξαγωγή των πειραμάτων. Πρέπει να είναι κατάλληλα εκπαιδευμένος και ειδικός στο προς εξέταση τρόφιμο. Είναι υπεύθυνος για την επιλογή και εκπαίδευση των δοκιμαστών, καθώς και για την σύγκλιση της ομάδας σε κάθε δοκιμή. Έχει υποχρέωση να ελέγχει την καθαριότητα και καταλληλότητα του χώρου της δοκιμής και των χρησιμοποιούμενων συσκευών, καθώς και να κωδικοποιεί και να παρουσιάζει στους δοκιμαστές τα δείγματα, ακολουθώντας τον σχεδιασμό που ο ίδιος έχει καθορίσει. Τέλος είναι υπεύθυνος για την συλλογή και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, έτσι ώστε να αποκτώνται τα καλύτερα αποτελέσματα με την ελάχιστη δυνατή προσπάθεια.

4.1.3 Χώρος δοκιμών

Εφόσον οι άνθρωποι χρησιμοποιούνται ως μετρητικά όργανα πρέπει να γίνει προσπάθεια να ελεγχθεί η επίδραση του περιβάλλοντος στην κρίση τους. Ο χώρος πρέπει να είναι κατάλληλος, άνετος και όσο το δυνατόν σύμφωνος με τις προδιαγραφές, να μπορεί να διευκολύνει την εργασία των δοκιμαστών και να συμβάλλει στη βελτίωση της επαναληψιμότητας και αναπαραγωγισιμότητας των αποτελεσμάτων. Ο χώρος σχεδιάζεται σύμφωνα με το ISO 8588: 1988 «Οργανοληπτική εξέταση – Γενική καθοδήγηση για το σχεδιασμό των χώρων δοκιμών».

4.1.4 Είδη δοκιμών

Μερικές διαφορετικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αναλυτικές δοκιμές. Η καλύτερη μέθοδος μπορεί να επιλεγεί αφού μελετηθεί το αντικείμενο της δοκιμής. Οι ακόλουθες δοκιμές χρησιμοποιούνται στην οργανοληπτική ανάλυση:

- Τριγωνική δοκιμή (ISO 4120: 1983): ο δοκιμαστής δέχεται τρία δείγματα. Αναφέρεται στο δοκιμαστή ότι τα δύο δείγματα είναι ίδια και το ένα διαφορετικό και του ζητείται να αναγνωρίσει το διαφορετικό δείγμα.
- Δοκιμή Duo-Trio (ISO 10399: 1991): παρουσιάζονται τρία δείγματα στο δοκιμαστή, το ένα χαρακτηρίζεται ως R (αναφορά) και τα άλλα δύο κωδικοποιούνται. Το ένα κωδικοποιημένο δείγμα είναι ταυτόσημο με το R, και το άλλο είναι διαφορετικό. Ζητείται από το δοκιμαστή να αναγνωρίσει το διαφορετικό δείγμα.
- Δοκιμή σύγκρισης-ζεύγους (ISO 5495: 1983): Ένα ζεύγος κωδικοποιημένων δειγμάτων παρουσιάζεται για σύγκριση με βάση μερικά χαρακτηριστικά.
- Κατάταξη (ISO 8587: 1988): Η δοκιμή κατάταξης είναι μία επέκταση της δοκιμής σύγκρισης-ζεύγους. Ο δοκιμαστής δέχεται τρία ή περισσότερα δείγματα και του ζητείται να τα κατατάξει ως προς την ένταση μερικών χαρακτηριστικών.
- Μέθοδοι βαθμολόγησης με κλίμακες (ISO 4121: 1987): Εκτιμώνται κωδικοποιημένα δείγματα για να προσδιοριστεί η ένταση μερικών ειδικών χαρακτηριστικών που καθένα κατέχει. Ο δοκιμαστής καταγράφει την κρίση του χρησιμοποιώντας κλίμακα.
- Αναλογική διαβάθμιση: Δίνεται στο δοκιμαστή μια σειρά δειγμάτων τα οποία ποικίλλουν σε κάποιο χαρακτηριστικό. Του δίνεται εντολή να δώσει ένα αριθμό στο πρώτο δείγμα και να εκτιμήσει κάθε δείγμα σε σχέση με το πρώτο.

- Περιγραφική οργανοληπτική ανάλυση: Μία ομάδα υψηλά εκπαιδευμένων δοκιμαστών εξετάζει το άρωμα ή την υφή ενός προϊόντος για να προμηθεύσει μία λεπτομερή περιγραφική εκτίμηση αυτού. Οι πιο κοινά γνωστές περιγραφικές μέθοδοι είναι η «κατατομή αρώματος» (ISO 6564: 1985), η «κατατομή υφής» και η «ποσοτική περιγραφική ανάλυση».
- Δοκιμή «Α» όχι «Α» (ISO 8588: 1987): Το δείγμα ταυτίζεται με κάποιο άλλο γνωστό ή όχι (Ταούκης, Τζιά, Ωραιοπούλου, 2007).

4.1.4.1 Δοκιμές διάκρισης ή διαφοροποίησης δειγμάτων

Οι δοκιμές διάκρισης χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της διαφοράς μεταξύ δύο ή περισσότερων δειγμάτων και σε κάποιες περιπτώσεις του μεγέθους της διαφοράς. Καθώς οι μέθοδοι αυτές αφορούν συγκριτικές κρίσεις, παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία σε μικρές διαφορές μεταξύ των προϊόντων. Τέτοιες δοκιμές είναι ακατάλληλες στις περιπτώσεις που υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων. Υπάρχουν διάφορα είδη δοκιμών διάκρισης. Τέτοια είναι η δοκιμή σύγκρισης ζεύγους, η τριγωνική δοκιμή και η δοκιμή duo-trio. Όταν είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός του μεγέθους της διαφοράς μεταξύ των δειγμάτων, τότε τίθεται μία κλίμακα εκτίμησης της διαφοράς (Lyon et al., 1992).

4.1.4.2 Δοκιμές αποδεκτότητας

Οι δοκιμές αποδεκτότητας χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της αποδεκτότητας ενός προϊόντος από τους καταναλωτές. Η μέθοδος αυτή πραγματοποιείται από καταναλωτές, γι' αυτό το λόγο συχνά λαμβάνει χώρα στα πλαίσια της έρευνας αγοράς σε μία εταιρία. Ωστόσο, οι δοκιμαστές μπορούν να δώσουν απαντήσεις σε δοκιμές αποδεκτότητας, σε κάποιο βαθμό. Στη μέθοδο αυτό είναι σημαντικό να διαχωριστεί ο όρος της αποδεκτότητας από τον όρο της προτίμησης. Για την πραγματοποίηση

των δοκιμών είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί ένα δείγμα (μοναδική δοκιμή), δύο δείγματα (δοκιμή ζεύγους) ή περισσότερα διαδοχικά δείγματα (διαδοχικές μοναδικές δοκιμές). Για την ποσοτική εκτίμηση της αποδεκτότητας χρησιμοποιούνται κλίμακες εκτίμησης, όπως για παράδειγμα κλίμακα από 1 έως 9 ή ηδονικές κλίμακες, όπως για παράδειγμα κλίμακα εννέα σημείων από «μου αρέσει πολύ» έως «δεν μου αρέσει καθόλου» (Lyon et al., 1992).

4.2 Δοκιμή και αξιολόγηση ελληνικού καφέ

Όταν δοκιμάζεται ο καφές, αρκετές κύριες πλευρές πρέπει να αξιολογούνται και οι ορισμοί τους οφείλουν να αναφέρονται με σαφήνεια. Δυστυχώς μεταξύ των τομέων έρευνας υπάρχει μια ευρεία γκάμα ορισμών που χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν την αισθητηριακή εμπειρία για τους ίδιους όρους.

4.2.1 Εμφάνιση

Η εμφάνιση, κυρίως το καϊμάκι, προσελκύει την προσοχή των καταναλωτών. Λέγεται πως ο καφές καταναλώνεται πρώτα με την όψη. Το καϊμάκι θα πρέπει να είναι έντονο (για κάποια λεπτά) και να αποτελείται από πολύ μικρές φυσαλίδες στο χρώμα του καφέ.

4.2.2 Χαρακτηριστικά της γεύσης

Το ερέθισμα που προκαλείται στις αισθήσεις από την οξύτητα και την αίσθηση του ξινού δρα στους ίδιους υποδοχείς και οι επιστήμονες τα χρησιμοποιούν ως συνώνυμα. Παρόλα αυτά η αντίδραση σε αυτό μπορεί να έχει εξίσου θετικές και αρνητικές αποχρώσεις, εξαιτίας του γεγονότος πως τα ερεθίσματα συνήθως συνδυάζονται με άλλες αισθήσεις. Έτσι, δυο ξέχωροι όροι χρησιμοποιούνται συνήθως στον τομέα του καφέ, ανάλογα με την ηδονική αντίδραση που προκαλεί το ερέθισμα:

- **Οξύτητα (acidity):** μια βασική γεύση που παράγεται από το διάλυμα ενός οργανικού οξέος. Ο Διεθνής Οργανισμός Καφέ την προσδιορίζει ως «μια επιθυμητή οξεία και ευχάριστη γεύση που είναι ιδιαίτερος έντονη με συγκεκριμένες προελεύσεις». Συναντάται για παράδειγμα, σε καφέδες της Κεντρικής Αμερικής που υφίστανται υγρή επεξεργασία.
- **Αίσθημα ξινού (sourness):** μια διαφορετική βασική περιγραφή γεύσης «που αναφέρεται σε μια υπερβολικά οξεία, δηκτική και δυσάρεστη γεύση». Χρησιμοποιείται όταν συνδέεται με στυπτική και μεταλλική αίσθηση, χαρακτηριστική στον καφέ που καβουρδίζεται γρήγορα, όπου το σύντομο χρονικό διάστημα δεν επιτρέπει τη διεξοδική απομάκρυνση των χλωρογενικών οξέων (Ohiokpehai et al., 1982).
- **Πικρό (bitterness):** Όπως και στην περίπτωση της οξύτητας, ο ορισμός του πικρού έχει ηδονικές αποχρώσεις. Το πικρό θεωρείται επιθυμητό σε ένα συγκεκριμένο βαθμό. Όταν επιφέρει μια δυσάρεστη αντίδραση, ο χαρακτηρισμός «αψύς» (τραχύς ή οξύς με ένα δυσάρεστο τρόπο, ειδικά στις αισθήσεις) αποδίδεται στο προϊόν.
- **Γλυκύτητα (sweetness):** Στις μεθόδους δοκιμής καφέ, η γλυκύτητα είναι σημάδι καλής ποιότητας καφέ και συνδέεται συνήθως με

περιγραφές αρώματος όπως φρουτώδες, λουλουδάτο, σαν σοκολάτα και σαν καραμέλα (ICO, 1991).

4.2.3 Χαρακτηριστικά της οσμής

Τα χαρακτηριστικά της οσμής περιγράφονται συνήθως από τους όρους **οσμή (odour)** και / ή **άρωμα (aroma)**.

Το άρωμα μπορεί να προσδιοριστεί ως η ιδιότητα συγκεκριμένων ουσιών, σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, να ενεργοποιούν τους χημειούποδοχείς των οργανισμών. Γενικά ο όρος χρησιμοποιείται κάποιες φορές αναφορικά με το συνδυασμό των αισθήσεων που προκύπτουν από τον ερεθισμό της ρινικής κοιλότητας. Άλλες πηγές χαρακτηρίζουν το άρωμα ως οργανοληπτική αντίληψη βασισμένη στις οσφρητικές αισθήσεις κάποιου, ή προτιμούν να το προσδιορίζουν από χημικής απόψεως. Σε άλλους τομείς έρευνας ο ορισμός αναφέρεται στις ευχάριστες αισθήσεις που γίνονται αντιληπτές από την άμεση εισπνοή σε μη εξειδικευμένη γλώσσα, ενώ τεχνικά μιλώντας το άρωμα αναφέρεται ως ευχάριστες αισθήσεις που γίνονται έμμεσα αντιληπτές από το οσφρητικό όργανο όταν κάποιος γεύεται φαγητά ή ροφήματα.

Η οσμή είναι η αίσθηση που προκύπτει όταν κάποιος μυρίζει το φλιτζάνι. Οι επιστήμονες τείνουν να χρησιμοποιούν τον όρο οσμή ώστε να δείξουν μια «οργανοληπτική ιδιότητα που γίνεται αντιληπτή από το οσφρητικό όργανο όταν αυτό μυρίζει συγκεκριμένες πτητικές ουσίες» (Illy and Viani, 2005).

4.2.4 Γεύση (Flavour)

Ο όρος flavour είναι μία πολύ σύνθετη αίσθηση που εμπεριέχει συνδυασμένα τόσο την αντίληψη της γεύσης, όσο και την αντίληψη του αρώματος-οσμής και συμπληρώνεται ταυτόχρονα και από την αίσθηση του χημειοαισθητικού ερεθισμού. Η έννοια του χημειοαισθητικού ερεθισμού εμπεριέχει την αίσθηση της αφής, καθώς και τις αισθήσεις του ψυχρού και του θερμού, μέσω της γλώσσας, όπως είναι κάψιμο της καυτερής πιπεριάς και το τοπικό αίσθημα ψύχους της μενθόλης. Η γεύση περιορίζεται στην απόκριση της γλώσσας στο αλμυρό, γλυκό, ξινό και πικρό. Η επιφάνεια της γλώσσας ανιχνεύει τον χημειοαισθησιακό ερεθισμό. Ωστόσο και η οσμή είναι απαραίτητη αίσθηση για την αντίληψη του flavour (Heath and Reineccius, 1986).

Ο ορισμός από το ASTM (American Society of Testing and Material) είναι παρόμοιος: το flavour είναι το σύνθετο αποτέλεσμα των βασικών γεύσεων, των οσφρητικών αισθήσεων και των παραγόντων χημικών αισθημάτων που ενεργοποιούνται από τα φαγητά και / ή άλλα υλικά στο στόμα (Civille and Lyon, 1996).

4.2.5 Άλλα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του καφέ

- **Μετάγευση (after-flavour):** Μετάγευση είναι η αίσθηση που παράγεται από την παραμονή της γεύσης και του αρώματος για λίγη ώρα (έως 15 λεπτά στην περίπτωση του καφέ) αφότου έχουμε καταναλώσει ένα ρόφημα. Μπορεί να αποδοθεί στο φαινόμενο της επικάλυψης που παρουσιάζει ο καφές, το οποίο συνδέεται με τις ιδιότητες εφύγρανσης του

ροφήματος στη στοματική κοιλότητα, που πηγάζουν από τη συμπεριφορά του ως προς την επιφάνεια και την διεπιφάνεια (Navarini et al., 2002).

- **Ξηρότητα στο στόμα (astrigency):** Πρόκειται για μια απτή αίσθηση που έχει αρνητικό αποτέλεσμα στον καφέ, προκαλώντας ένα αίσθημα ξηρότητας στο στόμα (ICO, 1991).
- **Υφή (texture):** Η υφή είναι η αντίδραση των απτών αισθήσεων στα φυσικά ερεθίσματα που προκύπτουν από την επαφή της στοματικής κοιλότητας με το φαγητό. Είναι μια ιδιότητα πολυπαραμετρική, που προέρχεται από τη σύσταση του φαγητού και ανιχνεύεται από διάφορες αισθήσεις (Szczeniak, 2002). Η υφή αναφέρεται κυρίως σε στέρεες τροφές. Όταν μελετώνται τα υγρά, χρησιμοποιούνται άλλοι όροι όπως body και mouthfeel.
- **Σώμα (Body):** Το σώμα προσδιορίζεται ως «η ποιότητα ενός φαγητού ή ροφήματος σχετική είτε με την πυκνότητά του, τη συνοχή της υφής, την αριότητα, τη γεύση ή το συνδυασμών αυτών (Illy and Viani, 2005). Στον τομέα του καφέ αυτή η περιγραφή χρησιμοποιείται για να χαρακτηριστούν οι φυσικές ιδιότητες των ροφημάτων του καφέ (ICO, 1991), όπως προκύπτουν από την αλληλεπίδραση μεταξύ του ροφήματος και της στοματικής κοιλότητας, της γλώσσας και του ουρανίσκου. Το σώμα μπορεί να είναι ελαφρύ (π.χ. κάποιοι Κολομβιανοί καφέδες), μέτριο (π.χ. Βραζιλιάνικοι καφέδες), ή βαρύ-γεμάτο (π.χ. ένας Σουμάτρα καφές). Το σώμα σχετίζεται με τα λιπαρά του καφέ. Η ρευστότητα του καφέ (λεπτόρευστο-παχύρευστο) εξαρτάται από πρωτεΐνες και ίνες στο ρόφημα του καφέ. Συνήθως καφέδες με μέτριο-σκούρο καβούρδισμα έχουν πιο γεμάτο σώμα από καφέδες με πιο ανοιχτό καβούρδισμα.

- **Αίσθηση στο στόμα (mouthfeel):** Το mouthfeel συνήθως εξηγείται ως «η ανάμικτη εμπειρία που σχετίζεται με τη γεύση, την οσμή και την αφή κατά τη διάρκεια και / ή μετά την κατάποση ενός φαγητού ή ροφήματος. Σχετίζεται με την πυκνότητα, το ιξώδες, την πίεση της επιφάνειας και άλλες φυσικές ιδιότητες των υλικών που δοκιμάζονται (Illy and Vianni, 2005).

4.3 Ενόργανη ανάλυση

Μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιείται για τις αναλύσεις και ταυτοποιήσεις των συστατικών του καφέ είναι η αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με τη φασματογραφία μάζας (GC-MS). Είναι η πιο κατάλληλη μέθοδος ανάλυσης των πτητικών επειδή το προετοιμασμένο και προς εξέταση δείγμα έχει πολλές ομοιότητες με την αίσθηση που λαμβάνει ο καταναλωτής (Mondello et al., 2005).

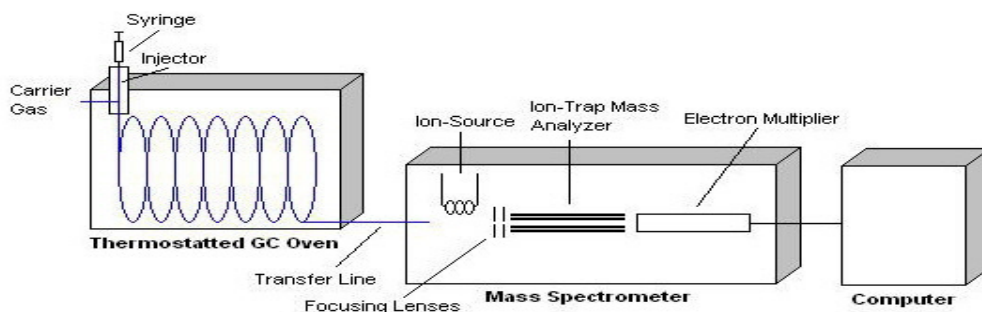
4.3.1 Αέρια χρωματογραφία –φασματομετρία μάζας (GC/MS)

Ο γενικός όρος Χρωματογραφία αναφέρεται σε ένα πλήθος μεθόδων ανάλυσης και τεχνικών διαχωρισμού, που βασίζονται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινητής φάσης που μπορεί να είναι υγρή (LC) ή αέρια (GC) και μιας στατικής φάσης που μπορεί να είναι στερεή ή υγρή. Η αέρια χρωματογραφία περιλαμβάνει τις μεθόδους διαχωρισμού που βασίζονται στη διαφορά προσρόφησης των πτητικών ουσιών που αναλύονται μεταξύ της κινούμενης φάσης του αερίου και της σταθερής φάσης του στερεού ή ενός ημιστερεού υγρού.

Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από τον εισαγωγέα δείγματος, τη στήλη διαχωρισμού, τον ανιχνευτή και τη μονάδα εμφάνισης και επε-

ξεργασίας των δεδομένων και των αποτελεσμάτων τους. Η ανάλυση αρχίζει με την εισαγωγή μικρής ποσότητας δείγματος σε υγρή ή αέρια μορφή. Ο ρόλος του εισαγωγέα είναι διπλός: αφ'ενός να εξατμίσει το δείγμα, αφ'ετέρου να αναμίξει τα συστατικά του δείγματος ομοιόμορφα με την κινητή φάση (φέρρον αέριο). Το φέρον αέριο είναι στις περισσότερες περιπτώσεις ένα αδρανές αέριο χωρίς προσροφητική ικανότητα όπως το ήλιο, το υδρογόνο και το άζωτο. Όταν το δείγμα εξατμιστεί παρασύρεται στη στήλη, από όπου η κινητή φάση περνά από τον ανιχνευτή. Κύρια χαρακτηριστικά του ανιχνευτή είναι η ευαισθησία και η επιλεκτικότητά του. Ο πιο αποτελεσματικός ανιχνευτής είναι ο φασματογράφος μάζας αφού εκτός από τη μεγάλη ευαισθησία που διαθέτει παρέχει και δυνατότητα ταυτοποίησης.

Για την καλύτερη ταυτοποίηση των διαχωρισθέντων ουσιών, ο αέριος χρωματογράφος συνδέεται με φασματόμετρο μάζας σε μία ενιαία διάταξη, δημιουργώντας τη συνδυασμένη τεχνική GC-MS. Το φασματόμετρο μάζας έχει τη θέση ενός εκλεκτικού ανιχνευτή, που ανιχνεύει συνεχώς την έξοδο της χρωματογραφικής στήλης. Η αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας μάζας στηρίζεται στη δημιουργία ιόντων (κυρίως θετικών) μιας ένωσης, το διαχωρισμό τους με βάση το λόγο της μάζας προς φορτίο (m/z) και την καταγραφή τους (Παππά, 2004).



Σχήμα 4.1: Σύνδεση αέριου χρωματογράφου με φασματόμετρο μάζας (Οξενκιουν-Πετροπούλου, 2006)

Τα πλεονεκτήματα της αέριας χρωματογραφίας είναι ο μικρός χρόνος ανάλυσης, η ακρίβεια των αποτελεσμάτων καθώς και η υψηλή ποιότητα σε ότι αφορά την ποσοτικοποίηση, ενώ μεγάλο μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι δεν μπορεί να παρέχει μία ολοκληρωμένη ανάλυση χωρίς την παρουσία ενός φασματογράφου μάζας (Mc Nair & Miller, 2009). Η αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (GC-MS) διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση των οργανικών συστατικών λόγω της ευαισθησίας, της υψηλής επιλεκτικότητας και της ευελιξίας που παρουσιάζει. Τα τρία τελευταία χαρακτηριστικά αποδίδονται στον φασματογράφο μάζας (Santos and Galceran, 2003).

4.3.1.1 Τεχνικές προετοιμασίας δείγματος (Headspace techniques)

Συνήθως πριν από την έναρξη της αέριας χρωματογραφίας υπάρχει μία προκατεργασία του δείγματος που περιλαμβάνει την απομάκρυνση της υγρασίας και την εισαγωγή του στον αέριο χρωματογράφο. Υπάρχουν δύο είδη υπερκείμενων τεχνικών (headspace techniques) : η στατική (static) και η δυναμική (purge and trap) τεχνική.

Η δυναμική υπερκείμενη τεχνική είναι μία διεργασία κατά την οποία τα πτητικά οργανικά συστατικά εκχυλίζονται από τη μήτρα όπου το δείγμα είναι τοποθετημένο και συγκεντρώνονται σε μία παγίδα προσρόφησης (purge & trap). Τα συστατικά στη συνέχεια οδηγούνται έξω από την παγίδα μέσω θερμικής εκρόφησης και μεταφέρονται μαζί με το φέρον αέριο στον αέριο χρωματογράφο. Τέλος διαχωρίζονται και ανιχνεύονται.

Το purge & trap έχει τη δυνατότητα να αποβάλλει το ατμοσφαιρικό αέρα από το δείγμα ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι η ποσότητα του δείγματος μπορεί να είναι αρκετά μεγάλη (25-50 ml). Δεν αντιμετωπίζεται πρόβλημα με την πίεση, καθώς το αέριο ατμοποιημένο περνάει χωρίς πίεση από την παγίδα στην έξοδο. Οι δε υδρατμοί μένουν έξω από το σύστημα GC/MS καθώς αυτό διαθέτει σύστημα ξήρανσης της παγίδας και απομάκρυνσης της υγρασίας. Ωστόσο υπάρχουν και μειονεκτήματα, όπως ο καθαρισμός του δοχείου και ο μεγάλος χρόνος κατά τη διαδικασία παγίδευσης (Hubschmann, 2009).

4.3.2. Εφαρμογή της ενόργανης ανάλυσης για την αξιολόγηση του καφέ

Η μοναδικότητα του αρώματος του καφέ καθώς και η πολυπλοκότητά του έχει οδηγήσει σε ένα τεράστιο όγκο μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί από πολλούς επιστήμονες, ώστε να δοθεί μία πλήρης περιγραφή του αρωματικού του προφίλ. Οι περισσότερες τεχνικές στηρίζονται στην απομόνωση και ταυτοποίηση των κορυφών μέσω της GC-MS. Οι τεχνικές headspace είναι οι περισσότερο δημοφιλείς για την απομόνωση έντονα πτητικών ουσιών υπεύθυνων για το άρωμα. Η μέθοδος GC-MS μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του βαθμού καβουρδίσματος κόκκων καφέ (Holscher and Steinhart, 1992) καθώς και για τον προσδιορισμό ποικιλιών διαφορετικής γεωγραφικής προέλευσης, αφού όπως έχει σημειωθεί κόκκοι καφέ προερχόμενοι από διαφορετικές γεωγραφικές περιοχές, εμφανίζουν και διαφορετικό αρωματικό προφίλ (Costa Freitas and Mosca, 1999). Οι αναλυτικές τεχνικές GC-MS χρησιμοποιούνται και για την ταυτοποίηση των συστατικών που

απαρτίζουν το συνολικό αρωματικό προφίλ του καφέ (Wang et al., 1983, Sanz et al., 2001) καθώς και για την μεταβολή της ποιότητάς του κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης (Kallio et al., 1990). Επίσης η GC-MS σε συνδυασμό με την SPME έχει εφαρμοστεί για τον διαχωρισμό της κακής ποιότητας κόκκων καφέ σε σχέση με αυτόν υψηλής ποιότητας μέσω του προφίλ των πτητικών του ουσιών (Toci and Farah, 2008).

Παρά τις προόδους που έχουν γίνει και αφορούν την ενόργανη ανάλυση, η ανίχνευση των πτητικών ουσιών της γεύσης αποδεικνύεται όλο και πιο δύσκολη. Δύσκολη επίσης είναι και η απομόνωση αυτών των πτητικών συστατικών. Οι μελέτες που πραγματοποιούνται δεν λαμβάνουν υπόψη τις αλλαγές που μπορεί να προκύψουν κατά τη διαδικασία της κατανάλωσης, όπως η αύξηση της θερμοκρασίας, η εκροή σιέλου και η μάσηση. Αυτοί οι παράγοντες οδήγησαν στην ανάπτυξη διαφόρων συστημάτων που προσομοιώνουν την στοματική επεξεργασία τροφίμων, όπως είναι το τεχνητό στόμα και ο τεχνητός λαιμός. Έχει αναπτυχθεί ήδη η μέθοδος που συνδυάζει τις οσφρητικές ιδιότητες με την ανάλυση αέριας χρωματογραφίας, GC-O (Gas Chromatography-Olfactometry) (Zellner et al., 2008). Οι κορυφές που εμφανίζονται στην αέρια χρωματογραφία συσχετίζονται με τις ενεργές ή μη ενεργές οσμές που είναι αντιληπτές από το οσφρητικό σύστημα του ανθρώπου. Η μέθοδος αυτή δεν προσφέρεται μόνο ως μία ενόργανη ανάλυση αλλά ταυτόχρονα δρα και ως οργανοληπτική αξιολόγηση (Sammelroch and Grosch, 1995). Επιπρόσθετα οι μέθοδοι εκχύλισης σε συνδυασμό με τις αναλυτικές τεχνικές GC-MS και GC-O χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των μεταβολών στα πτητικά συστατικά κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του καφέ (Gonzales-Rios et al., 2007).

4.4 Συνδυασμός ενόργανης ανάλυσης και οργανοληπτικού ελέγχου για την αξιολόγηση του καφέ

Από το 1979 η συσχέτιση μεταξύ της οργανοληπτικής αξιολόγησης και των αποτελεσμάτων της ενόργανης ανάλυσης είναι αντικείμενο μελέτης πολλών επιστημών. Σε έρευνες που έχουν δημοσιευτεί έχουν μελετηθεί αλλαγές στη σύστασή του καφέ κατά την αποθήκευση τόσο με υγρή χρωματογραφία όσο και με οργανοληπτικές αναλύσεις και έχουν οδηγήσει σε άμεσο συσχετισμό μεταξύ της σύστασης των πτητικών ενώσεων και της οργανοληπτικής αποδοχής των δειγμάτων (Spadone and Liardon, 1989). Επιπρόσθετα σε πρόσφατη έρευνα για τη διατηρησιμότητα του καφέ παρουσιάζονται τα οργανοληπτικά ταγγισμένα δείγματα να έχουν άμεση συσχέτιση με το αρωματικό προφίλ μέσω GC-MS (Marin et al., 2008). Αντίστοιχα έχουν μελετηθεί οι οργανοληπτικές ιδιότητες ποικιλιών Arabica και Robusta και τα αποτελέσματα έχουν συσχετιστεί με το αρωματικό προφίλ που λαμβάνεται από την μέθοδο GC-MS με static headspace. Η ποικιλία Robusta εμφανίζει σε μεγαλύτερο βαθμό την αίσθηση του γαιώδους αρώματος σε σχέση με την ποικιλία Arabica, γεγονός που οφείλεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση των πυραζινών στα δείγματα καφέ ποικιλίας Robusta (Maeztu et al., 2001). Επίσης με συνδυασμένη τεχνική GC-MS και P&T έχει μελετηθεί η μεταβολή στο άρωμα ροφημάτων καφέ κατά τη διαδικασία θέρμανσής τους και τα αποτελέσματα έχουν συσχετιστεί με οργανοληπτική αξιολόγηση (Kumazawa and Masuda, 2003).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Πειραματικός σχεδιασμός – Υλικά και μέθοδοι

5.1 Σκοπός

Όπως προαναφέρθηκε κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης του καβουρδισμένου και αλεσμένου καφέ πραγματοποιούνται διάφορες φυσικές και χημικές αλλαγές που είναι υπεύθυνες για την απώλεια της φρεσκάδας και κατ' επέκταση για την υποβάθμιση της ποιότητάς του. Η απώλεια της ποιότητας και της φρεσκάδας του καφέ κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, ονομάζεται «μπαγιάτεμα» (staling) και εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία αποθήκευσης, την υγρασία και το οξυγόνο.

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης στα αρωματικά χαρακτηριστικά ελληνικού καφέ, ενεργότητας νερού $a_w=0,52$. Για το συσκευασμένο καφέ η ενεργότητα νερού μετρήθηκε ίση με 0.15. Μετά το άνοιγμα της συσκευασίας παύει να υφίσταται η προστατευτική ατμόσφαιρα και ο καφές καθίσταται ευαίσθητος σε αντιδράσεις υποβάθμισης της ποιότητάς του, οι οποίες επηρεάζονται και από την αύξηση της τιμής της ενεργότητας νερού. Από προηγούμενες εργασίες διαπιστώθηκε ότι για τιμές ενεργότητας νερού έως και 0,4 η επίπτωση στην ποιότητα του καφέ ήταν μικρή (Anese et al., 2006). Έτσι, τα πειράματα διατηρησιμότητας πραγματοποιήθηκαν σε μία σχετικά υψηλή τιμή ενεργότητας νερού, η οποία ανήλθε σε τιμή 0,52. Το πειραματικό μέρος της διπλωματικής εργασίας αποτελείται από δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος πραγματοποιήθηκαν οργανοληπτικοί έλεγχοι ροφημάτων ελληνικού καφέ δειγμάτων ενεργότητας νερού 0,52, αποθηκευμένα σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45 °C, όπου φαίνεται η επίπτωση αυτών των συνθηκών στη σταδιακή υποβάθμιση της

ποιότητας του προϊόντος. Στο δεύτερο μέρος πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις του αρωματικού προφίλ δειγμάτων ελληνικού καφέ, ενεργότητας νερού $a_w=0,52$, αποθηκευμένων σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45 °C με τη χρήση της μεθόδου P&T GC-MS. Στόχος είναι να συσχετιστούν τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών ελέγχων με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ενόργανη ανάλυση για τα αρωματικά συστατικά του ελληνικού καφέ, ώστε να προσδιοριστούν ορισμένοι δείκτες αρώματος για το συγκεκριμένο προϊόν.

5.2 Αντιδραστήρια –Όργανα, Δοκιμαστές

5.2.1 Αντιδραστήρια

- Καφές ελληνικός (Bravo κλασσικός)
- Άλας $Mg(NO_3)_2$ (Magnesium Nitrate)
- Εμφιαλωμένο νερό πηγής, ελληνικής προέλευσης

5.2.2 Συσκευές

- Συσκευή Purge and Trap (P&T): OI Analytical Eclipse MODEL 4660
- Συσκευή GC-MS (GC: Agilent Technologies, 7980 A, USA, MS: Agilent Technologies, 5975 CVL MSD with Triple-Axis Detector (τετραπολικό φίλτρο μάζας) USA, στήλη: Agilent 190915-433 διαστάσεων 30 μ m x 250 μ m x 0,25 μ m, φέρον αέριο: Ήλιο)
- Συσκευή μέτρησης της ενεργότητας νερού: Rotronic A6. AM3t AwVD. Basserdorf. Switzerland

5.2.2.1 Ρυθμίσεις συστήματος P&T-GC/MS

Purge time	20 min
Purge temperature	80°C
Gas flow	40 mL/min
Pressure	22,8 psi
Trap temperature (purge)	30 °C
Trap temperature (desorb)	(180 °C preheat) 190 °C
6-port-valve temperature	155 °C
Transfer line temperature	150 °C
Deosrb time	1,5min
Bake	210 °C
Water Mgmt	130 °C
Inlet temperature	180 °C
Split ratio	10:1
Septum purge flow	3 mL/min

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το εξής: αρχικά η θερμοκρασία του φούρνου (oven temperature) είναι 50 °C. Παραμένει στους 50° C για 0,5 min και στη συνέχεια φτάνει στους 70 °C με ρυθμό 5 °C/min και από εκεί στους 160 °C με ρυθμό 10 °C/min όπου παραμένει για 1min. Ακολουθεί πρόγραμμα διάσπασης ενώσεων που πιθανόν έχουν μείνει στη στήλη (post run program): η θερμοκρασία του φούρνου αυξάνεται στους 240 °C και παραμένει σε αυτή για 5 min.

Thermal AUX 2	280 °C
EMV mode	Gain factor:5
Scan parameters	
Start time	0min
Low mass	32
High mass	400
Threshold	0
Sampling rate	1
Scans/sec	7,17



Σχήμα 5.1: Η συσκευή GC-MS



Σχήμα 5.2: Η συσκευή P&T

5.3 Δοκιμαστές

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν απαραίτητο να συσταθεί κατάλληλη ομάδα οργανοληπτικής εξέτασης ικανή να διεξάγει τα πειράματα. Σε κάθε δοκιμή συμμετείχαν δέκα δοκιμαστές. Τα μέλη του πάνελ ήταν άτομα από το εργαστήριο χημείας και τεχνολογίας τροφίμων, ως επί το πλείστον καταναλωτές ελληνικού καφέ.

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στο διαπιστευμένο χώρο οργανοληπτικών δοκιμών του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Ε.Μ.Π (Σχήμα 5.3), που πληροί τις προϋποθέσεις για τη διεξαγωγή οργανοληπτικών δοκιμών. Στη συνέχεια παρουσιάζεται κατάλογος με τους δοκιμαστές οι οποίοι έλαβαν μέρος στα πειράματα.

Η κατάταξη ακολουθεί αλφαβητική σειρά:

1. Αλεξανδράκης Ζαχαρίας
2. Γιάννογλου Μαριάννα
3. Γιάννου Βιργινία
4. Γώγου Ελένη
5. Δερμεσονλούογλου Ευφημία

6. Δημάκου Χαρά
7. Κατσαρός Γιώργος
8. Λεμπέση Δήμητρα
9. Μακρή Εμμανουέλα
10. Ταούκης Πέτρος
11. Τσιμογιάννης Δημήτρης
12. Τσιρώνη Φανή
13. Ψιμούλη Βάσω



Σχήμα 5.3: Ειδικός χώρος οργανοληπτικών δοκιμών του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Ε.Μ.Π

5.4 Σχεδιασμός πειραμάτων

Αρχικά παρασκευάστηκε υπέρκορο διάλυμα του άλατος $Mg(NO_3)_2$ για την εξασφάλιση περιβάλλοντος σταθερής σχετικής υγρασίας (ενεργότητας νερού), $a_w=0,52$. Το διάλυμα παρασκευάστηκε διαλύοντας διπλάσια ποσότητα από εκείνη της διαλυτότητας του άλατος στους $100\text{ }^\circ\text{C}$, σε απιονισμένο θερμό νερό, με συνεχή μαγνητική ανάδευση και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε ένα κλειστό γυάλινο χώρο. Στη συνέχεια, ίσες ποσότητες ελληνικού καφέ μοιράστηκαν σε τρυβλία και τοποθετήθηκαν

στο γυάλινο χώρο με το υπέρκορο διάλυμα του άλατος, όπου αφέθηκαν για διάστημα περίπου 5 ημερών έως ότου αποκτήσουν ενεργότητα νερού ίση με την ενεργότητα νερού του άλατος. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν έλεγχος της ενεργότητας νερού των δειγμάτων με τη χρήση της συσκευής μέτρησης ενεργότητας νερού. Στη συνέχεια ο καφές τοποθετήθηκε σε συσκευασίες τριπλής στρώσης (PE, φύλλο αλουμινίου, PP), οι οποίες κλείστηκαν με κολλητική ταινία, ώστε να γίνει προσομοίωση με τις συνθήκες υπό τις οποίες διατηρεί τον ελληνικό καφέ ο καταναλωτής μετά το άνοιγμα της συσκευασίας (secondary shelf life). Τα συσκευασμένα δείγματα τοποθετήθηκαν σε καλά κλεισμένα γυάλινα βάζα και στη συνέχεια εισήχθησαν σε επωαστικό κλίβανο σταθερής θερμοκρασίας, στους 25, 35 και 45 °C, αποτελώντας έτσι τρεις διαφορετικές σειρές δειγμάτων. Επίσης δείγμα καφέ μετά από 5 ημέρες παραμονής στο γυάλινο χώρο και αφού απέκτησε ενεργότητα νερού 0,52, συσκευάζεται στη συσκευασία τριπλής στρώσης, τοποθετείται στην κατάψυξη στους -8 °C και αποτελεί το δείγμα control που χρησιμοποιείται για τις αναλύσεις P&T-GC/MS.

Η πρώτη σειρά δειγμάτων αποτελείται από ελληνικό καφέ ενεργότητας νερού 0,52, αποθηκευμένο σε θερμοκρασία 25 °C. Τόσο η ενόργανη ανάλυση όσο και οι οργανοληπτικοί έλεγχοι πραγματοποιούνταν μετά την πάροδο 48, 63 και 127 ημερών αποθήκευσης.

Η δεύτερη σειρά δειγμάτων αποτελείται από ελληνικό καφέ ενεργότητας νερού 0,52 αποθηκευμένου σε θερμοκρασία 35 °C. Οι αναλύσεις πραγματοποιούνταν μετά την πάροδο 10, 20 και 30 ημερών αποθήκευσης.

Η τρίτη σειρά δειγμάτων αποτελείται από ελληνικό καφέ ενεργότητας νερού 0,52, αποθηκευμένο σε θερμοκρασία 45 °C και οι αναλύσεις πραγματοποιούνταν μετά την πάροδο 12, 17 και 25 ημερών αποθήκευσης.

5.4.1 Οργανοληπτικές δοκιμές

Στα χρονικά διαστήματα που προαναφέρθηκαν, εξάγονταν δείγματα από τους κλιβάνους και πραγματοποιούνταν οργανοληπτικές δοκιμές. Το κάθε δείγμα παρασκευάστηκε σύμφωνα με το συνήθη τρόπο παρασκευής ελληνικού καφέ: 6 γραμμάρια καφέ τοποθετούνταν σε μπρίκι μαζί με την απαραίτητη ποσότητα νερού και αναδεύονταν. Το μπρίκι αποσυρόταν από τη φωτιά μετά την εμφάνιση των πρώτων «φουσκάλων». Με τον ίδιο τρόπο ετοιμάζονταν και τα δείγματα αναφοράς (reference) από κλειστές συσκευασίες που βρίσκονται σε καταψύκτη στους -8 °C.

Η πρώτη δοκιμή που πραγματοποιούσαν οι δοκιμαστές ήταν μία τριγωνική δοκιμή υποχρεωτικής επιλογής. Ο κάθε δοκιμαστής είχε μπροστά του τρία φλιτζάνια ελληνικού καφέ κωδικοποιημένα με τυχαίους τριψήφιους αριθμούς. Η τριάδα αυτή περιείχε δύο δείγματα αναφοράς (δείγματα reference) και ένα δείγμα προς μελέτη. Οι δοκιμαστές καλούνταν να επιλέξουν ποιο δείγμα από τα τρία είναι το διαφορετικό και αν η επιλογή τους ήταν τυχαία, να το αναφέρουν, σύμφωνα με το ακόλουθο έντυπο:

Τριγωνική Δοκιμασία

Όνομα: _____ Ημερομηνία:.....

Τύπος του Δείγματος: **Ελληνικός καφές**

Οδηγίες

Δοκιμάστε τα δείγματα που έχετε μπροστά σας από αριστερά προς τα δεξιά. Δύο από τα δείγματα αυτά είναι ίδια. **Επιλέξτε μόνο το διαφορετικό δείγμα** και σημειώστε το στο χαρτί βάζοντας x δίπλα από τον κωδικό του διαφορετικού δείγματος.

Όταν δεν αναγνωρίζετε κάποια διαφορά τότε, θα πρέπει να επιλέξετε τυχαία.

Δείγματα προς έλεγχο	Διαφορετικό	Παρατηρήσεις
323	<input type="checkbox"/>	_____
434	<input type="checkbox"/>	_____
545	<input type="checkbox"/>	_____

Εάν θέλετε να σχολιάσετε τους λόγους για την επιλογή σας ή ακόμη να σχολιάσετε τα χαρακτηριστικά του προϊόντος, μπορείτε να το κάνετε στις Παρατηρήσεις.

Επιπλέον μετά την τριγωνική δοκιμή εφαρμόστηκε δοκιμή αποδεκτότητας. Σε αυτή την περίπτωση δίνονταν στους δοκιμαστές δύο δείγματα, από τα οποία το ένα ήταν το δείγμα αναφοράς (ref) και το άλλο ήταν το δείγμα που είχε αποθηκευτεί για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε μία από τις τρεις θερμοκρασίες. Οι δοκιμαστές έπρεπε να εκτιμήσουν αν το δείγμα προς μελέτη κρινόταν ως αποδεκτό σε σχέση με το δείγμα αναφοράς.

Στη συνέχεια ακολούθησε δοκιμή αρεσκείας με χρήση ηδονικής κλίμακας βαθμονομημένης από το 1 έως το 9. Σε αυτή την περίπτωση ζητούνταν από τους δοκιμαστές να κάνουν μία γενική εκτίμηση του δείγματος και να το βαθμολογήσουν λαμβάνοντας υπόψιν ότι το δείγμα αναφοράς στην κλίμακα αξιολογείται ως 8. Τα δείγματα ως προς τα οποία γινόταν η εκτίμηση ήταν τα ίδια με αυτά που αναφέρθηκαν προηγουμένως (reference). Τέλος οι δοκιμαστές καλούνταν να αξιολογήσουν τα δείγματα ως προς την ένταση και την ποιότητα του αρώματος, τη μετάγευση και την ύπαρξη ή όχι off taste σε κλίμακα βαθμονομημένη από το 1 έως το 9. Το έντυπο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ακόλουθο:

ΕΝΤΥΠΟ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ ΓΙΑ ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΚΑΦΕ

Όνοματεπώνυμο :

Ημερομηνία :

Δοκιμή διαφοράς από δείγμα αναφοράς

Σας δίνεται ένα δείγμα αναφοράς που χαρακτηρίζεται ως REF και άλλο ένα ως B. Σας ζητείται να αποφασίσετε αν το B σε σχέση με το REF είναι αποδεκτό.

Αποδεκτό

ΝΑΙ

ΟΧΙ

B

Δοκιμή ηδονικής κλίμακας για το δείγμα B

Αν το δείγμα αναφοράς (REF) χαρακτηρίζεται ως 8, σε μια κλίμακα από το 1 έως το 9 όπου το 1 είναι το χειρότερο και το 9 το καλύτερο, σημειώστε με x πως αξιολογείτε το B στην ίδια κλίμακα.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
B									

Δοκιμή αξιολόγησης με κλίμακες για τα δείγματα B και ref

Βαθμολογήστε τα δείγματα B και ref, εξετάζοντας τα ως προς την ένταση αρώματος, θεωρώντας ως 9 την καλύτερη επιλογή και ως 1 τη χειρότερη.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
άρωμα (ένταση)									

Βαθμολογήστε τα δείγματα B και ref, εξετάζοντας τα ως προς την ποιότητα αρώματος, θεωρώντας ως 9 την καλύτερη επιλογή και ως 1 τη χειρότερη.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
άρωμα (ποιότητα)									

Βαθμολογήστε τα δείγματα B και ref, εξετάζοντας τα ως προς τη μετάγευση, θεωρώντας ως 9 την καλύτερη επιλογή και ως 1 τη χειρότερη.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
μετάγευση									

Βαθμολογήστε τα δείγματα B και ref, εξετάζοντας τα ως προς την ύπαρξη off taste, θεωρώντας ως 9 την ύπαρξη off taste και ως 1 τη μη ύπαρξη off taste.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
off taste									

5.4.2 Ενόργανη Ανάλυση

Παράλληλα με τις οργανοληπτικές δοκιμές πραγματοποιούνταν και μετρήσεις των πτητικών ουσιών στερεών δειγμάτων ελληνικού καφέ με το σύστημα P&T-GC/MS. Για κάθε ανάλυση ζυγίζονταν 10 mg στερεού ελληνικού καφέ σε ζυγό ακριβείας και εισάγονταν στο δοκιμαστικό σωλήνα του συστήματος P&T. Η διαδικασία παγίδευσης, εκρόφησης και ανάλυσης των πτητικών συστατικών πραγματοποιούνταν με βάση τις ρυθμίσεις που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 5.2.2.1. Η ανάλυση πραγματοποιούνταν στα δείγματα μετά την πάροδο συγκεκριμένων ημερών αποθήκευσης, όπως ακριβώς και με τις οργανοληπτικές δοκιμές. Κάθε δείγμα προς μελέτη αναλύονταν εις τριπλούν και υπολογιζόταν ο μέσος όρος των αποκρίσεων καθώς και η τυπική απόκλιση. Ταυτόχρονα αναλύθηκε εις τριπλούν και το δείγμα αναφοράς (control) ενεργότητας 0,52. Για λόγους συσχέτισης με το δείγμα αναφοράς, η περιεκτικότητα του εκάστοτε ποιοτικά υποβαθμισμένου δείγματος σε φουρφουράλη εκφράστηκε ως ο λόγος της απόκρισης του φασματομέτρου μάζας προς την απόκριση δείγματος χρόνου μηδέν. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για την εξανάλη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Αποτελέσματα-Συζήτηση

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο της πειραματικής διαδικασίας, στο πρώτο μέρος της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν οργανοληπτικοί έλεγχοι ροφημάτων ελληνικού καφέ, ενεργότητας νερού 0,52 από δείγματα αποθηκευμένα σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45 °C. Στο δεύτερο μέρος ακολούθησαν αναλύσεις δειγμάτων στερεού καφέ αποθηκευμένα στις ίδιες συνθήκες με τη μέθοδο P&T-GC/MS. Παρακάτω παρουσιάζονται τόσο τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών δοκιμών, όσο και της ενόργανης ανάλυσης. Υπολογίστηκε ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας με βάση τόσο τις οργανοληπτικές δοκιμές όσο και τα αρωματικά χαρακτηριστικά, καθώς και η εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία και την ενεργότητα νερού. Τέλος έγινε συσχέτιση των αποτελεσμάτων των οργανοληπτικών δοκιμών με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ενόργανη ανάλυση.

6.1 Υπολογισμός του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας ελληνικού καφέ- εξάρτηση από τη θερμοκρασία και την ενεργότητα νερού

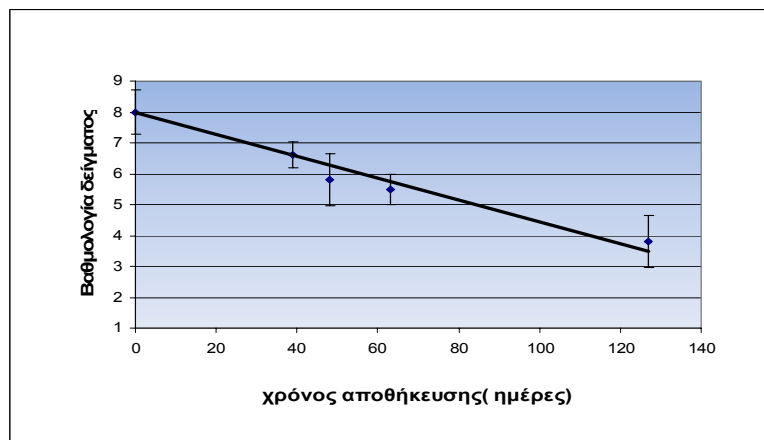
6.1.1 Υπολογισμός του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας ελληνικού καφέ

Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών δοκιμών ηδονικής κλίμακας για τη γενική εντύπωση, υπολογίζεται ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας ελληνικού καφέ, με βάση την ακόλουθη γραμμική εξίσωση:

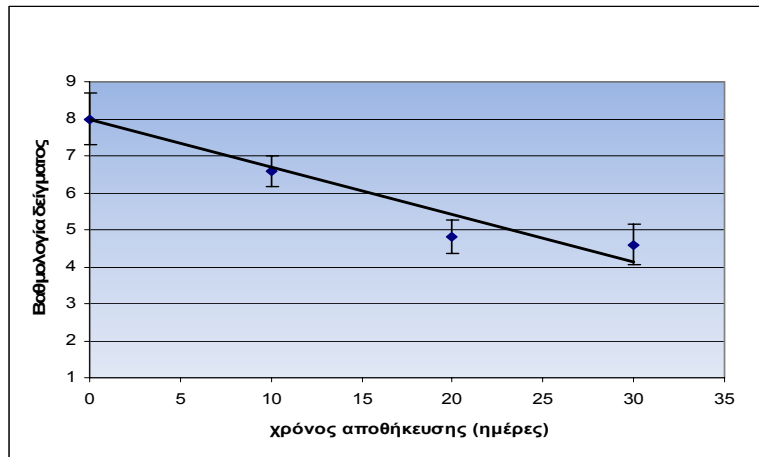
$$B_c = -k_{\text{sens}} \cdot t + B_0 \quad (6.1)$$

όπου t είναι ο χρόνος αποθήκευσης (ημέρες), k_{sens} ο ρυθμός υποβάθμισης ποιότητας του ελληνικού καφέ, B_0 η βαθμολογία του δείγματος στην έναρξη της αποθήκευσης και B_c η βαθμολογία του δείγματος στις δοκιμές ηδονικής κλίμακας.

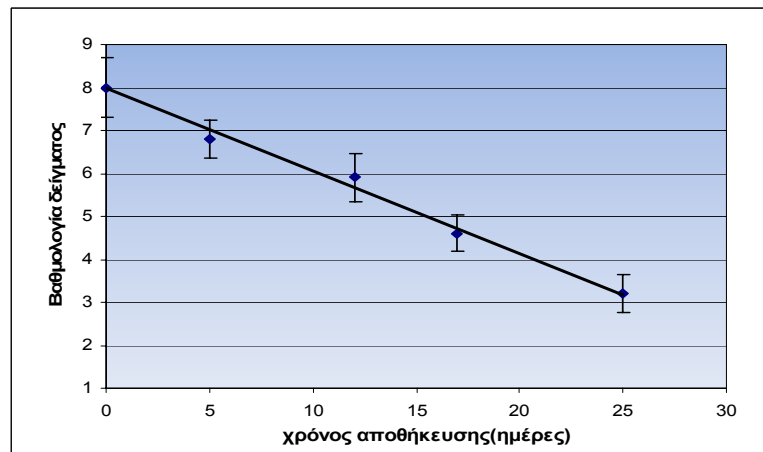
Παρακάτω δίνονται τα διαγράμματα του συσχετισμού της k_{sens} με το χρόνο αποθήκευσης στις θερμοκρασίες 25, 35 και 45 °C.



Σχήμα 6.1: Εξέλιξη της βαθμολογίας του δείγματος (γενική εντύπωση) σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης του ελληνικού καφέ, αποθηκευμένου υπό $T=25^{\circ}\text{C}$ και $a_w=0,52$



Σχήμα 6.2: Εξέλιξη της βαθμολογίας του δείγματος (γενική εντύπωση) σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης του ελληνικού καφέ, αποθηκευμένου υπό $T=35^{\circ}\text{C}$ και $a_w=0,52$.



Σχήμα 6.3: Εξέλιξη της βαθμολογίας του δείγματος (γενική εντύπωση) σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης του ελληνικού καφέ, αποθηκευμένου υπό $T=45^{\circ}\text{C}$ και $a_w=0,52$.

Στον πίνακα 6.1 δίνονται οι τιμές του ρυθμού υποβάθμισης ποιότητας του ελληνικού καφέ k_{sens} όπως προέκυψαν από τα παραπάνω διαγράμματα, για τις 3 θερμοκρασίες αποθήκευσης.

Πίνακας 6.1

Ρυθμοί υποβάθμισης ποιότητας (k_{sens}) στις 3 θερμοκρασίες αποθήκευσης του ελληνικού καφέ (Βαθμολογία B_0 του δείγματος στην έναρξη της αποθήκευσης, $B_0=8$)

T (°C)	k_{sens} (ημέρες ⁻¹)	R ²
45	0,193	0,992
35	0,129	0,921
25	0,036	0,957

Από τις δοκιμές αποδεκτότητας προκύπτει ότι το κάθε δείγμα ελληνικού καφέ απορρίπτεται από τους δοκιμαστές όταν λάβει βαθμολογία 5. Έτσι αν θεωρήσουμε ότι το όριο λήξης της διατηρησιμότητας για τον ελληνικό καφέ είναι η βαθμολογία 5 ($B_f=5$), τότε σύμφωνα με την εξίσωση 6.1 και λαμβάνοντας υπόψιν τους ρυθμούς υποβάθμισης της ποιότητας k_{sens} (Πίνακας 6.1) για τις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης, υπολογίζεται ο χρόνος ζωής του ελληνικού καφέ (Πίνακας 6.2).

Πίνακας 6.2

Χρόνος ζωής ελληνικού καφέ, ενεργότητας νερού $a_w=0,52$ για θερμοκρασίες αποθήκευσης, T, 25, 35 και 45°C (Τελική βαθμολογία B_i του δείγματος, $B_i=5$)

T (°C)	Χρόνος ζωής ελληνικού καφέ, t (ημέρες)
45	15
35	23
25	84

6.1.2 Εξάρτηση από τη θερμοκρασία

Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στο ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας, όπως προέκυψε από τις δοκιμές ηδονικής κλίμακας του ελληνικού καφέ περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius. Η γραμμικοποιημένη εκδοχή της είναι:

$$\ln k_{sens} = \ln k_{sens_{ref}} + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \quad (6.2)$$

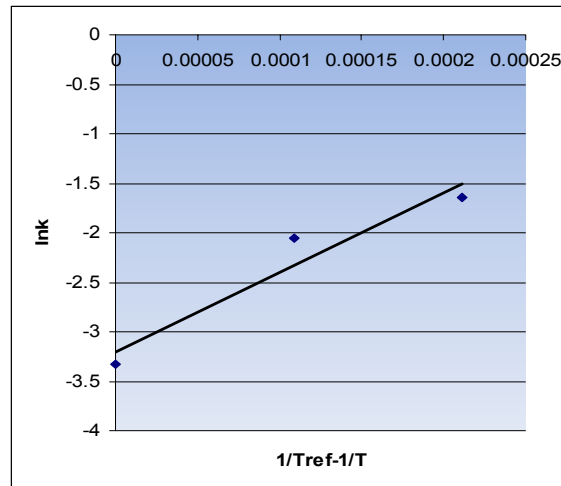
όπου k_{sens} είναι ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας, όπως προέκυψε από τις δοκιμές ηδονικής κλίμακας, $k_{sens,ref}$ ο αντίστοιχος ρυθμός στη θερμοκρασία αναφοράς T_{ref} , E_a η ενέργεια ενεργοποίησης, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8,314 J/mol*K), και T η απόλυτη θερμοκρασία αποθήκευσης του καφέ (K). Ως θερμοκρασία αναφοράς T_{ref} επιλέχθηκε η τιμή 25 °C. Στον πίνακα 6.3 παρουσιάζονται τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του διαγράμματος 6.4 σύμφωνα με την εξίσωση (6.2).

Πίνακας 6.3

Δεδομένα για την κατασκευή του διαγράμματος Arrhenius για το ρυθμό υποβάθμισης ποιότητας k_{sens} ελληνικού καφέ υπό $a_w = 0.52$

T (K)	$1/T_{ref}-1/T$ (1/K) * 10^{-4}	k_{sens} (ημέρες ⁻¹)	ln k_{sens}
318	2,11	0,193	-1,65
308	1,09	0,127	-2,05
298	0,00	0,036	-3,33

Από το παρακάτω διάγραμμα προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης E_a ίση με 66,9 KJ/mol ($R^2=0,9274$) και ο ρυθμός υποβάθμισης ποιότητας στη θερμοκρασία αναφοράς $k_{sens,ref}=0,0356$ ημέρες⁻¹. Σύμφωνα με αποτελέσματα προηγούμενης εργασίας (Ορφανού, 2008), η ενέργεια ενεργοποίησης E_a κυμάνθηκε από 22-32 KJ/mol για δείγματα ελληνικού καφέ ενεργότητας νερού 0,15-0,33, αποθηκευμένα στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας. Από τα δεδομένα αυτά φαίνεται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης E_a επηρεάζεται από την ενεργότητα νερού. Πιο συγκεκριμένα για αύξηση της τιμής της ενεργότητας νερού παρατηρείται αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης.



Σχήμα 6.4: Εφαρμογή του μοντέλου Arrhenius στο ρυθμό υποβάθμισης ποιότητας k_{sens} ελληνικού καφέ ενεργότητας νερού 0,52, αποθηκευμένου σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45°C

6.1.3 Εξάρτηση από την ενεργότητα νερού

Σύμφωνα με προηγούμενη εργασία (Ορφανού, 2008), η επίδραση της ενεργότητας νερού στο ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας, όπως προέκυψε από τις δοκιμές ηδονικής κλίμακας του ελληνικού καφέ περιγράφεται από μια γραμμική εξίσωση της μορφής :

$$k_{sens} = C_{sens} * (a_w - a_{wref}) + k_{sens\ ref} \quad (6.3)$$

όπου k_{sens} είναι ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας, όπως προέκυψε από τις δοκιμές ηδονικής κλίμακας (ημέρες⁻¹), $k_{sens\ ref}$ ο αντίστοιχος ρυθμός στην ενεργότητα νερού αναφοράς a_{wref} , C_{sens} σταθερά (ημέρες⁻¹) και a_w η ενεργότητα νερού του αποθηκευμένου καφέ. Ως ενεργότητα νερού αναφοράς (a_{wref}) επιλέχθηκε η τιμή 0,15 (τιμή που μετρήθηκε για τον συσκευασμένο καφέ). Ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας δεν παρουσίασε σημαντικές διαφορές (κυμάνθηκε από 0,029 έως 0,051 ημέρες⁻¹) για τιμές ενεργότητας νερού από 0,15-0,33 (Ορφανού, 2008). Αντιθέτως στην τιμή $a_w=0,52$ που ε-

ξετάσαμε, σημειώθηκε αύξηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας k_{sens} , όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 6.3. Με την προσθήκη της τιμής ενεργότητας νερού 0,52 για το ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας ελληνικού καφέ, η εξίσωση 6.3 δε μπορεί να περιγράψει την εξάρτηση από την ενεργότητα νερού και έτσι καταλήγουμε στην εξίσωση 6.4 (Πίνακας 6.4, Σχήμα 6.5).

$$k_{sens} = k_{sens\ ref} * \exp[C_{sens} *(a_w - a_{wref})] \quad (6.4)$$

όπου k_{sens} είναι ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας, όπως προέκυψε από τις δοκιμές ηδονικής κλίμακας (ημέρες⁻¹), $k_{sens,ref}$ ο αντίστοιχος ρυθμός στην ενεργότητα νερού αναφοράς a_{wref} , C_{sens} σταθερά και a_w η ενεργότητα νερού του αποθηκευμένου καφέ. Ως ενεργότητα νερού αναφοράς (a_{wref}) επιλέχθηκε η τιμή 0.15.

Πίνακας 6.4

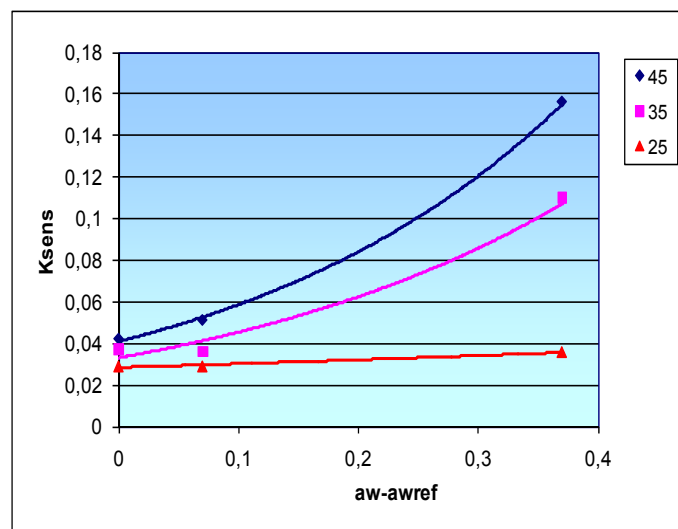
Ρυθμοί υποβάθμισης ποιότητας (k_{sens}) του ελληνικού καφέ σε θερμοκρασίες αποθήκευσης 25, 35 και 45 °C και ενεργότητας νερού 0,15, 0,22 (Ορφανού, 2008) και 0,52.

a_w	T (°C)	k_{sens} (ημέρες⁻¹)
0.15	45	0,042
	35	0,037
	25	0,029
0.22	45	0,051
	35	0,036
	25	0,029
0.52	45	0,193
	35	0,129
	25	0,036

Πίνακας 6.5

Τιμές των σταθερών C_{sens} και του ρυθμού $k_{sens,ref}$ για την εξάρτηση του k_{sens} από την ενεργότητα νερού στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (εξίσωση 6.4).

T (°C)	$k_{sens,ref}$	C_{sens}	R^2
45	0,0409	3,60	0,998
35	0,0331	3,18	0,960
25	0,0285	0,61	0,938



Σχήμα 6.5: Εξάρτηση του ρυθμού υποβάθμισης ποιότητας k_{sens} ελληνικού καφέ αποθηκευμένου σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45°C από την ενεργότητα νερού.

Για υψηλές τιμές ενεργότητας νερού, η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης οδηγεί σε σταδιακή αύξηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας του ελληνικού καφέ. Πιο συγκεκριμένα για μετάβαση από τους 25 στους 45 °C για ενεργότητα νερού 0,52, ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας του ελληνικού καφέ (k_{sens}) πενταπλασιάζεται (από 0,036 λαμβάνει την

τιμή 0,193 ημέρες⁻¹). Επίσης για δεδομένη θερμοκρασία (για παράδειγμα 45 °C), η αύξηση της ενεργότητας νερού από 0,15 σε 0,52, οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας από 0,042 σε 0,193 ημέρες⁻¹ (τετραπλασιασμός ρυθμού υποβάθμισης ποιότητας).

6.1.4 Μοντελοποίηση της επίδρασης της θερμοκρασίας και της ενεργότητας νερού στη διατηρησιμότητα ελληνικού καφέ

Η συνδυαστική επίδραση της θερμοκρασίας και της ενεργότητας νερού στο ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας ελληνικού καφέ εκφράστηκε μέσω ενός μαθηματικού μοντέλου τριών παραγόντων, της μορφής (Σχήμα 6.6):

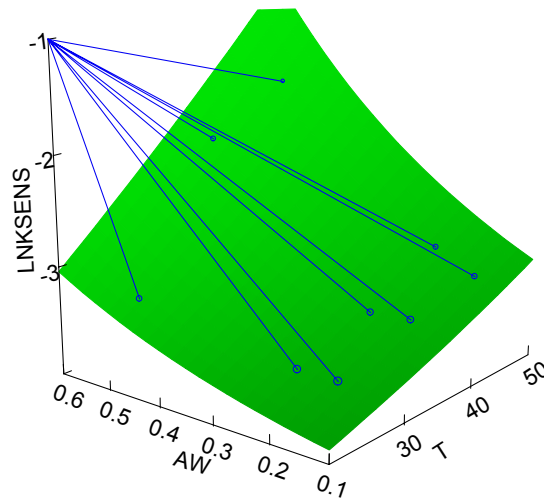
$$\ln k_{sens} = C_1 + C_2 * \left(\frac{e^{C_3 * (a_w - a_{wref})}}{T_{ref} - T} \right) \quad (\text{εξίσωση 6.5})$$

Η συσχέτιση πραγματοποιήθηκε μέσω του προγράμματος SYSTAT. Οι σταθερές του μοντέλου C_1 , C_2 και C_3 δίνονται στον πίνακα 6.6. Οι προβλεπόμενες από το μοντέλο σταθερές του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας έδωσαν ικανοποιητική συσχέτιση με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές.

Πίνακας 6.6

Σταθερές συνδυαστικού μαθηματικού μοντέλου της επίδρασης της θερμοκρασίας και της ενεργότητας νερού στη διατηρησιμότητα ελληνικού καφέ.

C_1	C_2	C_3	R^2
-4,33	-0,023	2,11	0,9970



Σχήμα 6.6: Μοντελοποίηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας υπό την επίδραση της θερμοκρασίας και της ενεργότητας νερού για ελληνικό καφέ

6.2 Υπολογισμός του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας ελληνικού καφέ με βάση τα επιμέρους οργανοληπτικά χαρακτηριστικά

Η υποβάθμιση των επιμέρους οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (ένταση αρώματος, ποιότητα αρώματος, μετάγευση, off taste) του ελληνικού καφέ περιγράφεται από την ακόλουθη εκθετική εξίσωση:

$$(R-B)_i = k_i e^{b_i t} \quad (6.6)$$

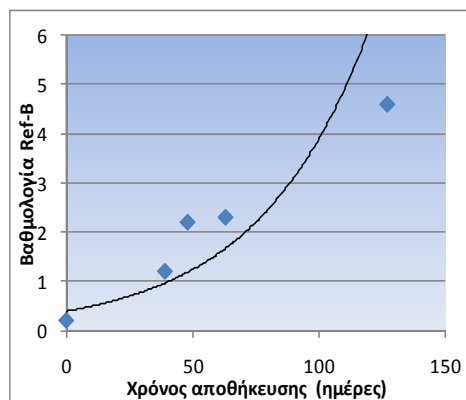
όπου t είναι ο χρόνος αποθήκευσης (ημέρες), b_i ο ρυθμός υποβάθμισης ποιότητας του οργανοληπτικού χαρακτηριστικού i , k_i σταθερά υποβάθμισης ποιότητας του οργανοληπτικού χαρακτηριστικού i , R η βαθμολογία του δείγματος αναφοράς (Reference) στις δοκιμές βαθμολόγησης με κλίμακα και B η βαθμολογία του δείγματος (δείγμα προς μελέτη) στις δοκιμές βαθμολόγησης με κλίμακα.

Ο δείκτης i αντιπροσωπεύει το κάθε ένα από τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και πιο συγκεκριμένα $i=int$ για την ένταση αρώματος, $i=q$ για την ποιότητα αρώματος, $i=ot$ για την ύπαρξη off taste και $i=at$ για τη μετάγευση. Τα δεδομένα παρουσιάζονται αναλυτικά στο παράρτημα, Πίνακας Π.2. Ακολουθούν τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την επεξεργασία για κάθε χαρακτηριστικό.

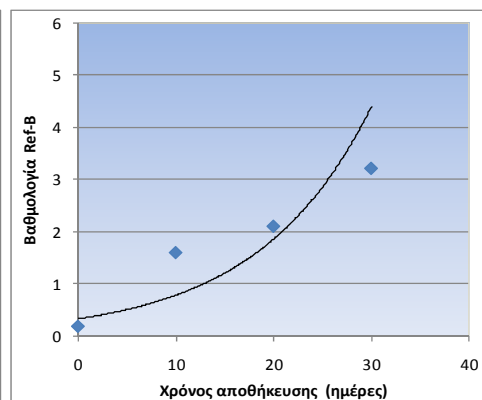
6.2.1 Υπολογισμός του ρυθμού υποβάθμισης ποιότητας ελληνικού καφέ με βάση το χαρακτηριστικό «ένταση αρώματος»-εξάρτηση από τη θερμοκρασία και την ενεργότητα νερού.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα της διαφοράς στη βαθμολογία του κάθε δείγματος από το δείγμα αναφοράς (Ref-B) με το χρόνο αποθήκευσης για το χαρακτηριστικό «ένταση αρώματος» για τις τρεις θερμοκρασίες 25, 35 και 45 °C. Με προσαρμογή στην εξίσωση (6.6) υπολογίζονται οι σταθερές υποβάθμισης k_{int} και οι ρυθμοί υποβάθμισης b_{int} της ποιότητας του χαρακτηριστικού «ένταση αρώματος» στις θερμοκρασίες αποθήκευσης (Πίνακας 6.7).

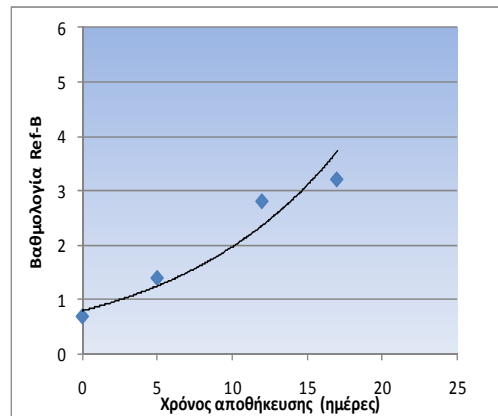
(α)



(β)



(γ)



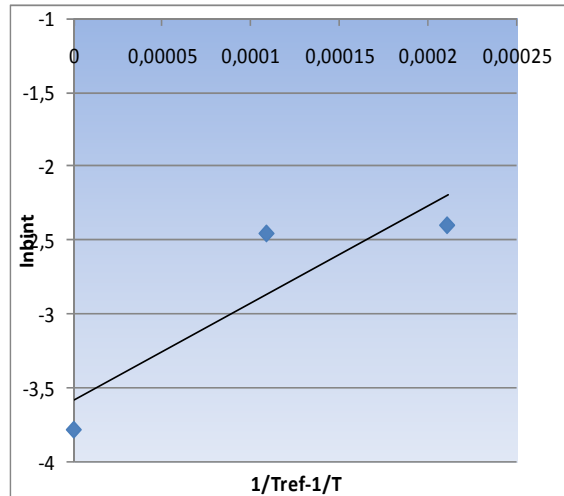
Σχήμα 6.7: Βαθμολογία (R-B) για το χαρακτηριστικό «ένταση αρώματος» σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης του ελληνικού καφέ, αποθηκευμένου υπό (α) 25, (β) 35 και (γ) 45 °C.

Πίνακας 6.7

Τιμές των σταθερών υποβάθμισης k_{int} και των ρυθμών υποβάθμισης b_{int} της ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «ένταση αρώματος» σε θερμοκρασίες αποθήκευσης 25, 35 και 45°C.

T (°C)	k_{int}	b_{int}	R^2
45	0,796	0,0908	0,946
35	0,334	0,0859	0,808
25	0,398	0,0228	0,789

Η εξάρτηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «ένταση αρώματος» από τη θερμοκρασία μελετήθηκε μέσω της εξίσωσης Arrhenius (εξίσωση 6.2, σχήμα 6.8). Η ενέργεια ενεργοποίησης υπολογίστηκε από το παρακάτω διάγραμμα σε 54,9 KJ/mol ($R^2=0,7954$)



Σχήμα 6.8: Εφαρμογή του μοντέλου Arrhenius στο ρυθμό υποβάθμισης ποιότητας b_{int} ελληνικού καφέ ενεργότητας νερού 0,52, αποθηκευμένου σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45°C.

- **Εξάρτηση από την ενεργότητα νερού**

Η εξάρτηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «ένταση αρώματος» από την ενεργότητα νερού υπολογίζεται από την εξίσωση:

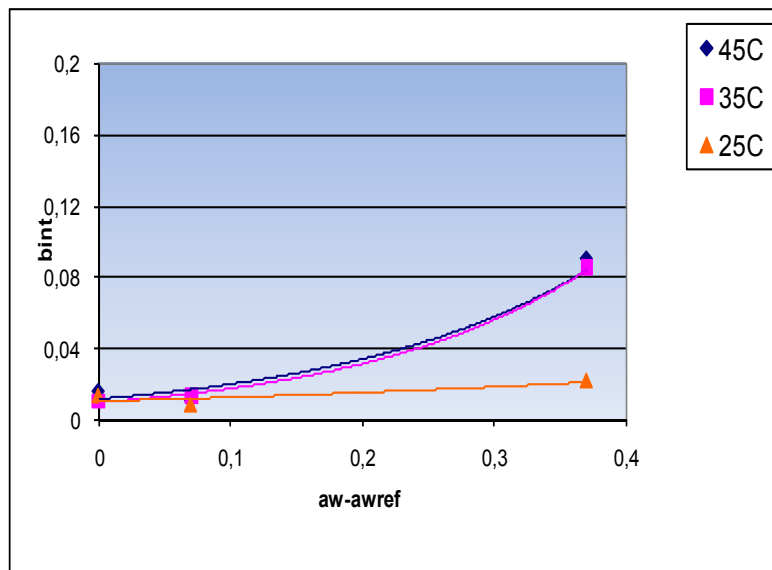
$$b_{int} = b_{int,ref} * \exp[C_{int} * (a_w - a_{wref})] \quad (6.7)$$

όπου b_{int} είναι ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας, όπως προέκυψε από τις δοκιμές ηδονικής κλίμακας (ημέρες⁻¹), $b_{int,ref}$ ο αντίστοιχος ρυθμός στην ενεργότητα νερού αναφοράς a_{wref} , C_{int} σταθερά και a_w η ενεργότητα νερού του αποθηκευμένου καφέ. Ως ενεργότητα νερού αναφοράς (a_{wref}) επιλέχθηκε η τιμή 0,15. Με προσαρμογή των τιμών b_{int} που υπολογίστηκαν για τις ενεργότητες νερού 0,15, 0,22 και 0,52 (Πίνακας 6,8, σχήμα 6,9) προκύπτουν οι σταθερές $b_{int,ref}$ και C_{int} (Πίνακας 6,9).

Πίνακας 6.8

Ρυθμοί υποβάθμισης ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «ένταση αρώματος» (b_{int}) του ελληνικού καφέ σε θερμοκρασίες αποθήκευσης 25, 35 και 45 °C και ενεργότητας νερού 0,15, 0,22 (Ορφανού, 2008) και 0,52.

a_w	T (°C)	b_{int} (ημέρες ⁻¹)
0,15	45	0,017
	35	0,011
	25	0,014
0,22	45	0,012
	35	0,014
	25	0,009
0,52	45	0,091
	35	0,086
	25	0,023



Σχήμα 6.9: Εξάρτηση του ρυθμού υποβάθμισης ποιότητας για το χαρακτηριστικό «ένταση αρώματος» (b_{int}) ελληνικού καφέ αποθηκευμένου σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45°C από την ενεργότητα νερού.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα για ενεργότητα νερού μέχρι 0,22, η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης είναι ανεξάρτητη ως προς το ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «ένταση αρώματος» (b_{int}). Για υψηλές τιμές ενεργότητας νερού παρατηρείται αύξηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας του καφέ. Για ενεργότητα νερού 0,52, η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης από 25 σε 45 °C, οδηγεί σε τετραπλασιασμό του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας (b_{int}). Ωστόσο για δείγματα ελληνικού καφέ αποθηκευμένα στους 35 και 45 °C και ενεργότητας νερού 0,52, δε παρατηρείται σημαντική διαφορά μεταξύ τους ως προς την επίδραση της θερμοκρασίας. Όμως σε σχέση με τη θερμοκρασία των 25 °C παρατηρείται έντονη διαφοροποίηση.

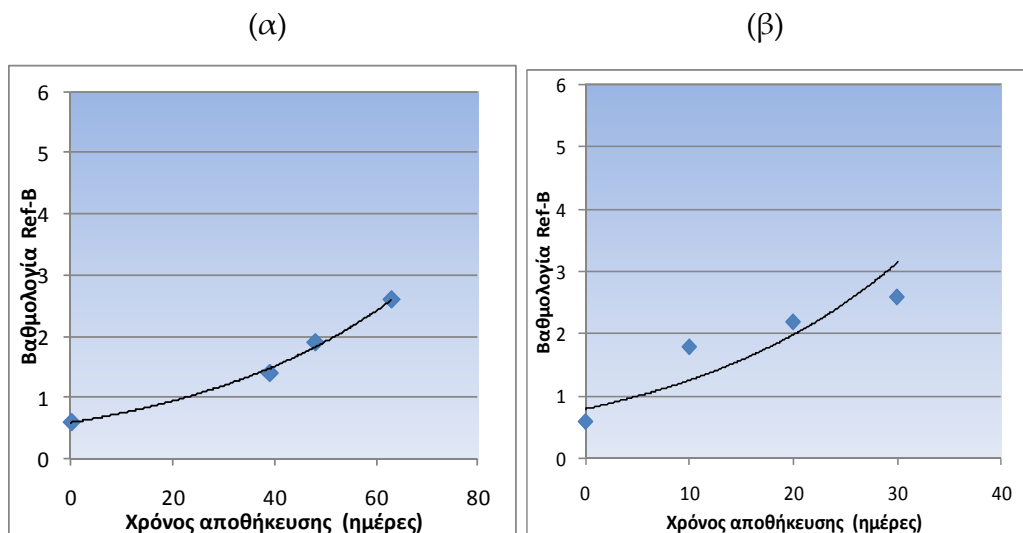
Πίνακας 6.9

Τιμές των σταθερών C_{int} και του ρυθμού $k_{int,ref}$ για την εξάρτηση του b_{int} από την ενεργότητα νερού στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (εξίσωση 6.7).

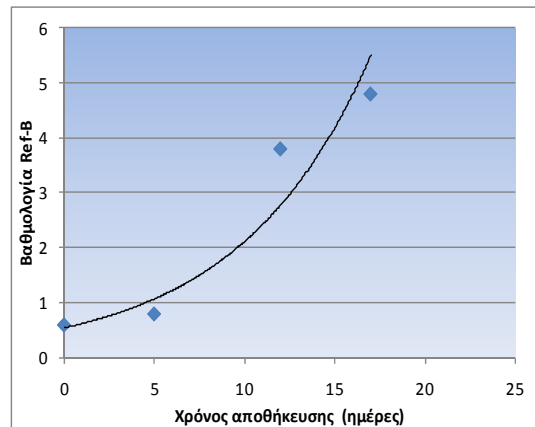
T (°C)	$b_{int,ref}$	C_{int}	R^2
45	0,0120	5,2558	0,8852
35	0,0101	5,7301	0,9928
25	0,0108	1,8456	0,5948

6.2.2 Υπολογισμός του ρυθμού υποβάθμισης ποιότητας ελληνικού καφέ με βάση το χαρακτηριστικό «ποιότητα αρώματος»- εξάρτηση από τη θερμοκρασία και την ενεργότητα νερού.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα της διαφοράς στη βαθμολογία του κάθε δείγματος από το δείγμα αναφοράς (Ref-B) με το χρόνο αποθήκευσης για το χαρακτηριστικό «ποιότητα αρώματος» για τις τρεις θερμοκρασίες 25, 35 και 45 °C. Με προσαρμογή στην εξίσωση (6.6) υπολογίζονται οι σταθερές υποβάθμισης k_q και οι ρυθμοί υποβάθμισης b_q της ποιότητας του χαρακτηριστικού «ένταση αρώματος» στις θερμοκρασίες αποθήκευσης (Πίνακας 6.10).



(γ)



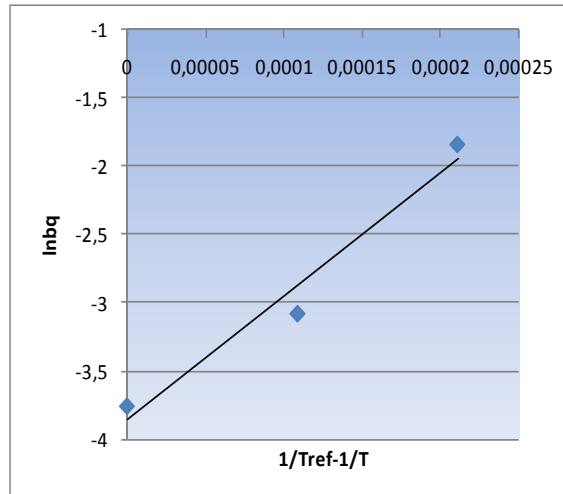
Σχήμα 6.10: Βαθμολογία (R-B) για το χαρακτηριστικό «ποιότητα αρώματος» σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης του ελληνικού καφέ, αποθηκευμένου υπό (α) 25, (β) 35 και (γ) 45 °C.

Πίνακας 6.10

Τιμές των σταθερών υποβάθμισης k_q και των ρυθμών υποβάθμισης b_q της ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «ένταση αρώματος» στις θερμοκρασίες αποθήκευσης 25, 35 και 45°C.

T (°C)	k_q	b_q	R^2
45	0,538	0,137	0,937
35	0,791	0,0460	0,806
25	0,593	0,0234	0,996

Η εξάρτηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «ποιότητα αρώματος» από τη θερμοκρασία μελετήθηκε μέσω της εξίσωσης Arrhenius (εξίσωση 6.2, σχήμα 6.11). Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a υπολογίστηκε από το παρακάτω διάγραμμα σε 75 KJ/mol ($R^2=0,9658$).



Σχήμα 6.11: Εφαρμογή του μοντέλου Arrhenius στο ρυθμό υποβάθμισης ποιότητας b_q ελληνικού καφέ ενεργότητας νερού 0,52, αποθηκευμένου σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45°C

- **Εξάρτηση από την ενεργότητα νερού**

Η εξάρτηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «ποιότητα αρώματος» από την ενεργότητα νερού υπολογίζεται από την εξίσωση:

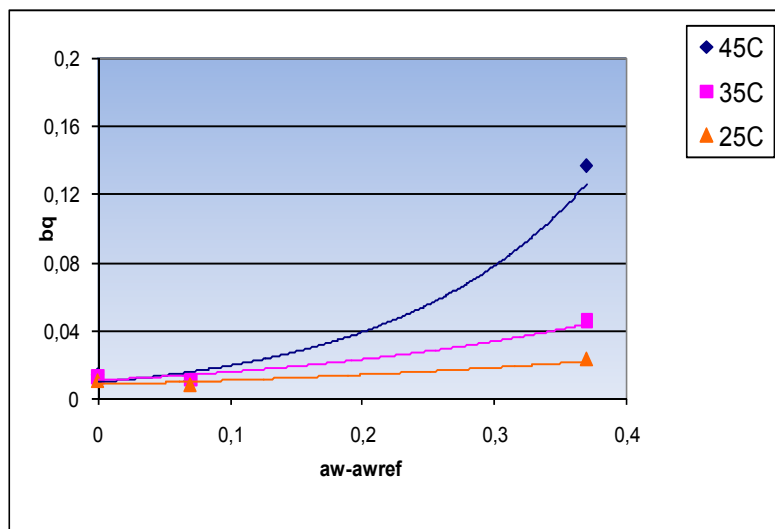
$$b_q = b_{q,ref} * \exp[C_q *(a_w - a_{wref})] \quad (6.8)$$

όπου b_q είναι ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας, όπως προέκυψε από τις δοκιμές ηδονικής κλίμακας (ημέρες-1), $b_{q,ref}$ ο αντίστοιχος ρυθμός στην ενεργότητα νερού αναφοράς a_{wref} , C_q σταθερά και a_w η ενεργότητα νερού του αποθηκευμένου καφέ. Ως ενεργότητα νερού αναφοράς (a_{wref}) επιλέχθηκε η τιμή 0,15. Με προσαρμογή των τιμών b_q που υπολογίστηκαν για τις ενεργότητες νερού 0,15, 0,22 και 0,52 (Πίνακας 6.11, σχήμα 6.12) προκύπτουν οι σταθερές $b_{q,ref}$ και C_q (Πίνακας 6.12).

Πίνακας 6.11

Ρυθμοί υποβάθμισης ποιότητας για το χαρακτηριστικό «ποιότητα αρώματος» (b_q) του ελληνικού καφέ σε θερμοκρασίες αποθήκευσης 25, 35 και 45 °C και ενεργότητας νερού 0,15, 0,22 (Ορφανού, 2008) και 0,52.

a_w	T (°C)	b_q (ημέρες ⁻¹)
0,15	45	0,014
	35	0,013
	25	0,011
0,22	45	0,011
	35	0,012
	25	0,008
0,52	45	0,137
	35	0,046
	25	0,023



Σχήμα 6.12: Εξάρτηση του ρυθμού υποβάθμισης ποιότητας για το χαρακτηριστικό «ποιότητα αρώματος» (b_q) ελληνικού καφέ αποθηκευμένου σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45°C από την ενεργότητα νερού.

Για υψηλές τιμές ενεργότητας νερού, η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης οδηγεί σε σταδιακή αύξηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «ποιότητα αρώματος». Πιο συγκεκριμένα για ενεργότητα νερού 0,52, για μετάβαση από τους 25 στους 45 °C, ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας b_q εξαπλασιάζεται (από 0,023 λαμβάνει την τιμή 0,137 ημέρεσ⁻¹). Επίσης για τη θερμοκρασία των 45 °C, η αύξηση της ενεργότητας νερού από 0,15 σε 0,52 οδηγεί σε αύξηση του b_q πενήντα φορές (από 0,014 λαμβάνει την τιμή 0,137 ημέρεσ⁻¹).

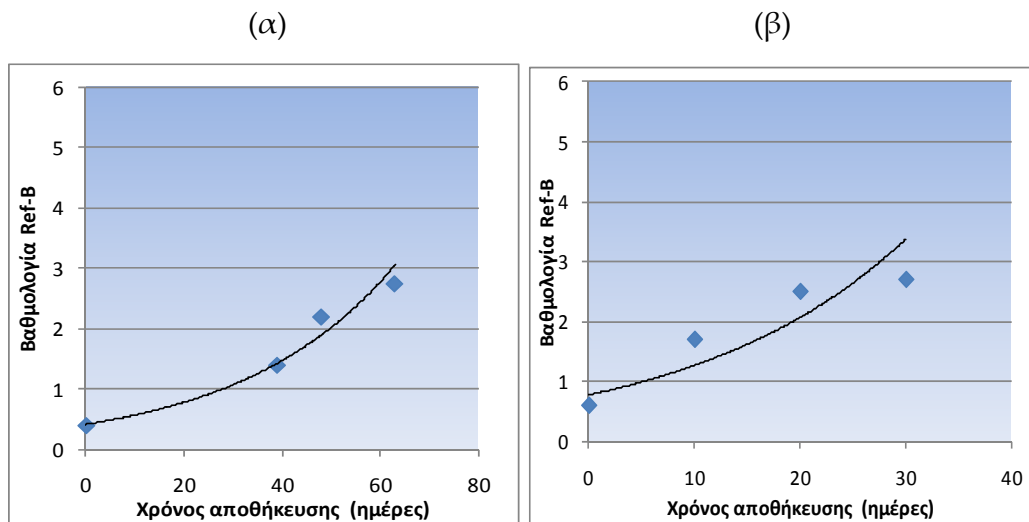
Πίνακας 6.12

Τιμές των σταθερών C_q και του ρυθμού $b_{q,ref}$ για την εξάρτηση του b_q από την ενεργότητα νερού στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (εξίσωση 6.8).

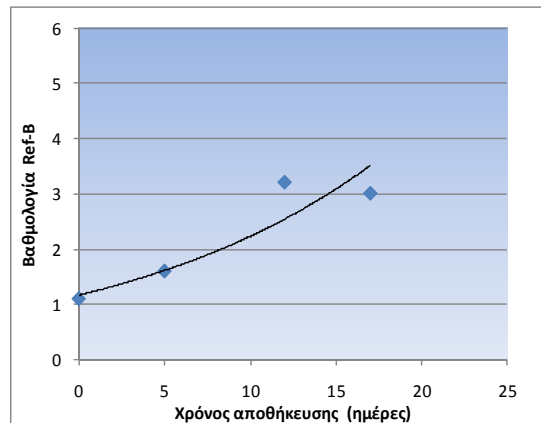
T (°C)	$b_{q,ref}$	C_q	R^2
45	0,0101	6,84	0,922
35	0,0112	3,72	0,937
25	0,0087	2,54	0,837

6.2.3 Υπολογισμός του ρυθμού υποβάθμισης ποιότητας ελληνικού καφέ με βάση το χαρακτηριστικό «μετάγευση»- εξάρτηση από τη θερμοκρασία και την ενεργότητα νερού.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα της διαφοράς στη βαθμολογία του κάθε δείγματος από το δείγμα αναφοράς (Ref-B) με το χρόνο αποθήκευσης για το χαρακτηριστικό «μετάγευση» για τις τρεις θερμοκρασίες 25, 35 και 45 °C. Με προσαρμογή στην εξίσωση 6.6 υπολογίζονται οι σταθερές υποβάθμισης k_{at} και οι ρυθμοί υποβάθμισης b_{at} της ποιότητας του χαρακτηριστικού «μετάγευση» στις θερμοκρασίες αποθήκευσης (Πίνακας 6.13)



(γ)



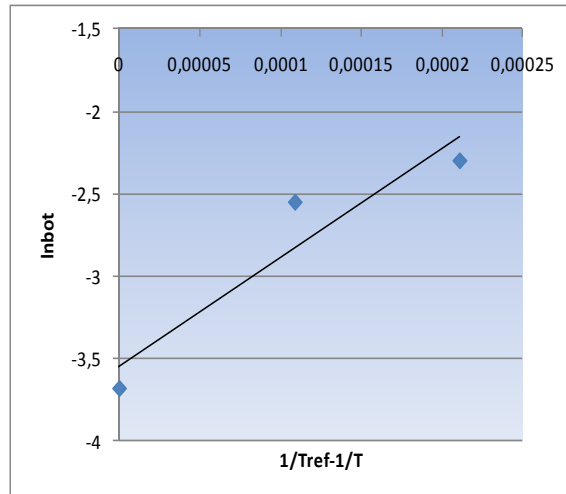
Σχήμα 6.13: Βαθμολογίας (R-B) για το χαρακτηριστικό «μετάγευση» σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης του ελληνικού καφέ, αποθηκευμένου υπό (α) 25, (β) 35 και (γ) 45 °C.

Πίνακας 6.13

Τιμές των σταθερών υποβάθμισης k_{at} και των ρυθμών υποβάθμισης b_{at} της ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «μετάγευση» στις θερμοκρασίες αποθήκευσης 25, 35 και 45°C.

T (°C)	k_{at}	b_{at}	R ²
45	1,17	0,065	0,897
35	0,777	0,049	0,834
25	0,412	0,032	0,985

Η εξάρτηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «μετάγευση» από τη θερμοκρασία μελετήθηκε μέσω της εξίσωσης Arrhenius (εξίσωση 6.2, σχήμα 6.14). Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a υπολογίστηκε από το παρακάτω διάγραμμα σε 28 KJ/mol ($R^2=0,9891$).



Σχήμα 6.14: Εφαρμογή του μοντέλου Arrhenius στο ρυθμό υποβάθμισης ποιότητας b_{at} ελληνικού καφέ ενεργότητας νερού 0,52, αποθηκευμένου σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45°C

- **Εξάρτηση από την ενεργότητα νερού**

Η εξάρτηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «μετάγευση» από την ενεργότητα νερού υπολογίζεται από την εξίσωση:

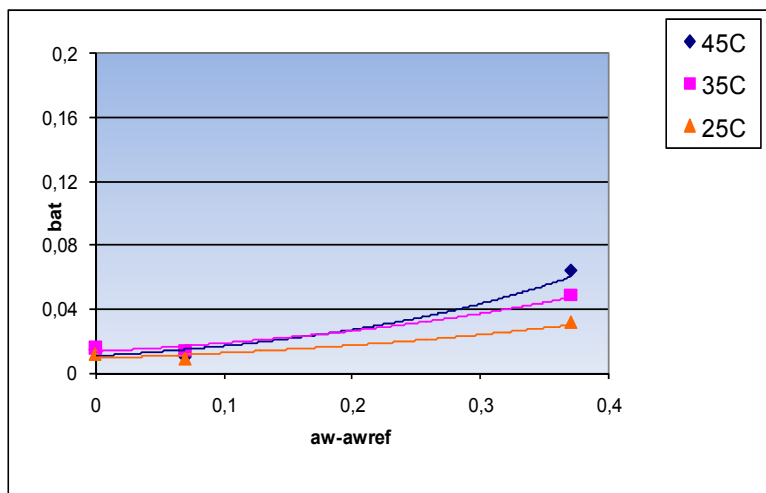
$$b_{at} = b_{at,ref} * \exp[C_{at} * (a_w - a_{wref})] \quad (6.9)$$

όπου b_{at} είναι ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας, όπως προέκυψε από τις δοκιμές ηδονικής κλίμακας (ημέρες-1), $b_{at,ref}$ ο αντίστοιχος ρυθμός στην ενεργότητα νερού αναφοράς a_{wref} , C_{at} σταθερά και a_w η ενεργότητα νερού του αποθηκευμένου καφέ. Ως ενεργότητα νερού αναφοράς (a_{wref}) επιλέχθηκε η τιμή 0,15. Με προσαρμογή των τιμών b_{at} που υπολογίστηκαν για τις ενεργότητες νερού 0,15, 0,22 και 0,52 (Πίνακας 6.14, σχήμα 6.15) προκύπτουν οι σταθερές $b_{at,ref}$ και C_{at} (Πίνακας 6.15).

Πίνακας 6.14

Ρυθμοί υποβάθμισης ποιότητας για το χαρακτηριστικό «μετάγευση» (b_{at}) του ελληνικού καφέ σε θερμοκρασίες αποθήκευσης 25, 35 και 45 °C και ενεργότητας νερού 0,15, 0,22 (Ορφανού, 2008) και 0,52.

a_w	T (°C)	b_{at} (ημέρες ⁻¹)
0,15	45	0,015
	35	0,016
	25	0,012
0,22	45	0,001
	35	0,014
	25	0,009
0,52	45	0,065
	35	0,049
	25	0,032



Σχήμα 6.15: Εξάρτηση του ρυθμού υποβάθμισης ποιότητας για το χαρακτηριστικό «μετάγευση» (b_{at}) ελληνικού καφέ αποθηκευμένου σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45°C από την ενεργότητα νερού.

Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι για ενεργότητα νερού μέχρι την τιμή 0,22, η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης είναι ανεξάρτητη ως προς το ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «μετάγευση». Για ενεργότητα νερού 0,52, η μετάβαση από τους 25 στους 45 °C οδηγεί σε διπλασιασμό του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας b_{at} . Σε σύγκριση με τα αντίστοιχα διαγράμματα για τα χαρακτηριστικά «ένταση αρώματος» και «ποιότητα αρώματος» καθώς και για τη γενική εντύπωση, φαίνεται ότι η ενεργότητα και η θερμοκρασία δεν επηρεάζει το ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας b_{at} στο βαθμό που συμβαίνει για τα άλλα επιμέρους χαρακτηριστικά (ένταση και ποιότητα αρώματος, γενική εντύπωση).

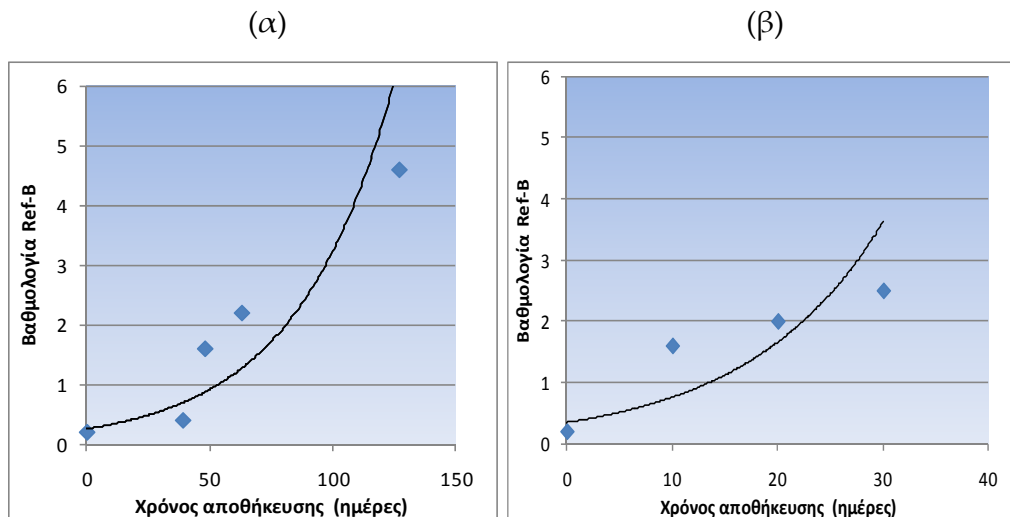
Πίνακας 6.15

Τιμές των σταθερών C_{at} και του ρυθμού $b_{at,ref}$ για την εξάρτηση του b_{at} από την ενεργότητα νερού στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (εξίσωση 6.9).

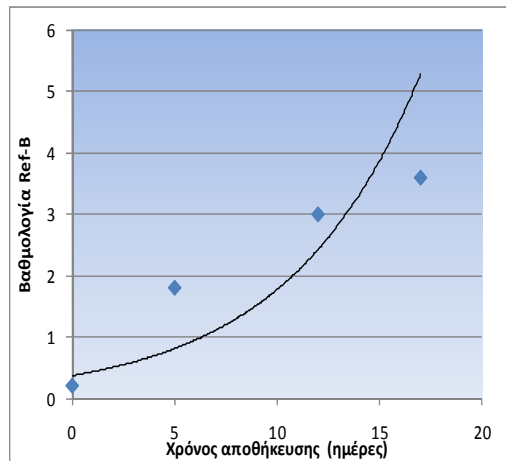
T (°C)	$b_{at,ref}$	C_{at}	R^2
45	0,011	4,69	0,865
35	0,013	3,42	0,938
25	0,009	3,24	0,849

6.2.4 Υπολογισμός του ρυθμού υποβάθμισης ποιότητας ελληνικού καφέ με βάση το χαρακτηριστικό «off taste»- εξάρτηση από τη θερμοκρασία και την ενεργότητα νερού.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα της διαφοράς στη βαθμολογία του κάθε δείγματος από το δείγμα αναφοράς (Ref-B) με το χρόνο αποθήκευσης για το χαρακτηριστικό «off taste» για τις τρεις θερμοκρασίες 25, 35 και 45 °C. Με προσαρμογή στην εξίσωση 6.6 υπολογίζονται οι σταθερές υποβάθμισης k_{ot} και οι ρυθμοί υποβάθμισης b_{ot} της ποιότητας του χαρακτηριστικού «ύπαρξη off taste» στις θερμοκρασίες αποθήκευσης (Πίνακας 6.16).



(γ)



Σχήμα 6.16: Βαθμολογίας (R-B) για το χαρακτηριστικό «off taste» σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης του ελληνικού καφέ, αποθηκευμένου υπό (α) 25, (β) 35 και (γ) 45 οC.

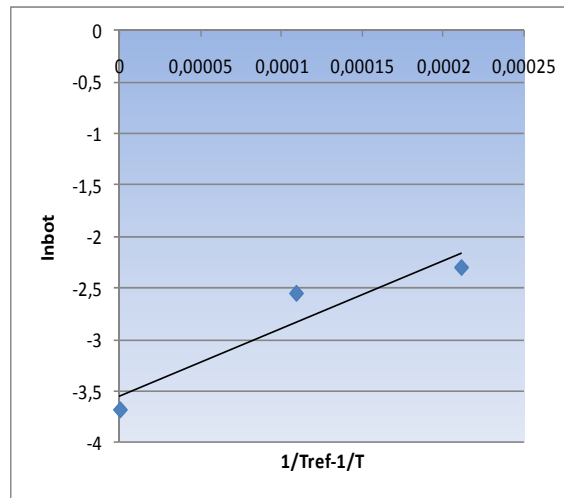
Πίνακας 6.16

Τιμές των σταθερών υποβάθμισης k_{ot} και των ρυθμών υποβάθμισης b_{ot} της ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «ύπαρξη off taste» σε θερμοκρασίες αποθήκευσης 25, 35 και 45°C.

T (°C)	k_{ot}	b_{ot}	R^2
45	0,373	0,156	0,772
35	0,349	0,078	0,746
25	0,261	0,025	0,826

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τον παραπάνω πίνακα, δεν ήταν ικανοποιητική η μαθηματική προσέγγιση για το χαρακτηριστικό «ύπαρξη off taste».

Η εξάρτηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «off taste» από τη θερμοκρασία μελετήθηκε μέσω της εξίσωσης Arrhenius (εξίσωση 6.2, σχήμα 6.17). Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a υπολογίστηκε από το παρακάτω διάγραμμα σε 54,7 KJ/mol ($R^2=0,8931$).



Σχήμα 6.17: Εφαρμογή του μοντέλου Arrhenius στο ρυθμό υποβάθμισης ποιότητας b_{ot} ελληνικού καφέ ενεργότητας νερού 0,52, αποθηκευμένου σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45°C

- **Εξάρτηση από την ενεργότητα νερού**

Η εξάρτηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας με βάση το χαρακτηριστικό «ποιότητα αρώματος» από την ενεργότητα νερού υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$b_{ot} = b_{ot,ref} * \exp[C_{ot} *(a_w - a_{wref})] \quad (6.10)$$

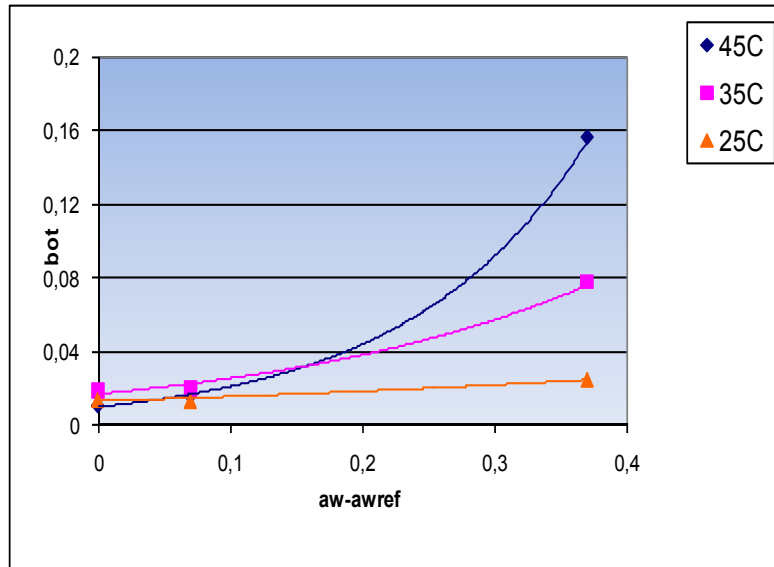
όπου b_{ot} είναι ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας, όπως προέκυψε από τις δοκιμές ηδονικής κλίμακας (ημέρες-1), $b_{ot,ref}$ ο αντίστοιχος ρυθμός στην ενεργότητα νερού αναφοράς a_{wref} , C_{ot} σταθερά και a_w η ενεργότητα νερού

του αποθηκευμένου καφέ. Ως ενεργότητα νερού αναφοράς (a_{wref}) επιλέχθηκε η τιμή 0,15. Με προσαρμογή των τιμών b_{ot} που υπολογίστηκαν για τις ενεργότητες νερού 0,15, 0,22 και 0,52 (Πίνακας 6.17, σχήμα 6.18) προκύπτουν οι σταθερές $b_{ot,ref}$ και C_{ot} (Πίνακας 6.18).

Πίνακας 6.17

Ρυθμοί υποβάθμισης ποιότητας για το χαρακτηριστικό «ύπαρξη off taste» (b_{ot}) του ελληνικού καφέ σε θερμοκρασίες αποθήκευσης 25, 35 και 45 °C και ενεργότητας νερού 0,15, 0,22 (Ορφανού, 2008) και 0,52.

a_w	T (°C)	b_{ot} (ημέρες⁻¹)
0,15	45	0,011
	35	0,019
	25	0,014
0,22	45	0,016
	35	0,020
	25	0,014
0,52	45	0,156
	35	0,078
	25	0,025



Σχήμα 6.18: Εξάρτηση του ρυθμού υποβάθμισης ποιότητας για το χαρακτηριστικό «ποιότητα αρώματος» (b_{ot}) ελληνικού καφέ αποθηκευμένου σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45°C από την ενεργότητα νερού.

Για χαμηλές τιμές ενεργότητας νερού, δεν παρατηρείται εξάρτηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας b_{ot} από την αύξηση της θερμοκρασίας. Όμως για υψηλές τιμές ενεργότητας νερού, η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης οδηγεί σε σταδιακή αύξηση του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας του ελληνικού καφέ με βάση το χαρακτηριστικό «ύπαρξη off taste». Πιο συγκεκριμένα για ενεργότητα νερού 0,52, η μετάβαση από τους 25 στους 45 °C, οδηγεί σε εξαπλασιασμό του ρυθμού υποβάθμισης b_{ot} (από 0,025 σε 0,156 ημέρες⁻¹). Επίσης για θερμοκρασία αποθήκευσης 45 °C, η αύξηση της ενεργότητας νερού από 0,15 σε 0,52 οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού υποβάθμισης b_{ot} κατά δεκατέσσερις φορές (από 0,011 λαμβάνει την τιμή 0,156 ημέρες⁻¹).

Πίνακας 6.18

Τιμές των σταθερών C_{ot} και του ρυθμού $b_{ot,ref}$ για την εξάρτηση του b_{ot} από την ενεργότητα νερού στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (εξίσωση 6.10).

T (°C)	$b_{ot,ref}$	C_{ot}	R^2
45	0,010	7,35	0,999
35	0,017	4,03	0,979
25	0,013	1,68	0,943

6.3 Αποτελέσματα οργανοληπτικής αξιολόγησης με τριγωνική δοκιμή

Οι δοκιμαστές κατά την οργανοληπτική αξιολόγηση πραγματοποίησαν τριγωνική δοκιμή. Ο κάθε δοκιμαστής είχε μπροστά του τρία φλιτζάνια ελληνικού καφέ κωδικοποιημένα με τυχαίους τριψήφιους αριθμούς. Η τριάδα αυτή περιείχε δύο δείγματα αναφοράς (δείγματα reference) και ένα δείγμα προς μελέτη. Οι δοκιμαστές καλούνταν να επιλέξουν ποιο δείγμα από τα τρία είναι το διαφορετικό. Για τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων των τριγωνικών δοκιμών χρησιμοποιήθηκε ανάλυση διακύμανσης (ANOVA). Στον πίνακα Π.2 του παραρτήματος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης καθώς και πίνακας Π.3 για την αποδεκτότητα του προϊόντος για δείγματα αποθηκευμένα στους 25, 35 και 45 °C.

Για δείγμα καφέ αποθηκευμένο στους 25 °C για 39 ημέρες παρατηρούμε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τριών δειγμάτων ($F > F_{crit}$). Ωστόσο το δείγμα με τον μικρότερο μέσο όρο (0,2) δεν είναι το διαφορετικό, κάτι που σημαίνει ότι οι δοκιμαστές δεν μπόρεσαν να εντοπίσουν το ποιοτικά υποβαθμισμένο δείγμα έναντι των δειγμάτων reference. Στις 48 ημέρες αποθήκευσης υπάρχει στατιστικά σημαντική δια-

φορά μεταξύ των τριών δειγμάτων ($F > F_{crit}$). Επιπλέον ο μέσος όρος για το διαφορετικό δείγμα είναι ο μικρότερος, κάτι που σημαίνει ότι οι δοκιμαστές εντόπισαν το διαφορετικό-ποιοτικά υποβαθμισμένο δείγμα. Η ίδια τάση ακολουθήθηκε και για τις 63 και 127 ημέρες αποθήκευσης. Από την πάροδο 48 ημερών και μετά οι δοκιμαστές μπορούν και αντιλαμβάνονται τη διαφορά στα προς μελέτη δείγματα. Επίσης σημειώνεται ότι στο τεστ αποδεκτότητας που πραγματοποίησαν οι δοκιμαστές, στις 63 ημέρες αποθήκευσης η αποδεκτότητα του προϊόντος ήταν 50% και ο χρόνος ζωής του προϊόντος υπολογίστηκε σε 84 ημέρες από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων της ηδονικής κλίμακας (γενική εντύπωση).

Για δείγμα καφέ αποθηκευμένο στους 35 °C για 10 ημέρες παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τριών δειγμάτων καθώς $F < F_{crit}$. Ωστόσο οι δοκιμαστές εντόπισαν το διαφορετικό δείγμα, κάτι που φαίνεται από το ότι αυτό έχει το μικρότερο μέσο όρο έναντι των δύο δειγμάτων reference. Στις 20 ημέρες αποθήκευσης υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τριών δειγμάτων ($F > F_{crit}$) και οι δοκιμαστές έχουν εντοπίσει το διαφορετικό δείγμα. Η ίδια τάση ακολουθήθηκε και για το δείγμα που ήταν αποθηκευμένο για 30 ημέρες στην ίδια θερμοκρασία. Συνεπώς οι δοκιμαστές μετά την πάροδο 20 ημερών αποθήκευσης μπορούν και αντιλαμβάνονται το ποιοτικά υποβαθμισμένο δείγμα.

Για δείγμα καφέ αποθηκευμένο στους 45 °C για 5 ημέρες παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τριών δειγμάτων ($F < F_{crit}$) και οι δοκιμαστές δε μπορούν να εντοπίσουν το διαφορετικό δείγμα. Στις 12 ημέρες αποθήκευσης παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των τριών δειγμάτων και ο μέσος όρος που συγκέντρωσε το διαφορετικό-ποιοτικά υποβαθμισμένο δείγμα είναι ο μικρότερος, κάτι που σημαίνει ότι οι δοκιμαστές έχουν εντοπίσει το διαφορετικό δείγμα. Η ίδια τάση ακολουθήθηκε και για τις 17 και 25 ημέρες αποθήκευσης. Επι-

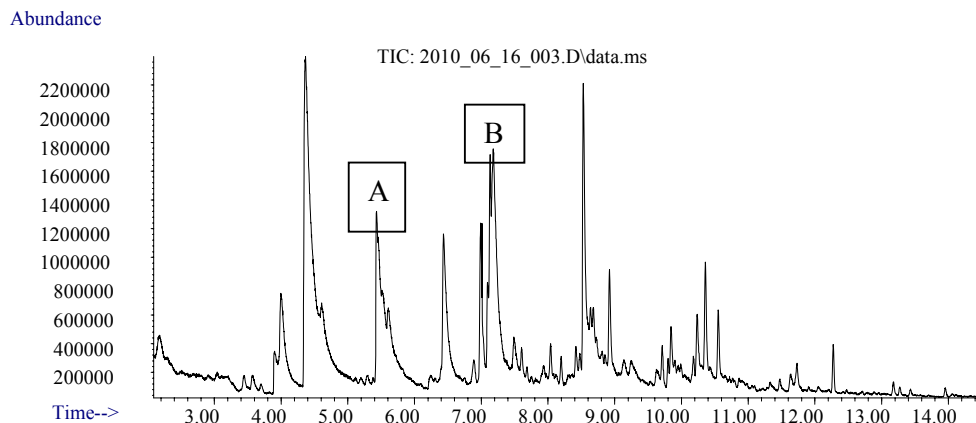
προσθέτως στο τεστ αποδεκτότητας, το δείγμα που ήταν αποθηκευμένο για 12 ημέρες ήταν κατά 60 % αποδεκτό, ενώ για δείγμα αποθηκευμένο για 17 ημέρες η αποδεκτότητα αυτού ήταν 50 %. Σημειώνεται ότι ο χρόνος ζωής του ελληνικού καφέ αποθηκευμένου στους 45 °C υπολογίστηκε σε 15 ημέρες με βάση τα αποτελέσματα της ηδονικής κλίμακας για τη γενική εντύπωση.

Παρατηρούμε ότι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την τριγωνική δοκιμή συμφωνούν με τα αποτελέσματα της δοκιμής αποδεκτότητας καθώς και με αυτά της ηδονικής κλίμακας για τη γενική εντύπωση.

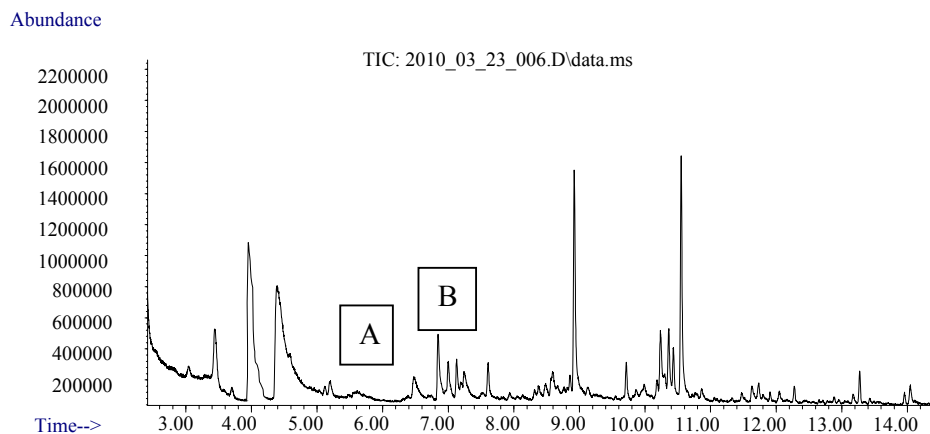
6.4 Αποτελέσματα ενόργανων μετρήσεων πτητικών ουσιών ελληνικού καφέ

6.4.1 Αρωματικά χαρακτηριστικά φρέσκου ελληνικού καφέ

Το χαρακτηριστικό άρωμα του καφέ οφείλεται στα πτητικά συστατικά που το απαρτίζουν, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Πιο συγκεκριμένα, στο αρωματικό προφίλ του ελληνικού καφέ ανιχνεύτηκαν 32 πτητικές ουσίες. Στο παράρτημα παρουσιάζονται οι χρόνοι έκλουσης και το βασικό ιόν για κάθε ουσία καθώς και ενδεικτικά φάσματα μάζας για τις κυριότερες ουσίες. Παρακάτω δίνεται ένα ενδεικτικό χρωματογράφημα του αρώματος φρέσκου ελληνικού καφέ καθώς και χρωματογράφημα ποιοτικά υποβαθμισμένου καφέ (ενεργότητα νερού 0,52, αποθηκευμένου στους 25 °C για 127 ημέρες) :



Σχήμα 6.19: Ενδεικτικό χρωματογράφημα του κλασσικού ελληνικού καφέ



Σχήμα 6.20: Χρωματογράφημα ποιοτικά υποβαθμισμένου καφέ

Με βάση τα χρωματογραφήματα παρατηρείται μείωση της συνολικής απόκρισης των ουσιών, κάτι που υποδηλώνει μείωση της έντασης του αρώματος του ελληνικού καφέ. Για το συγκεκριμένο δείγμα, η συνολική απόκριση των ουσιών μειώθηκε κατά 56,5% από το αντίστοιχο δείγμα φρέσκου ελληνικού καφέ. Επίσης μπορεί να παρατηρηθεί ότι κάποιες κορυφές μειώθηκαν σε πολύ πιο σημαντικό βαθμό από κάποιες άλλες, όπως για παράδειγμα οι κορυφές Α και Β που αντιστοιχούν και οι δύο σε πυραζίνες. Συνεπώς από μία πρώτη ποιοτική αποτίμηση των χρωματογραφημάτων διαπιστώνεται ότι το «μπαγιάτεμα» του καφέ έχει τόσο ποιοτικό όσο και ποσοτικό αντίκτυπο στα αρωματικά συστατικά του ελληνικού καφέ. Οι ουσίες που ανιχνεύτηκαν στον ελληνικό καφέ παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (πίνακας 6.19):

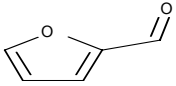
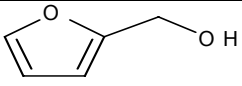
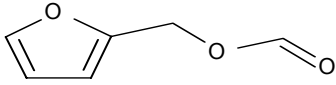
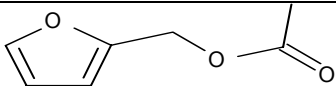
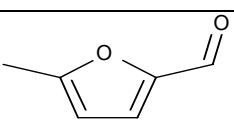
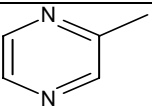
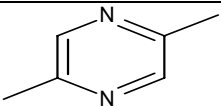
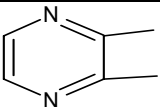
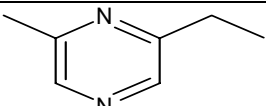
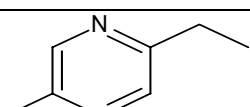
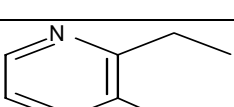
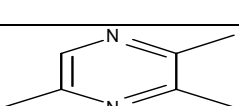
Πίνακας 6.19: Ουσίες που ανιχνεύτηκαν στον ελληνικό καφέ

ΕΝΩΣΕΙΣ
3-μεθυλοβουτανάλη
2-μεθυλοβουτανάλη
1-υδροξυ-2-προπανόνη
2,3-πεντανεδιόνη
3-υδροξυ-2-βουτανόνη
methyl acetate
πυραζίνη
1-Η-πυρόλη
πυριδίνη
εξανάλη
2-methyltetrahydrofuran-3-one
2-μεθυλο πυραζίνη
φουρφουράλη
φουρφουριλική αλκοόλη
επτανάλη
furfuryl formate
2,5-διμέθυλο πυραζίνη
2,3-διμέθυλο πυραζίνη

5-μεθυλο φουρφοουράλη
2-αμυλ-φουράνιο
furfuryl acetate
2-αιθυλο 6-μέθυλο πυραζίνη
2-αιθυλο 5-μέθυλο πυραζίνη
2-αιθυλο 3-μέθυλο πυραζίνη
pyrazinamide
2-αιθυλο 1-εξανόλη
trans-2-οκτενάλη
3-αιθυλο 2,5-διμέθυλο πυραζίνη
di-Limonene
εννεανάλη
2,3-διαιθυλο 5-μέθυλο πυραζίνη
δεκανάλη

Ωστόσο δύο είναι οι κυριότερες κατηγορίες πτητικών συστατικών που συμβάλλουν στον καθορισμό του αρώματος και της γεύσης: τα φουρανικά παράγωγα και οι πυραζίνες. Τα κυριότερα στοιχεία (χαρακτηριστική οσμή/γεύση) των κατηγοριών αυτών αναφέρονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 6.20):

Πίνακας 6.20: Οι σημαντικότερες ενώσεις του αρώματος του ελληνικού καφέ

ΕΜΠΕΙΡΙΚΕΣ ΟΝΟΜΑΣΙΕΣ	ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΟΣΜΗ-ΓΕΥΣΗ
φουρφουράλη		Πικάντικη, καραμελοειδής
Φουρφουρλική αλκοόλη		Πικάντικη, πικρή, καρα- μελοειδής
Furfuryl formate		Ελαφρώς πικάντικη
Furfuryl acetate		Αιθέρια, λουλουδάτη, ε- λαφρώς πικάντικη
5-μεθυλο φουρφουράλη		Καυτερή, ζεστή, ελαφρώς καραμελοειδής
2-μεθυλο πυραζίνη		Καβουρδισμένου
2,5- διμέθυλο πυραζίνη		Χλωδής
2,3- διμέθυλο πυραζίνη		Ελαφρώς καραμελοειδής
2-αιθυλο 6-μεθυλο πυ- ραζίνη		Καβουρδισμένου φου- ντουκιού
2-αιθυλο 5-μεθυλο πυ- ραζίνη		Καβουρδισμένου ξηρού καρπού
2-αιθυλο 3-μεθυλο πυ- ραζίνη		Καβουρδισμένου ξηρού καρπού
3-αιθυλο 2,5-διμέθυλο πυραζίνη		Καβουρδισμένου φου- ντουκιού

6.4.2 Ρυθμός υποβάθμισης ποιότητας-αρωματικών συστατικών ελληνικού καφέ

Από τις ουσίες που παρουσιάζονται στον πίνακα 6.19, βρέθηκε σημαντική συσχέτιση για το «μπαγιάτεμα» του ελληνικού καφέ, με την ουσία φουρφουράλη που αποτελεί προϊόν οξειδωσης της φουρφουρυλικής αλκοόλης. Για λόγους συσχέτισης με το δείγμα αναφοράς, η περιεκτικότητα του δείγματος σε φουρφουράλη εκφράστηκε ως ο λόγος της απόκρισης του φασματόμετρου μάζας στο εκάστοτε δείγμα προς την απόκριση δείγματος χρόνου μηδέν (δείγμα ενεργότητας νερού 0,52), δηλαδή στην έναρξη της αποθήκευσης.

6.4.2.1 Φουρφουράλη

Για τη φουρφουράλη βρέθηκε ότι ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας του καφέ με βάση το λόγο απόκρισης, ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

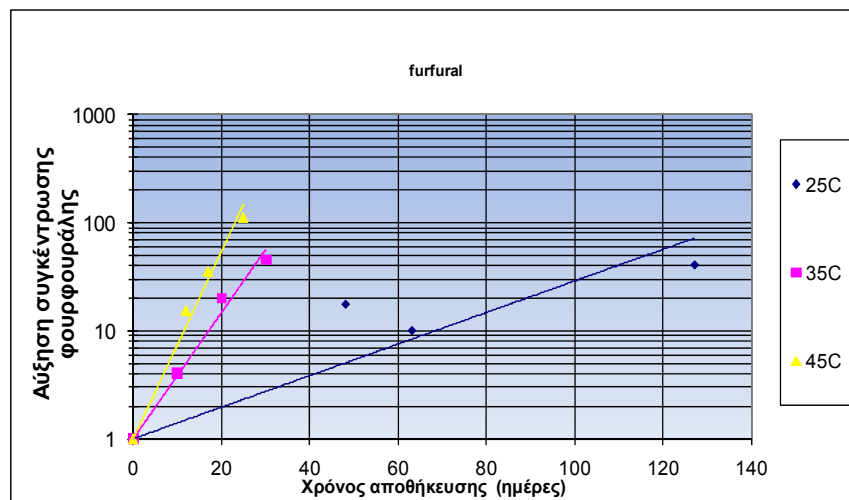
$$F = \exp(k_{\text{vol}} * t) \quad (6.11),$$

όπου F ο λόγος της απόκρισης της φουρφουράλης του δείγματος προς την απόκριση αυτής σε δείγμα χρόνου μηδέν (δείγμα ενεργότητας νερού 0,52), k_{vol} ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας του αρώματος και t ο χρόνος ζωής του ελληνικού καφέ. Στον πίνακα 6.21 παρουσιάζονται τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του διαγράμματος 6.21 σύμφωνα με την εξίσωση (6.11).

Πίνακας 6.21

Ρυθμοί υποβάθμισης ποιότητας αρώματος (k_{vol}) δειγμάτων ελληνικού καφέ αποθηκευμένα σε 25, 35 και 45°C.

T (°C)	k_{vol} (ημέρες ⁻¹)	R ²
45	0,200	0.982
35	0,135	0.984
25	0,034	0.746



Σχήμα 6.21: Ρυθμός αύξησης φουρφουράλης σε δείγματα ελληνικού καφέ ενεργότητας νερού 0,52, αποθηκευμένα σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45 °C.

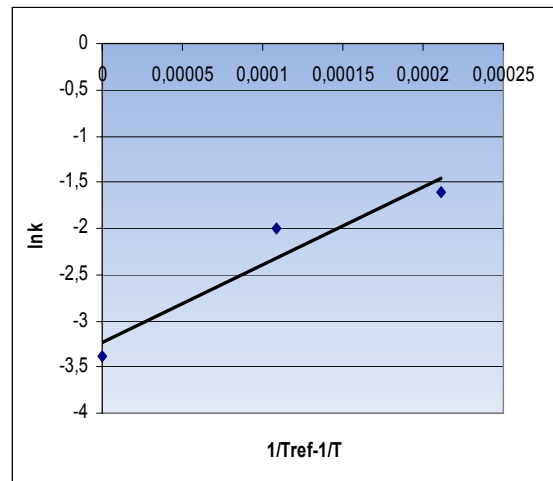
Από το διάγραμμα 6.21 είναι εμφανές ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης οδηγεί σε ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσης της φουρφουράλης.

Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στο ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση Arrhenius (εξίσωση 6.2).

Πίνακας 6.22

Δεδομένα για την κατασκευή του διαγράμματος Arrhenius για το ρυθμό υποβάθμισης ποιότητας k_{vol} ελληνικού καφέ υπό $a_w = 0.52$

T (K)	$1/T_{ref}-1/T$ (1/K) * 10^{-4}	k_{vol} (ημέρες ⁻¹)	$\ln k_{vol}$
318	2,11	0,2001	-1,61
308	1,09	0,1347	-2,01
298	0,00	0,0337	-3,34

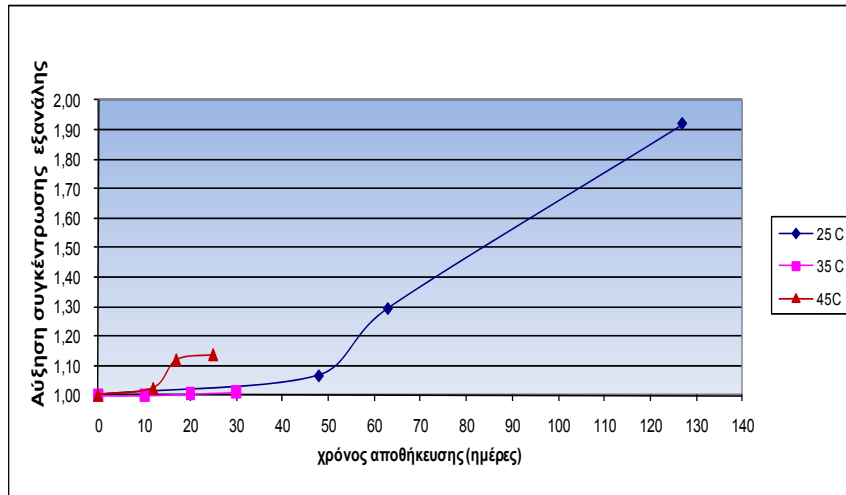


Σχήμα 6.22: Εφαρμογή του μοντέλου Arrhenius στο ρυθμό υποβάθμισης ποιότητας αρώματος k_{vol} ελληνικού καφέ ενεργότητας νερού 0,52, αποθηκευμένου σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45°C

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης E_a ίση με 70,5 KJ/mol ($R^2=0,9173$). Η αντίστοιχη τιμή E_a για την υποβάθμιση της ποιότητας με βάση τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (γενική εντύπωση) υπολογίστηκε ίση με 66,9 KJ/mol. Παρατηρούμε ότι και οι δύο τιμές E_a βρίσκονται στην ίδια τάξη μεγέθους.

6.4.2.2 Εξανάλη

Αντίστοιχα με τη φουρφουράλη υπολογίστηκε και ο λόγος απόκρισης της εξανάλης του εκάστοτε δείγματος προς το λόγο απόκρισης αυτής στο δείγμα χρόνου μηδέν (δείγμα ενεργότητας νερού 0,52). Η εξανάλη αποτελεί προϊόν οξείδωσης των λιπαρών οξέων που περιέχονται στον καφέ. Η πορεία της συγκέντρωσης της εξανάλης για δείγματα ελληνικού καφέ αποθηκευμένα σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45 °C παρουσιάζεται στο σχήμα 6.23. Ωστόσο δε βρέθηκε συσχέτιση με το «μπαγιάτεμα» του ελληνικού καφέ για την εξανάλη.



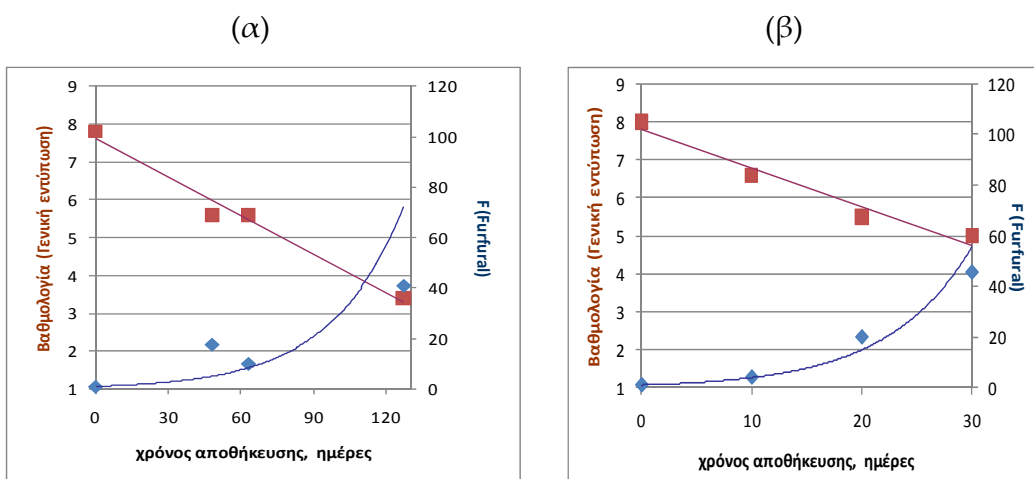
Σχήμα 6.23 Ρυθμός αύξησης εξανάλης σε δείγματα ελληνικού καφέ ενεργότητας νερού 0,52, αποθηκευμένα σε θερμοκρασίες 25, 35 και 45 °C.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα και κρίνοντας από τις θερμοκρασίες 25 °C και 45 °C, φαίνεται ότι η πορεία αύξησης της συγκέντρωσης της εξανάλης ταυτίζεται με αντίστοιχα γραφήματα οξείδωσης λιπαρών υλών. Στο διάγραμμα διακρίνουμε μια αρχική περίοδο επώασης, όπου η αύξηση της εξανάλης είναι χαμηλή και στη συνέχεια παρατηρείται μία ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσής της. Επίσης είναι εμφανές ότι η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση

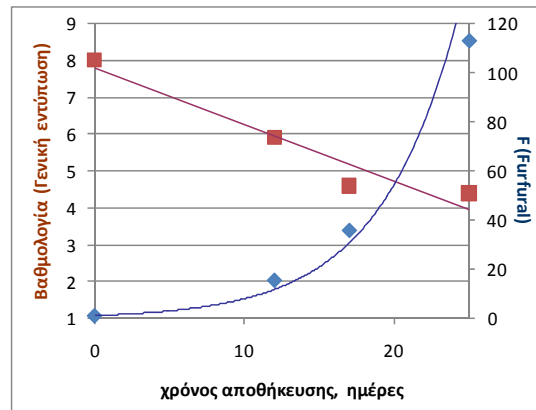
της περιόδου επώασης και συνεπακόλουθα τη μείωση του χρόνου που το προϊόν χαρακτηρίζεται ως αποδεκτό. Για θερμοκρασία αποθήκευσης 45 °C, η αύξηση της εξανάλης συμπίπτει με τη χαμηλή βαθμολογία που έλαβε το δείγμα στις οργανοληπτικές δοκιμές αξιολόγησης, όπου κατέστησαν το προϊόν μη αποδεκτό. Ωστόσο η πορεία της συγκέντρωσης της εξανάλης σε δείγμα ελληνικού καφέ αποθηκευμένου σε 35 °C, δεν μπορεί να περιγράψει τη μη αποδεκτότητα του προϊόντος, γιατί δεν έχει γίνει σαφής η περίοδος επώασης, καθώς οι μετρήσεις δεν επαρκούσαν.

6.4.3 Συσχέτιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών με τα αρωματικά συστατικά ελληνικού καφέ.

Από τα επιμέρους χαρακτηριστικά της ποιότητας που εξετάστηκαν, επιλέχθηκαν τα αποτελέσματα της γενικής εντύπωσης, της έντασης του αρώματος και της ποιότητας του αρώματος ως τα πλέον σημαντικά. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται η εξέλιξη της βαθμολογίας που δόθηκε για τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όσο και η συγκέντρωση της φουρφουράλης με το χρόνο αποθήκευσης στις τρεις θερμοκρασίες.

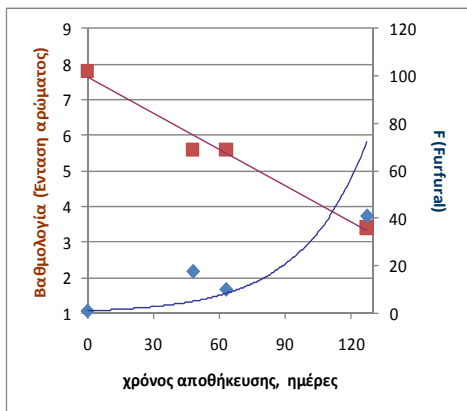


(γ)

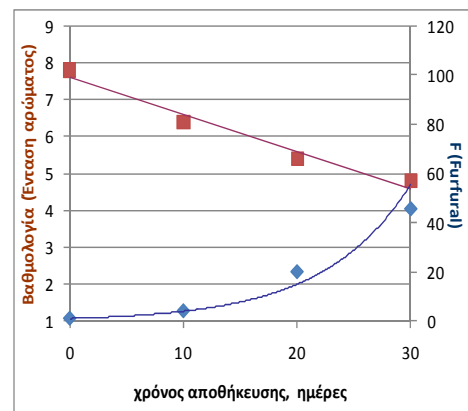


Σχήμα 6.23: Εξέλιξη βαθμολογίας (γενική εντύπωση) και συγκέντρωση φουρφουράλης για (α) 25, (β) 35 και (γ) 45 °C.

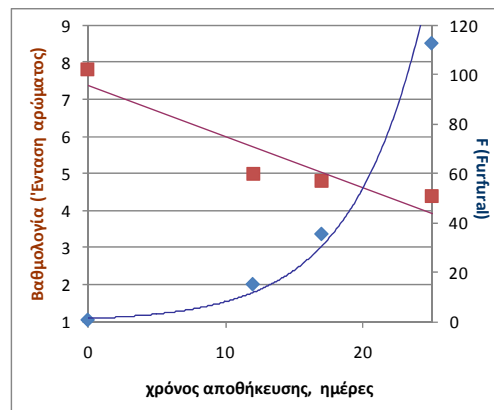
(α)



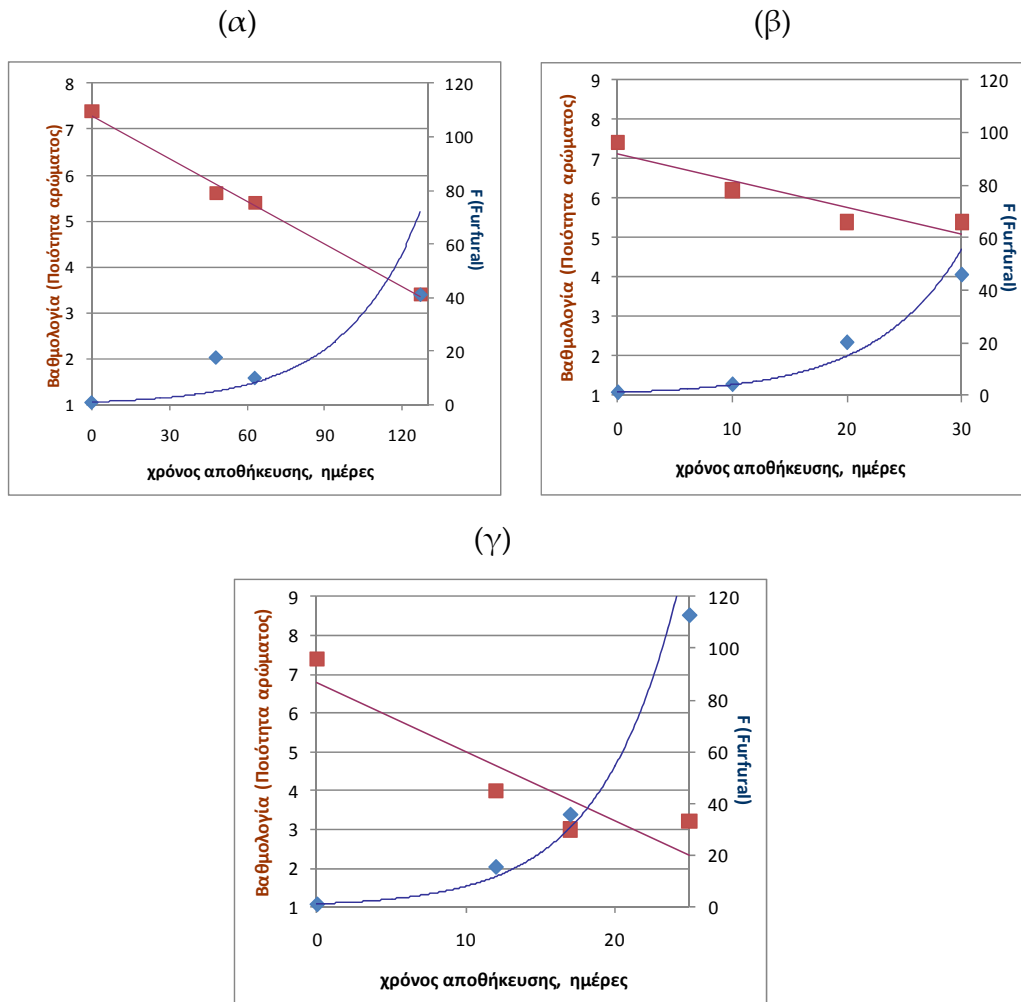
(β)



(γ)



Σχήμα 6.24: Εξέλιξη βαθμολογίας (ένταση αρώματος) και συγκέντρωση φουρφουράλης για (α) 25, (β) 35 και (γ) 45 °C.



Σχήμα 6.25: Εξέλιξη βαθμολογίας (ποιότητα αρώματος) και συγκέντρωση φουρφουράλης για (α) 25, (β) 35 και (γ) 45 °C.

Γενικά οι βαθμολογίες που δόθηκαν για τα χαρακτηριστικά «ένταση αρώματος», «ποιότητα αρώματος» μειώνονται με την αύξηση του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης. Πιο συγκεκριμένα για δείγματα αποθηκευμένα στους 35 και 45 °C, η μείωση των βαθμολογιών είναι πιο απότομη σε σχέση με τις βαθμολογίες που έλαβαν τα δείγματα των 25 °C. Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζονται η εξέλιξη της βαθμολογίας που δόθηκε για τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά με το χρόνο αποθήκευσης όσο και η συγκέντρωση της φουρφουράλης στις τρεις θερμοκρασίες.

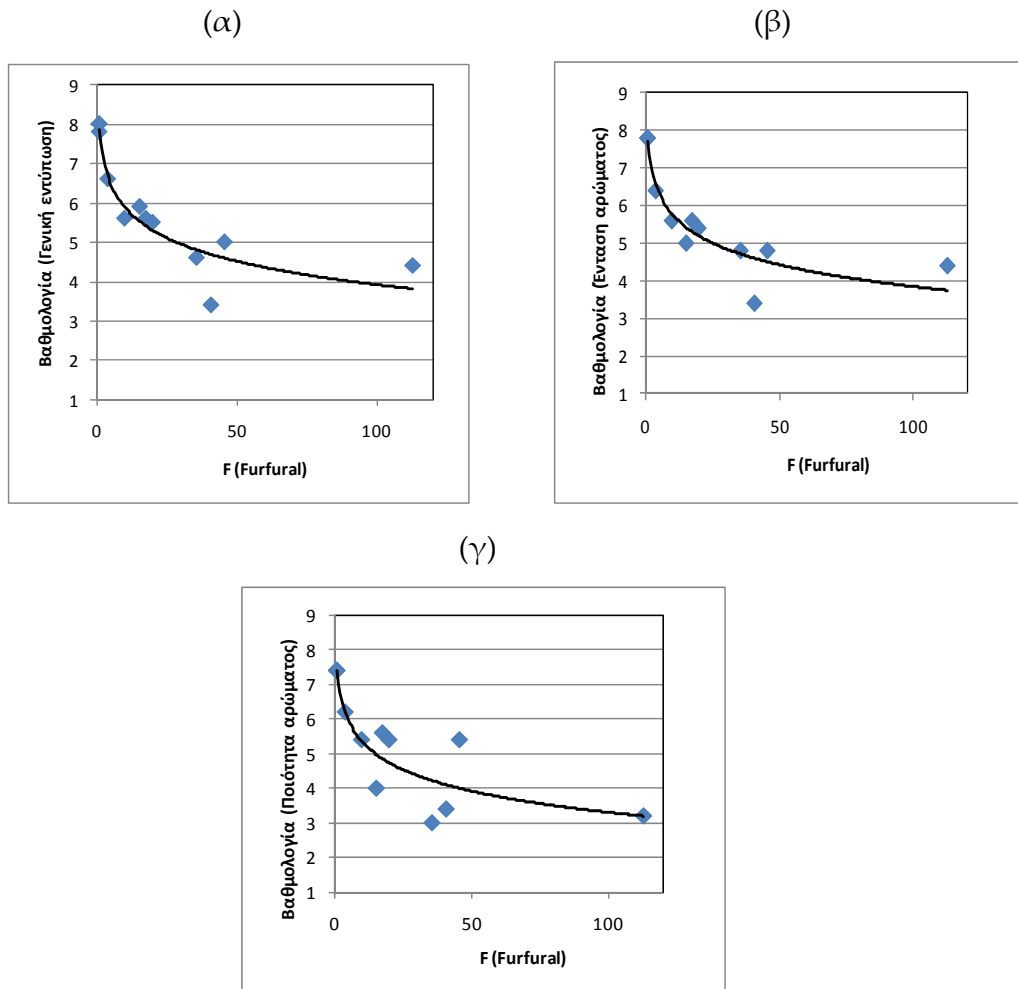
Στους 25 °C η συγκέντρωση της φουρφουράλης αυξάνεται κατά 40 φορές για 127 ημέρες αποθήκευσης και η βαθμολογία που λαμβάνει το δείγμα είναι 3,4. Στους 35 °C για την ίδια τιμή συγκέντρωσης η βαθμολογία που έλαβε το δείγμα ήταν κάτω του 5. Την ίδια τάση ακολουθούν και τα διαγράμματα για τα χαρακτηριστικά «ένταση αρώματος» και «ποιότητα αρώματος».

Όπως έχει προκύψει από το προηγούμενο κεφάλαιο για τις οργανοληπτικές δοκιμές, το δείγμα απορρίπτεται όταν λάβει τη βαθμολογία 5. Έτσι οι αντίστοιχες τιμές της απόκρισης της φουρφουράλης σύμφωνα με τα διαγράμματα κυμαίνονται από 15-40. Πιο συγκεκριμένα για δείγμα αποθηκευμένο στους 45 °C για το χαρακτηριστικό «ποιότητα αρώματος», η συγκέντρωση της φουρφουράλης έχει δεκαπενταπλασιαστεί μετά την πάροδο 10 ημερών αποθήκευσης. Για δείγμα αποθηκευμένο στους 35 °C για το χαρακτηριστικό «ποιότητα αρώματος», η συγκέντρωση της φουρφουράλης έχει αυξηθεί κατά 40 φορές, για χρόνο αποθήκευσης 30 ημερών.

Για το χαρακτηριστικό «ένταση αρώματος» η βαθμολογία 5 αντιστοιχεί σε δείγμα αποθηκευμένο στους 25 °C με την συγκέντρωση της φουρφουράλης να έχει αυξηθεί κατά 15 φορές, ενώ για θερμοκρασίες αποθήκευσης 35 και 45 °C, η συγκέντρωσή της έχει αυξηθεί κατά 30 φορές. Προκειμένου να έχουμε μία συνολική εικόνα για τη συσχέτιση των βαθμολογιών από τις οργανοληπτικές δοκιμές με τη συγκέντρωση της φουρφουράλης, δίνονται συγκεντρωτικά τα παρακάτω διαγράμματα για τα επιμέρους οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν (γενική εντύπωση, ένταση αρώματος και ποιότητα αρώματος) (Σχήμα 6.26 Πίνακας 6.23). Στα δεδομένα προσαρμόστηκε η λογαριθμική εξίσωση της μορφής :

$$B=C_1 \cdot \ln(F) + C_2 \quad (6.12),$$

όπου B είναι η βαθμολογία του δείγματος, F η συγκέντρωση της φουρφουράλης και C₁ και C₂ σταθερές.



Σχήμα 6.26: Συσχέτιση βαθμολογίας με τη συγκέντρωση της φουρφουράλης με βάση το χαρακτηριστικό: (α) γενική εντύπωση, (β) ένταση αρώματος και (γ) ποιότητα αρώματος.

Πίνακας 6.23

Τιμές των σταθερών C_1 και C_2 της εξίσωσης 6.12 για τα χαρακτηριστικά «ποιότητα αρώματος», «ένταση αρώματος» και για τη γενική εντύπωση.

	C_1	C_2	R^2
Γενική εντύπωση	-0,858	7,8792	0,8948
Ένταση αρώματος	-0,836	7,6933	0,8983
Ποιότητα αρώματος	-0,889	7,4011	0,7982

Τα δεδομένα προσαρμόστηκαν καλύτερα στην εξίσωση 6.12 για τη γενική εντύπωση και για το χαρακτηριστικό «ένταση αρώματος» ($R^2=0,8948-0,8983$). Η συγκέντρωση της φουρφουράλης εμφανίζει καλύτερη συσχέτιση για το χαρακτηριστικό «ένταση αρώματος» καθώς και για τη γενική εντύπωση. Όσον αφορά το χαρακτηριστικό ποιότητα αρώματος ($R^2=0,7982$) η απόρριψη του δείγματος από τους δοκιμαστές έγινε στο σημείο που δεκαπενταπλασιάστηκε η περιεκτικότητα αυτού σε φουρφουράλη. Ωστόσο στο συγκεκριμένο διάγραμμα παρατηρούμε ότι υπήρξε γενικά μεγάλη διάσταση στις βαθμολογίες. Η τάση αυτή δεν επιβεβαιώνεται στο διάγραμμα της γενικής εντύπωσης και στο διάγραμμα για την ένταση του αρώματος. Οι βαθμολογίες δηλαδή εμφανίζουν πολύ χαμηλότερη απόκλιση, οπότε θεωρούμε ότι οι παράμετροι της γενικής εντύπωσης και του χαρακτηριστικού «ένταση αρώματος» είναι πιο αντιπροσωπευτικές για τη συσχέτιση του χρόνου απόρριψης και της περιεκτικότητας σε φουρφουράλη. Πράγματι οι τιμές αύξησης της περιεκτικότητας της φουρφουράλης που προκύπτουν για την απόρριψη του δείγματος με βάση τη γενική εντύπωση και την ένταση του αρώματος είναι αντιστοίχως 28 και 31, τιμές πολύ κοντινές, δηλαδή υπάρχει συμφωνία αποτελεσμάτων. Αντίθετα με βάση το διάγραμμα για την ποιότητα του αρώματος, η απόρριψη του

δείγματος προκύπτει από τον δεκαπενταπλασιασμό της ουσίας, γεγονός που δε βρίσκεται σε συμφωνία με τις προηγούμενες δύο παραμέτρους. Τα κριτήρια βαθμολόγησης για το χαρακτηριστικό «ποιότητα αρώματος» ενδεχομένως είχαν έντονα υποκειμενικά χαρακτηριστικά που οδηγούν σε αντιφατικές απόψεις. Οπότε θεωρήθηκε τελικά σκόπιμο να μην ληφθεί υπόψιν η συγκεκριμένη παράμετρος ποιότητας για τη συσχέτιση με την αύξηση της φουρφουράλης. Έτσι καταλήγουμε ότι το δείγμα απορρίπτεται όταν η σχετική περιεκτικότητα του δείγματος σε φουρφουράλη αυξηθεί κατά 30 φορές από την αρχική.

Άρα, με βάση τις οργανοληπτικές δοκιμές διαπιστώνεται σε συνδυασμό με τα παραπάνω συμπεράσματα, ότι οι χρόνοι απόρριψης του δείγματος (βαθμολογία δείγματος, 5) συμπίπτουν με το σημείο η περιεκτικότητα της φουρφουράλης έχει αυξηθεί κατά τριάντα φορές. Ο χρόνος λήξης της διατηρησιμότητας του προϊόντος με βάση το παραπάνω κριτήριο είναι αντίστοιχα 16, 25 και 100 ημέρες για θερμοκρασίες αποθήκευσης 45, 35 και 25 °C (Πίνακας 6.24). Οι αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν από τις οργανοληπτικές δοκιμές είναι 15, 23 και 84 ημέρες.

Πίνακας 6.24

Χρόνος ζωής ελληνικού καφέ ενεργότητας νερού, $a_w=0,52$ για θερμοκρασίες αποθήκευσης 25, 35 και 45°C.

T (°C)	Χρόνος ζωής ελληνικού καφέ, t (ημέρες)
45	16
35	25
25	100

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 6.27) παρουσιάζονται οι χρόνοι απόρριψης του δείγματος τόσο με βάση την οργανοληπτική αξιολόγηση όσο και με βάση την ενόργανη ανάλυση. Η σχέση που συνδέει τις δύο σχέσεις είναι η παρακάτω:

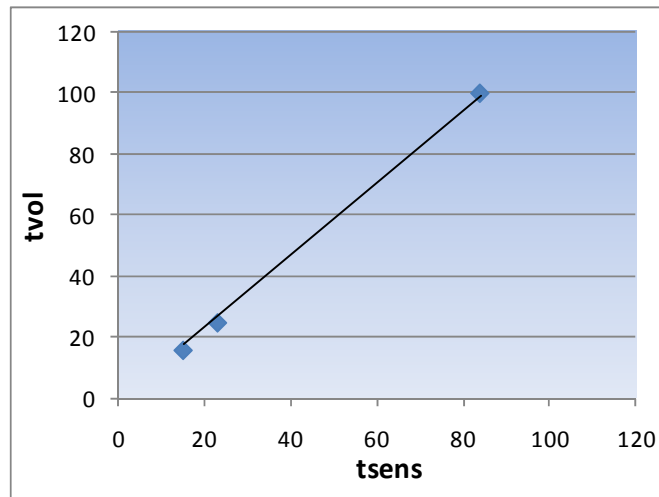
$$t_{vol}=1,1799*t_{sens} \quad (6.13),$$

όπου t_{vol} ο χρόνος ζωής του ελληνικού καφέ όπως προέκυψε από την ενόργανη ανάλυση, t_{sens} ο χρόνος ζωής του ελληνικού καφέ όπως προέκυψε από την οργανοληπτική αξιολόγηση, ($R^2=0,9981$). Παρατηρούμε ότι υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση των αποτελεσμάτων όσον αφορά το χρόνο ζωής του ελληνικού καφέ που προέκυψε για τις δύο περιπτώσεις.

Πίνακας 6.25

Χρόνοι απόρριψης του δείγματος τόσο με βάση την οργανοληπτική αξιολόγηση όσο και με βάση την ενόργανη ανάλυση.

T (°C)	t_{vol} (ημέρες)	t_{sens} (ημέρες)
45	16	15
35	25	23
25	100	84



Σχήμα 6.27: Χρόνοι απόρριψης του δείγματος τόσο με βάση την οργανοληπτική αξιολόγηση όσο και με βάση την ενόργανη ανάλυση.

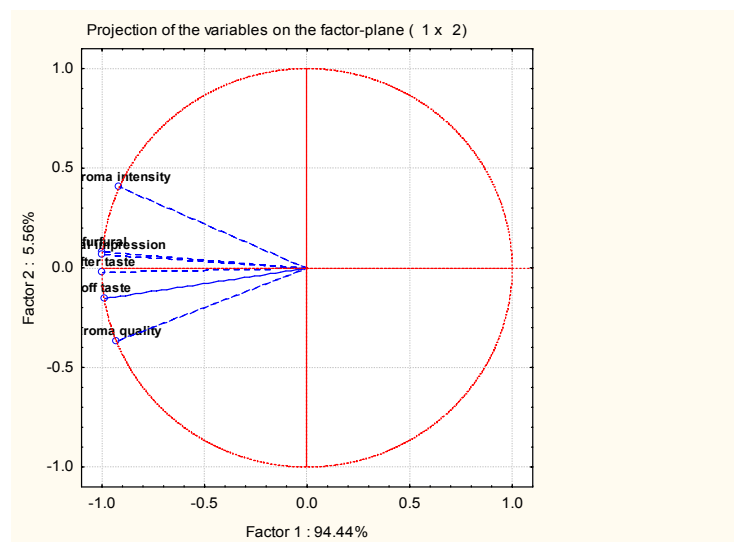
6.4.4 Παραγοντική ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA: Principal Components Analysis) -Συσχέτιση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών με τα αρωματικά συστατικά ελληνικού καφέ

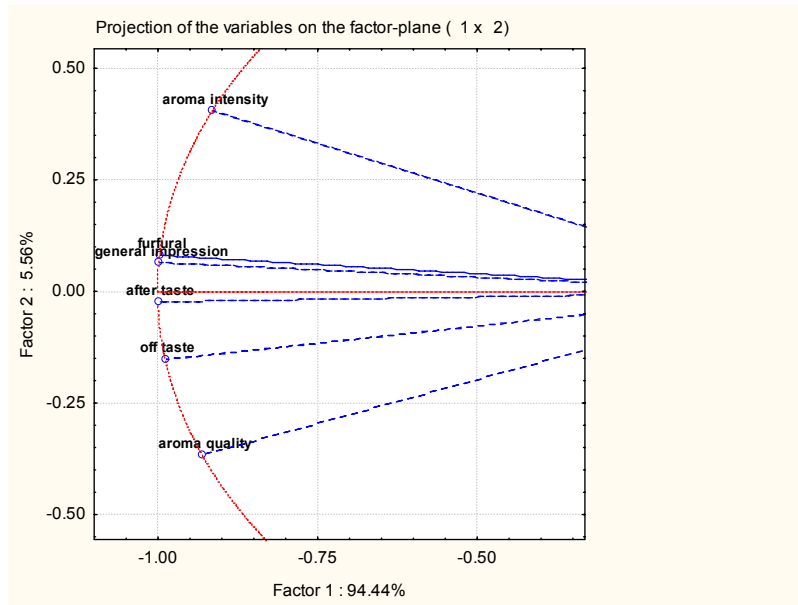
Η συσχέτιση των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης της φουρφουράλης με τις επιλεγμένες οργανοληπτικές ιδιότητες του ελληνικού καφέ (γενική εντύπωση, ποιότητα αρώματος, ένταση αρώματος, off taste, μετάγευση) είναι δυνατή. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε είναι η παραγοντική ανάλυση των κυρίων συνιστωσών (PCA, Principal Component Analysis). Η παραγοντική ανάλυση των δύο μεταβλητών αποκάλυψε τα εξής:

Η μεταβλητή συγκέντρωση φουρφουράλης έχει ισχυρή θετική σχέση με τη μεταβλητή γενική εντύπωση σε όλα τα δείγματα ελληνικού καφέ. Οι μεταβλητές ποιότητα και ένταση αρώματος καθώς και μετάγευση και off taste επηρεάζουν με όμοιο τρόπο την ποιοτική υποβάθμιση του ελληνικού καφέ κατά την αποθήκευση του σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και ενεργότητας νερού. Μελετώντας τη θέση των σημείων πάνω στα ανύ-

σημεία μπορεί κανείς να εξάγει περισσότερα συμπεράσματα. Δηλαδή τα σημεία που βρίσκονται μακριά από το κέντρο των αξόνων έχουν υψηλές τιμές στις αντίστοιχες μεταβλητές. Αυτό συμβαίνει για όλες τις μεταβλητές, γενική εντύπωση, επιμέρους οργανοληπτικές ιδιότητες και συγκέντρωση φουρφουράλης.

Συνολικά μπορεί να ειπωθεί ότι τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις οργανοληπτικές δοκιμές για τη γενική εντύπωση του ελληνικού καφέ μπορεί να συσχετιστούν με τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για τα αρωματικά συστατικά του (επιλεγμένος δείκτης, φουρφουράλη) σε ικανοποιητικό επίπεδο. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάλυση PCA δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα καθώς οι 2 συνιστώσες εξηγούν τουλάχιστον το 75% της ολικής διακύμανσης.





Σχήμα 6.28: Γραφική παράσταση των δύο κυρίων συνιστωσών κατά τη στατιστική ανάλυση PCA. Μεταβλητές: συγκέντρωση φουρφουράλης, γενική εντύπωση, ποιότητα αρώματος, ένταση αρώματος, off taste, μετάγευση. Δείγμα: ελληνικός καφές

Συμπεράσματα-Προτάσεις

Ο καφές, λόγω της χαμηλής ενεργότητας νερού (0,15-0,30), είναι ένα προϊόν σταθερό στις ενζυμικές και μικροβιακές αλλοιώσεις. Ωστόσο, βραδείες φυσικοχημικές μεταβολές μακροπρόθεσμα επηρεάζουν το άρωμα και τη γεύση του (κυρίως οξειδώσεις και αντίδραση Maillard). Όπως στα περισσότερα τρόφιμα, έτσι και στον ελληνικό καφέ μεταβολές τόσο της θερμοκρασίας T , όσο και της ενεργότητας νερού a_w , μπορούν να έχουν ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση των δράσεων αυτών. Επομένως, είναι απαραίτητη η γνώση της διατηρησιμότητάς του συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ενεργότητας νερού υπό την οποία είναι αποθηκευμένος, προκειμένου να μπορεί να γίνει πρόρρηση, με όσον το δυνατό μεγαλύτερη ακρίβεια της διάρκειας ζωής του. Η υποβάθμιση της ποιότητας που συμβαίνει με την πάροδο του χρόνου, λόγω των παραπάνω φυσικοχημικών δράσεων, έχει άμεση επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Επομένως, συστηματικές οργανοληπτικές δοκιμές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της διατηρησιμότητας του ελληνικού καφέ. Η υποβάθμιση της ποιότητας σχετίζεται και με την απώλεια του αρώματος του καφέ, κάτι που επηρεάζει την οργανοληπτική αποδοχή του προϊόντος. Παράλληλα με την οργανοληπτική αξιολόγηση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η ενόργανη ανάλυση του αρώματος του καφέ. Ωστόσο δείκτες ποιότητας αρώματος ελληνικού καφέ δεν έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η διατηρησιμότητα ελληνικού καφέ ενεργότητας νερού 0,52 αποθηκευμένου σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασία. Για το συσκευασμένο καφέ η ενεργότητα νερού μετρήθηκε ίση με 0,15. Μετά το άνοιγμα της συσκευασίας παύει να υφίσταται η προ-

στατευτική ατμόσφαιρα και ο καφές καθίσταται ευαίσθητος σε αντιδράσεις υποβάθμισης της ποιότητάς του, η οποία οφείλεται και στην αύξηση της τιμής της ενεργότητας νερού. Από προηγούμενες εργασίες διαπιστώθηκε ότι για τιμές ενεργότητας νερού έως και 0,4 η επίπτωση στην ποιότητα του καφέ ήταν μικρή (Anese et al., 2006, Ορφανού, 2008). Έτσι, τα πειράματα διατηρησιμότητας πραγματοποιήθηκαν σε μία σχετικά υψηλή τιμή ενεργότητας νερού, η οποία είναι η τιμή 0,52. Η επιλογή των συνθηκών έγινε ώστε να προσομοιαστούν οι συνθήκες υπό τις οποίες αποθηκεύεται ο καφές από τους καταναλωτές μετά το άνοιγμα της συσκευασίας (secondary shelf life).

Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών δοκιμών ηδονικής κλίμακας (γενική εντύπωση) για τις συνδυασμένες συνθήκες θερμοκρασίας και ενεργότητας νερού, προέκυψε ότι τα δεδομένα για τον ελληνικό καφέ προσαρμόζονται ικανοποιητικά ($R^2 = 0,92-0,99$) στην ακόλουθη γραμμική εξίσωση: $B_c = -k_{sens} \cdot t + B_o$ (εξίσωση 6.1). Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στη διατηρησιμότητα του ελληνικού καφέ περιγράφηκε από την εξίσωση Arrhenius, μέσω της οποίας υπολογίστηκε η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης E_a ίση με 66,9 KJ/mol (γενική εντύπωση). Επίσης όσον αφορά τα επιμέρους οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, υπολογίστηκε ότι η θερμοκρασία αποθήκευσης έχει μεγαλύτερη επίδραση στο χαρακτηριστικό «ποιότητα αρώματος» (75 KJ/mol) και μικρότερη επίδραση στο χαρακτηριστικό «μετάγευση» (28 KJ/mol). Η δε επίδραση της ενεργότητας νερού στη διατηρησιμότητα του ελληνικού καφέ περιγράφηκε από την παρακάτω εκθετική εξίσωση:

$k_{sens} = k_{sens \text{ ref}} \cdot \exp[C_{sens} \cdot (a_w - a_{wref})]$ (εξίσωση 6.4), σε ικανοποιητικό βαθμό ($R^2=0,93-0,99$). Τέλος, για τη συνδυαστική επίδραση της ενεργότητας νερού και της θερμοκρασίας αποθήκευσης στο ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας, αναπτύχθηκε μαθηματικό μοντέλο τριών παραγόντων ($R^2= 0,997$). Με

χρήση του μοντέλου είναι δυνατή η πρόρρηση της διατηρησιμότητας ελληνικού καφέ σε διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης.

Συμπερασματικά, η οργανοληπτική εξέταση του ελληνικού καφέ ως μέσο ελέγχου της ποιότητας του, παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι τα κριτήρια αξιολόγησης για την αποδεκτότητά του είναι όμοια με αυτά των καταναλωτών. Επιπλέον, με μία μόνο εξέταση είναι δυνατόν να προσδιοριστούν πολλοί παράγοντες ποιότητας (γεύση, οσμή, μετάγευση, ύπαρξη off taste), που θα απαιτούσαν πολύ χρόνο για να προσδιοριστούν με αναλυτικές μεθόδους. Παρά το γεγονός ότι η οργανοληπτική αξιολόγηση είναι η κύρια χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη μελέτη της ποιοτικής υποβάθμισης του καφέ, ο προσδιορισμός κατάλληλων δεικτών υποβάθμισης ποιότητας αρώματος είναι σημαντικός. Στην παρούσα εργασία η ανάλυση των αρωματικών χαρακτηριστικών του καφέ επιτεύχθηκε με τη χρήση της μεθόδου Purge&Trap-GC/MS. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από την ενόργανη ανάλυση που χρησιμοποιήθηκε, στον καφέ ανιχνεύτηκαν 32 πτητικές ενώσεις υπεύθυνες για το άρωμά του. Ωστόσο δεν ήταν δυνατή η μαθηματική μοντελοποίηση της μεταβολής της συγκέντρωσης όλων των ουσιών αυτών με τη θερμοκρασία και το χρόνο αποθήκευσης. Ως δείκτης υποβάθμισης του αρώματος του ελληνικού καφέ μπορεί να χρησιμοποιηθεί η συγκέντρωση της φουρφουράλης. Διαπιστώθηκε ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης της φουρφουράλης με το χρόνο αποθήκευσης ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης σύμφωνα με την εξίσωση $F = \exp(k_{vol} \cdot t)$ (εξίσωση 6.11). Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στη διατηρησιμότητα και τα αρωματικά συστατικά του ελληνικού καφέ περιγράφηκε από την εξίσωση Arrhenius, μέσω της οποίας υπολογίστηκε η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης E_a ίση με 70,5 kJ/mol.

Διαπιστώθηκε συστηματικά και στις τρεις θερμοκρασιακές συνθήκες ότι όταν η συγκέντρωση της φουρφουράλης αυξήθηκε κατά τριάντα φορές από την αρχική, τότε το δείγμα απορρίφθηκε κατά τις οργανολη-

πτικές δοκιμές. Επίσης η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης οδηγεί σε ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσης της φουρφουράλης, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα την άμεση υποβάθμιση της ποιότητας του ελληνικού καφέ. Η συσχέτιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών με τα αρωματικά συστατικά του ελληνικού καφέ περιγράφεται από την εξίσωση: $B=C_1 \cdot \ln(F) + C_2$ (εξίσωση 6.12).

Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τη μαθηματική μοντελοποίηση για την υποβάθμιση της ποιότητας του ελληνικού καφέ με βάση τόσο την οργανοληπτική αποδοχή (γενική εντύπωση προϊόντος) όσο και τη μεταβολή του επιλεγμένου δείκτη αρώματος (φουρφουράλη).

Πίνακας 1

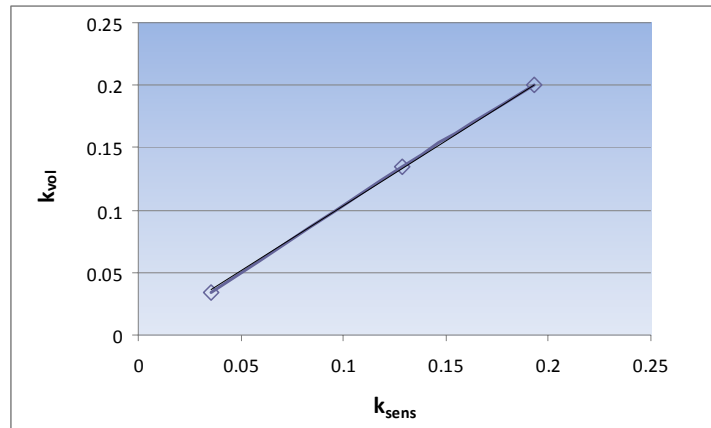
Ρυθμοί υποβάθμισης ποιότητας k_{sens} και k_{vol} , χρόνοι ζωής t_{sens} και t_{vol} , (κριτήριο αποδοχής, βαθμολογία για τη γενική εντύπωση $Bf=5$ και λόγος αποκρίσεων για τη φουρφουράλη, $F=30$,) τιμές ενέργειας ενεργοποίησης E_{asens} και E_{avol} ,

με βάση τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και τα αρωματικά συστατικά αντίστοιχα, στις 3 θερμοκρασίες αποθήκευσης του ελληνικού καφέ ενεργότητας νερού $a_w = 0,52$

T (°C)	k_{sens} (ημέρες ⁻¹)	t_{sens} (ημέρες) (Bf=5)	E_{asens} (kJ/mol)	k_{vol} (ημέρες ⁻¹)	t_{vol} (ημέρες) (F=30)	E_{avol} (kJ/mol)
45	0,1930	15	66,9	0,2001	16	70,5
35	0,1286	23		0,1347	25	
25	0,0356	84		0,0337	100	

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας του αρώματος k_{vol} συσχετίζεται ικανοποιητικά με το ρυθμό υποβάθμισης

της ποιότητας με βάση τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά k_{sens} μέσω της εξίσωσης $k_{vol}=1,0379*k_{sens}$ ($R^2 = 0,9991$) (Σχήμα 7.1).



Σχήμα 1: Συσχετισμός ρυθμών υποβάθμισης της ποιότητας ελληνικού καφέ με βάση τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και τα αρωματικά συστατικά k_{sens} και k_{vol} , αντίστοιχα.

Τέλος, ένας άλλος δείκτης ποιότητας που χρησιμοποιείται στη βιβλιογραφία είναι η συγκέντρωση της εξανάλης. Η συγκεκριμένη ουσία αποτελεί προϊόν οξείδωσης των λιπαρών οξέων που περιέχονται στον καφέ. Έτσι από το διάγραμμα που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα φαίνεται ότι η πορεία αύξησης της συγκέντρωσής της συμφωνεί με αντίστοιχα γραφήματα οξείδωσης λιπαρών υλών όπου παρατηρείται μία αρχική περίοδος επώασης και στη συνέχεια ραγδαία αύξηση της συγκέντρωσής της. Ωστόσο δεν ήταν δυνατή η μαθηματική μοντελοποίηση της μεταβολής της συγκέντρωσης της συγκεκριμένης ουσίας ούτε η συσχέτιση με τα οργανοληπτικά αποτελέσματα. Μπορεί όμως να αναφερθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της περιόδου επώασης, κάτι που συνδέεται και με τη μείωση του χρόνου διατηρησιμότητας του προϊόντος.

Προτάσεις

- Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν τα αρωματικά χαρακτηριστικά ελληνικού καφέ ενεργότητας νερού 0,52. Περαιτέρω διερεύνηση του αντικειμένου θα μπορούσε να γίνει με τη μελέτη των αρωματικών χαρακτηριστικών και σε άλλες συνθήκες ενεργότητας νερού ώστε να γίνει συσχέτιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών με τις ουσίες-δείκτες ποιότητας του προϊόντος.
- Ως δείκτης ποιότητας του ελληνικού καφέ βρέθηκε η ουσία φουρ-φουράλη. Με βελτιστοποίηση των συνθηκών της αναλυτικής μεθόδου P&T-GC/MS ίσως θα μπορούσε να βρεθεί συσχέτιση με την ποιότητα του ελληνικού καφέ και για άλλες ουσίες, όπως για παράδειγμα τις πυραζίνες ή θειούχες ενώσεις.
- Τέλος θα είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον η εξ' ολοκλήρου μελέτη της επίδρασης των συνθηκών καβουρδίσματος στο αρωματικό προφίλ του ελληνικού καφέ και στη διατηρησιμότητα του προϊόντος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Alvim, P. de T. (1973) Factors affecting flowering of coffee. *J. Plant. Crops* 1, 37-43.
2. Anese, M., De Pilli T., Massini, R. and Lericci, C., R., (2000) Oxidative stability of the lipid fraction in roasted coffee, *Int. J. Food Sci.* 12, 457-463.
3. Anese, M., Manzocco, L., Nicoli, M.C.(2006). Modeling the secondary shelf life of ground roasted coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54, 5571-5576.
4. Arackal, A. and Lehmann, G., (1979) Messung des Quotienten 2-methylfuran/2-Butanon von ungemahlenem Rostkaffee während der Lagerung unter Luftausschluss. *Chem. Microbiol. Technol. Lebensm.* 6, 43-47.
5. Belitz and Grosch W. (1999): *Food Chemistry* 2nd Ed. Springer, Berlin.
6. Benedetti, M.D., Bower, J.H., Maraganore, D.M., McDonnell, S.K., Peterson, B.J., Ahlskog J.E. (2000) Smoking, alcohol, and coffee consumption preceding Parkinson's disease: a case-control study. *Neurology* 55 (9), 1350-1358.
7. Berthaud, J. and Charrier, A. (1988) Genetic resources of Coffea. In R.J. Clarke and R. Macrae (eds), *Coffee: Volume 4 – Agronomy*. London: Elsevier Applied Science, pp. 1 – 42.

8. Bradburry, A.G.W. (2001) Carbohydrates. In R. J. Clarke and O. G. Vitzthum (eds), *Coffee – Recent Developments*. Oxford: Blackwell Science, pp. 1 – 17.
9. Brohan, M., Huybrighs, T., Wouters, C., Bart Van der Bruggen, (2009), Influence of storage conditions on aroma compounds in coffee pads using static headspace GC-MS, *Food Chemistry* 116, pp 480-483.
10. Buffo, R.A., and Cardelli-Freire, C., (2004), Coffee flavour: an overview, *Flavour and fragrance journal*, 19: 99-104.
11. Cannell, M.G.R. (1985) Physiology of the coffee crop. In M.N. Clifford and K.C. Willson (eds), *Coffee: Botany, Biochemistry and Production of Beans and Beverage*. London: Croom Helm, pp. 108 – 124.
12. Cantergiani, E., Brerard, H., Krebs, Y., Feria-Morales, A., Amado, R. and Yerantzian, C., (2001). Characterisation of mouldy/earthy defect in green Mexican coffee, 18th Int. Colloq. Chem. Coffee (Helsinki 2-6.8.1999) (ASIC, 2000).
13. Cappuccio, R., Full, C, Lonzaric, V. and Savonitti, O. (2001) Staling of roasted and ground coffee at different temperatures: combining sensory and GC analysis. Proc. 19th ASIC Coll., CD-ROM.
14. Cardelli, C. and Labuza, T.P. (2001) Application of Weibull hazard analysis to the determination of the shelf life of roasted and ground coffee. *Lebensm.Wiss. Technol.* 34, 273-278.
15. Carisano and Gariboldi, (1964), Gas chromatographic examination of the fatty acids of coffee, *J. Sci. Food Agric.*, 15, 619-622.

16. Civille, G.V and Lyon, B.G. (1996) *Lexicon for Aroma and Flavor Sensory Evaluation: Terms, Definitions, References and Examples*. ASTM Data Series Publication 66. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.
17. Clarke, R. J., (1987) Roasting and grinding In R.J. Clarke and R. Macrae (eds), *Coffee: Volume 2- Technology*. London: Elsevier Applied Science, pp. 73-197.
18. Clarke, R. J., *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Donnington, Chichester, West Sussex, UK, Copyright 2003, Elsevier Ltd. All Rights Reserved pp. 1485-1492.
19. Clinton, W.P. (1986), *The chemistry of coffee*, 11th Int. Colloq. Chem. Coffee (ASIC, 1986), 87-92.
20. Costa Freitas, A.M., and Mosca, A.I., (1999), *Coffee geographic origin-an aid to coffee differentiation*, *Food Research International* 32, 565-573.
21. Czerny, M. and Schieberle, P. (2001) *Changes in roasted coffee aroma during storage-influence of the packaging*. Proc. 19th ASIC Coll., CD-ROM.
22. Einarson, H. (1987) *The effect of time, temperature, pH and reactants on the formation of antibacterial compounds in the Maillard reaction*. *Lebensnm Wiss. Technol.* 20, 51-55.
23. Flament, I. (2001) *The individual constituents: structure, nomenclature, origin, chemical and organoleptic properties*. In *Coffee Flavor Chemistry*. Chichester: J. Wiley & Sons, pp. 12-29, 112-118, 124-126, 133-136, 212-216, 223-228, 238-239, 301-309, 335-338.

24. Fourny, G., Cross, E. and Vincent, J.C. (1982) Etude preliminaire de Foxidatioo de l'huile de cafe. Proc. 10th ASIC Coll., pp. 235-246.
25. Friedman, M. (1996). Food browning and its prevention : an overview. *J. Agric. Food Chem*, 44, 631-653.
26. Full G., Savonitti O. and Cappucio R. (2001) Staling of roasted and ground coffee at different temperatures: combining sensory and GC analysis. Proc. 19th ASIC Coll., CD-ROM.
27. Gonzales-Rios, O., Suarez-Quiroz, M. L., Boulanger R., Barel M., Guyot B., Guiraud J., Schorr-Galindo S., (2007) Impact of "ecological" post-harvest processing on coffee aroma: II. Roasted coffee, *Journal of Food Composition and Analysis* 20, 297-307.
28. Grosch, W., (1999) Key odorants of roasted coffee: evaluation, release, formation. Proc. 18th ASIC Coll., pp 17-26.
29. Heath H., B., and Reineccius G. (1986) Flavour Chemistry and Technology, pp 3-4.
30. Ho C.T., Hwang H.I., Yu T.H and Zhang J (1993), An overview of the Maillard reactions related to aroma generation in coffee. 15th Int. Colloq. Chem. Coffee, 2, 519-527.
31. Hodge, J., E, (1953) Chemistry of browning reaction in model systems., *J. Agric. Food Chem.* 1, 928-943.
32. Hofmann, T., (2000) Isolation, separation and structure determination of melanoidins. InJ. Ames (ed.), Melanoidins in Food and Health - Volume I,

Proceedings of COST Action 919, Workshop held at the University of Reading, UK, 2-4 December 1999, PP. 31-43; EUR 19684 EN.

33. Hofmann, T., Czerny, M., Calligaris, S., and Schieberle, P., (2001) Model studies on the influence of coffee melanoidins on flavour volatiles of coffee beverages. *J. Agric. Food Chem.* 49, 2382-2386.

34. Holscher, W., and Steinhart, H., Investigation of roasted coffee freshness with an improved headspace technique, (1992) *Z. Lebensm Unters Forsch*, 195: 33-38.

35. Homma, S., (2001) In R., J., Clarke and O.G. Vitzthum (eds), *Coffee: Recent Developments*. Oxford: Blackwell Science, pp. 50-68.

36. Hubschmann, H., J., (2009) *Hanbook of GC/MS: fundamentals and applications*. Weinheim: Willey-VCH GmbH & Co, KGaA, pp 31-49.

37. Hughes, E., B., and Smith, R., F., (1946) The nicotinic acid content of coffee. *J. Soc. Chan Ind.* 65, 284-286.

38. Huynh-Ba, T., Courtet-Compondu, M.c., Fumeaux, R, Pollien, P., (2001) Early lipid oxidation in roasted and ground coffee, *Proceedings of the 19th International Conference on Coffee Science*, Triste, Italy.

39. ICO (1991) *Sensory Evaluation of Coffee*. London: International Coffee Organization, p. 74.

40. Illy, A. and Viani, R., (2005) *Espresso Coffee The Science of Quality*, pp. 21 – 28, 86 – 94, 215-228, 300-308, 337-343.

41. Kallio, H., Leino, M., Koullias, K., Kallio, S. & Kaitaranta, J., (1990), Head-space of Roasted Ground Coffee as an Indicator of Storage Time, *Food Chemistry* 36, 135-148.
42. Klatsky, A.L. and Armstrong, M.A (1992) Alcohol, smoking, coffee, and cirrhosis. *J. Epidemiol.* 136, 1248-1257.
43. Kresimir, M., Tomaz, P., Emil, Z., and Andrej, P. (2008) A new Aroma Index to Determine the Aroma Quality of Roasted and Ground Coffee During Storage, *Food Technol. Biotechnol.* 46 (4) pp 442-447.
44. Kucukkomurler, S. and Ozgen, L., (2009) Coffee and Turkish Coffee Culture, *Pakistan Journal of Nutrition* 8 (10): 1693-1700.
45. Kumazawa, K. and Masuda, H., (2003) Investigation of the change in the flavor of a coffee drink during heat processing, *J. Agric. Food Chem.*, 51, 2674-2678.
46. Kurt, A. and Speer, K. (2002) Untersuchungen zum Einfluss der Dampfungparameter auf die Diterpengehalte von Arabica Roh- und Rostkaffees. *Dtsch. Lebensm. Rdsch.* 98, 1-4.
47. Labuza, T.P., Cardelli, C., Andersen, B. and Shimoni, E. (2001) Physical chemistry of carbon dioxide equilibrium and diffusion in tempering and effect on shelf life of fresh roasted ground coffee. Proc. 19th ASiC Coll., CD-ROM.
48. Lehmann, G., Neunhoeffer, O., Roselius, W. and Vitzthum, O. (1968) Antioxidants made from green coffee beans and their use for protecting autoxidizable foods. German Patent 1,668,236.

49. Liardon, R., Ott, U., Daget, N. (1984). Analysis of coffee headspace profiles by multivariate statistics. In *Analysis Volatiles: Methods and Applications*, ed. P. Schreier, Walter de Gruyter & Co., New York, 447-459.
50. Lyon, D.H, Francombe, M.A., Hasdell, T.A. and Lawson, K.(1992) Guidelines for Sensory Analysis in Food Product Development and Quality Control. London: Chapman & Hall.
51. Macrae, R. (1985) Nitrogenous components. In *Coffee Chemistry*, Clarke R.J and Macrae R. Eds, Elsevier Applied Science Publishers, 1, pp. 115-152.
52. Maeztu, L., Sanz, C., Andueza, S., Paz Pena M., Bello J. and Cid C., (2001) Characterization of Espresso coffee aroma by static headspace GC-MS and sensory flavor profile, *J. Agric. Food Chem.*, 49, 5437-5444.
53. Maier, H.,G., (1981) *Kaffee*. Berlin and Hamburg: Paul Parey.
54. Maier, H.G., (1993), Status of research in the field on non-volatile components. 15th Int. Colloq. Chem. Coffee (Montpellier 6-11.6.1993) (ASIC, 1993), 2, 567-576.
55. Manzocco, L., Calligaris, S. and Nicoli M.C (2002) Assessment of prooxidant activity of foods by kinetic analysis of crocin bleaching. *J. Agric. Food Chem.* 50, 10.
56. Mariani, C. and Fedeli, E. (1991) Sterols of coffee grain of arabica and robusta species. *Rivista Ital. Sostanze Grasse* 68, 111-115.
57. Marin, K., Pozrl, T., Zlatic, E. and Plestenjak, A., A new aroma index to determine the aroma quality of roasted and ground coffee during storage, *Food Technol. Biotechnol.* 46, (4) 442-447, 2008.

58. Massini, R., Nicoli, M.C., Cassara, A. and Lerici, C.R. (1990) Study on physico- and physico-chemical changes in coffee beans during storage. *Ital. J. Food Sci.*, 2, 123-130.
59. Mayer, F. and Grosch, W. (2001) Aroma simulation on the basis of the odorant composition of roasted coffee headspace. *Flavour Fragr. J.* 16, 180 – 190.
60. Mazzafera P. (1999) Chemical composition of defective coffee beans. *Food Chem.* 64, 547-554.
61. Mc Nair, H.M., Miller, J.M. (2009) *Basic Gas-Chromatography*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. p. 2.
62. Merritt C., Roberstson D. H and McAdoo D., J., (1970), The relationship of volatile compound in roasted coffee beans to their precursors, 4th Inte. Colloq. Chem. Coffee, ASIC, 144-148.
63. Meilgaard, M., Civille, G.V and Carr B.T. (1999) *Sensory Evaluation Techniques*, 3rd edn. Boca Raton, Fl: CRC Press.
64. Montello, L., Costa R., Quinto Tranchida, R., Dugo, P., Lo Presti, M., Festa S., Fazio, A., Dugo, G., Reliable characterization of coffee bean aroma profiles by automated solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry with the support of a dual-filter mass spectra library, *J. Sep. Sci.* 2005, 28, 1101-1109.
65. Motoda, S., (1979), Formation of aldehydes from amino acids by polyphenol oxidase, *J. Ferment. Technol.*, 57, 395-359.
66. Navarini, L., Ferrari, M., Liggieri, L., Ravera, F. and Suggi Liverani, F. (2002) Dynamic tensiometric characterization of espresso coffee beverage,

Abstract. Proceedings 16th Conference of the European Colloid and Interface Society, Paris, p. 337.

67. Nicoli, M.C, Anese, M. and Calligaris S. (2001) Antioxidant properties of ready-to drink coffee beverages. Proc. 19th ASIC Coll., CD-ROM.

68. Nicoli, M.C, Innocente, N., Pittia, P. and Lericci, C.R. (1993) Staling of roasted coffee: volatile release and oxidation reactions during storage. Proc. 15th ASIC Coll., pp. 557-566.

69. O'Brian, J. and Morissey, P.A. (1989) Nutritional and toxicological aspects of Maillard browning reaction in food. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 28 (3), 221-248.

70. Ohiokpehai, O., Brumen, G. and Clifford, M.N. (1982) The chlorogenic acids content of some peculiar green coffee beans and the implications for beverage quality. Proc. 10th ASIC Coll., pp 177-186.

71. Perez-Martinez, M., Sopelana, P., Paz De Pena, M., and Cid, C., Changes in Volatile Compounds and Overall Aroma Profile during Storage of Coffee Brews at 4°C and 25 °C, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 2008, pp 3145-3154.

72. Petracco, M. (2001) Beverage preparation: brewing trends for the new millennium. In R.J Clarke and O.G Vitzthum (eds), *Coffee: Recent Advances*. Oxford: Blackwell Science, pp. 140-164.

73. Procida G., Palo D., and Bogoni (1997), Analysis of the volatile constituent of green coffee by headspace GC-MS, Riv. Ital. EPPOS, 251-261.

74. Radtke-Granzer, R. and Piringer, O.G (1981) Zur problematic der Qualitätsbeurteilung von Rostkaffee durch quantitative Spurenanalyse fluchtiger Aroma componenten. *Dtsch. Lebensm. Rundsch* 77, 203-210.
75. Ramos E., Valero E., Ibanez e., Reglero G. And Tabera J., (1998), Obtention of a brewed coffee aroma extract by an optimized supercritical CO₂-Based process, *J. Agric. Food Chem.*, 46, 4011-4016.
76. Redgwell, R.J., Trovato, V., Curti D. and Fischer M. (2002) Effect of roasting on degradation and structural features of polysaccharides in arabica coffee beans. *Carbohydrate Research* 337, 421 – 431.
77. Santos, F.J, Galceran, M.T. (2003) Modern developments in gas chromatography- mass spectrometry based environmental analysis. *Journal of chromatography*, 1000: 125-151.
78. Sanz, C., Pascual, L., Zapelena, M.J. and Cid, M.C (2001) A new 'aroma Index' to determine the aroma quality of a blend of roasted coffee beans. Proc. 19th ASIC Coll., CD-ROM.
79. Sanz, C., Ansorena D., Bello, J. and Cid C., (2001) Optimizing headspace temperature and time sampling for identification of volatile compounds in ground roasted Arabica coffee, *J. Agric. Food Chem.* 2001, 49, 1364-1369.
80. Schilter, B., Holzhauser, D. and Cavin, C. Health benefits of coffee. Proc. 19th ASIC Coll., CD-ROM.
81. Semmelroch, P. and Grosch, W., (1995) Analysis of roasted coffee powders and brews by Gas Chromatography-Olfactometry of headspace samples, *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 28, 310-313.

82. Semmelroch, P., Laskawy, G., Blamk, I. Ad Grosch, W. (1995). Determination of potent odorants in roasted coffee by stable isotope dilution assays. *Flavour Fragrance J.*, 10, 1-7.
83. Shibamoto, T. (1991) An overview of coffee aroma and flavour chemistry. In 14th International Scientific Colloquium on Coffee, San Francisco, USA.
84. Silwar, R. and Lullmann, C., (1993). The aroma composition of the coffee beverage. Quantitative determination of steam-volatile aroma constituents. 15th Int.Colloq. Chem. Coffee (Montpellier 6-11.6.1993. (ASIC, 1993), 2, 873-877.
85. Sivetz M. and Desrosier N. (1972) Coffee Technology. Westport, CT: AVI Publishing.
86. Smith, A.P. (2002) Effects of caffeine on human behavior. *Food Chem. Toxicol.* 40 (9), 1243-1255.
87. Smith R., F., (1963), The determination of caffeine in coffee and in coffee mixtures. 1st Int. Coll. Chem. Coffee . Café, Cacao, The, 3, 223-230.
88. Spadone, J., C., Liardon, R. (1989) Analytical study of the evolution of coffee aroma compounds during storage. Proceedings of the 13th International Scientific Colloquium on Coffee, Paipan, pp 145-158.
89. Stadler, R., Varga, N., Hau, J., Vera, F. and Welti, D. (2002a) Alkylpyridiniums. 1. Formation in model systems via thermal degradation of trigonelline. *J. Agric. Food Chem.* 50, 1192 – 1199.
90. Steinhardt, H. and Holscher, W. (1991) Storage related changes of low-boiling volatiles in whole beans. Proc. 14th ASIC Coll., pp. 156-174.

91. Szczesniak, A.S. (1979) Classification of mouthfeel characteristics of beverages. In P. Sherman (ed.), *Food Rheology and Texture*. New York: Academic Press, pp. 1-20.
92. Toci, T.A. and Farah, A., Volatile compounds as potential defective coffee beans' markers, *Food Chemistry* 108, 2008, 1133-1141.
93. Van Dam, R.M and Feskens, E.JM. (2002) Coffee consumption and risk of type 2 diabetes mellitus. *Lancet* 360, 1477-1478.
94. Viani, R. and Horman, I. (1974) Thermal behavior of trigonelline. *J. Food Sci.* 39, 1216-1217.
95. Vincent, J.C. (1987) International standardization. In R.J. Clarke and R. Macrae (eds), *Coffee: Volume 1 – Technology*. London: Elsevier Applied Science, pp. 28 – 30.
96. Vitzthum, O. Werkhoff, P. and Ablanque, E. (1976) Fluechtige Inhaltsstoffe des Rohkaffees. *Proc 7th ASIC Coll.*, pp 115-123.
97. Vitzthum, O.G, Werkhoff, P., (1979) Measurement of aroma losses by coffee beans in oxygen-permeable packages, *Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm.* 6, 25-30.
98. Vitzthum, O.G, Werkhoff ,P. (1978) In *Analysis of Foods and Beverages: Headspace Techniques*, Charalambous G (ed.). Academic Press: New York;; pp115-133.
99. Wang, T.H., Shanfield H., Zlatkis A., (1983) Analysis of trace volatile organic compounds in coffee by headspace concentration and gas chromatography-mass spectrometry, *Chromatographia Vol. 17 No.8*, 411-417.

100. Wang, P.S and Odell, G.V (1973). Formation of pyrazines from thermal treatment of some amino-hydroxy compounds. *J. Agric. Food Chem.*, 21, 868-870.
101. Whitfield, F. B. (1992) Volatiles from interactions of Maillard reactions and lipids. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 31(1/2), 1-58.
102. Zellner, B. d' A., Dugo, P., Dugo, G., Mondello, L., (2008) Gas chromatography-olfactometry in food flavor analysis, *Journal of Chromatography A*, 1186, 123-143.
103. Zhang Y. and Ho C., T., (1991), Comparison of the volatile compounds formed from the thermal reaction of glucose with cysteine and glutathione, *J. Agric. Food Chem.*, 39, 760-763.
104. Μανουσιδης, Χρήστος, (2009). Το εγχειρίδιο του καφέ, Εκδόσεις Ψυχάλου, σελ. 15-21, 65-68.
105. Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ., (2006) Φασματομετρικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα.
106. Ορφανού, Φ., (2008), Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας αποθήκευσης και της ενεργότητας νερού στη διατηρησιμότητα του ελληνικού καφέ, Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.
107. Παππά, Α., (2004) Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., σελ. 22-24, 203-206.
108. Ταούκης, Π. και Ωραιοπούλου, Β., (2006) Εφαρμοσμένη μικροβιολογία, χημεία και μηχανική διεργασιών τροφίμων, Αθήνα, σελ. 79-80.

109. Τζιά, Κ., Ταούκης, Π., Ωραιπούλου, Β., (2007), Επιστήμη και μηχανική τροφίμων: Συστατικά-Ιδιότητες-Ρεολογία-Μικροβιολογία-Ποιότητα-Συσκευασία, σελ 185-222.

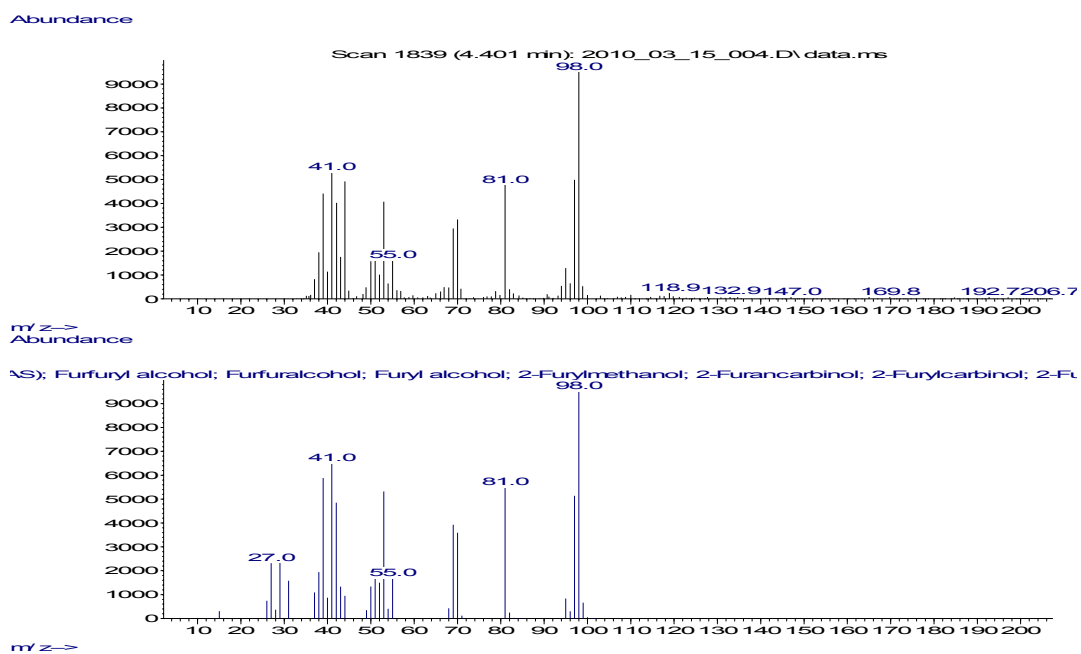
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στον πίνακα Π.1 παρουσιάζονται οι ουσίες που ανιχνεύθηκαν στον ελληνικό καφέ, οι χρόνοι έκλουσης τους και το βασικό ιόν.

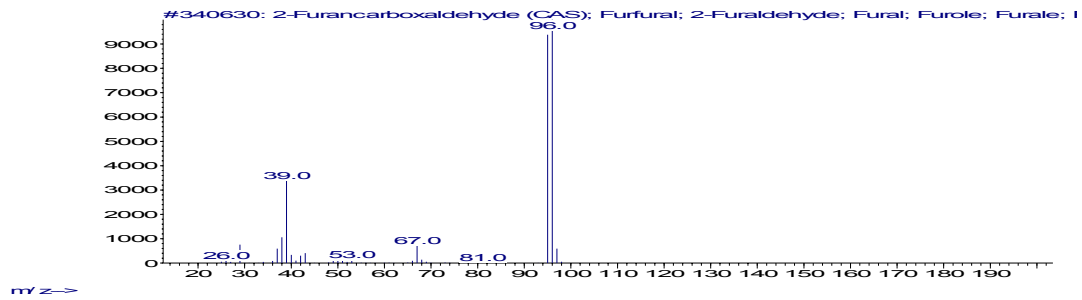
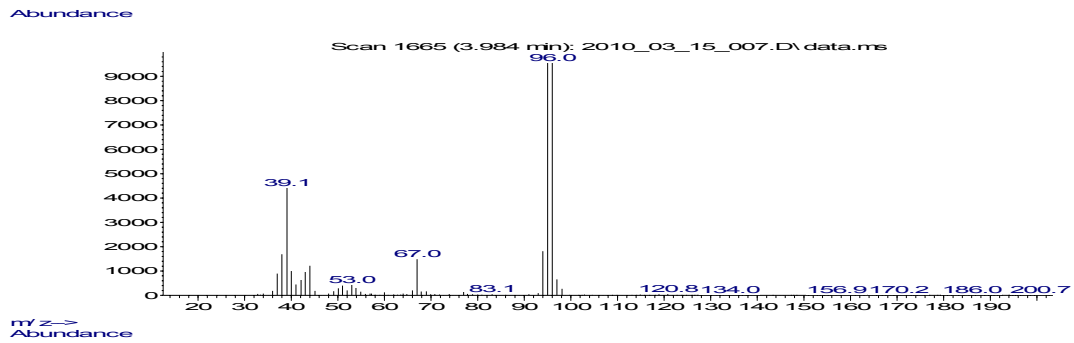
Πίνακας Π.1

Ενώσεις	Χρόνος έκλουσης (min)	Βασικό ιόν
3-μεθυλοβουτανάλη	2.078	44
2-μεθυλοβουτανάλη	2.301	41
1-υδροξυ-2-προπανόνη	2.164	74
2,3-πεντανεδιόνη	2.323	100
3-υδροξυ-2-βουτανόνη	2.520	45
Methyl acetate	2.301	43
πυραζίνη	2.869	80
1-H-πυρόλη	2.925	67
πυριδίνη	2.957	79
εξανάλη	3.452	56
2-methyltetrahydrofuran-3-one	3.905	43
2-μεθυλο πυραζίνη	4.029	94
φουρφοουράλη	4.041	96
φουρφοουριλική αλκοόλη	4.404	98
επτανάλη	5.199	70
Furfuryl formate	5.319	81
2,5-διμέθυλο πυραζίνη	5.571	108
2,3-διμέθυλο πυραζίνη	5.735	67
5-μεθυλο φουρφοουράλη	6.474	110
2-amylfuran	6.708	81
Furfuryl acetate	6.965	81
2-αιθυλο 6-μέθυλο πυραζίνη	7.206	121
2-αιθυλο 5-μέθυλο πυραζίνη	7.206	121
2-αιθυλο 3-μέθυλο πυραζίνη	7.207	122
pyrazinamide	7.533	123
2-αιθυλο 1-εξανόλη	7.625	57
Trans-2-οκτενάλη	8.190	41
3-αιθυλο 2,5-διμέθυλο πυραζίνη	8.580	135
di-Limonene	7.609	68
εννεανάλη	8.927	57
2,3-διαιθυλο 5-μέθυλο πυραζίνη	9.882	150
δεκανάλη	10.556	57

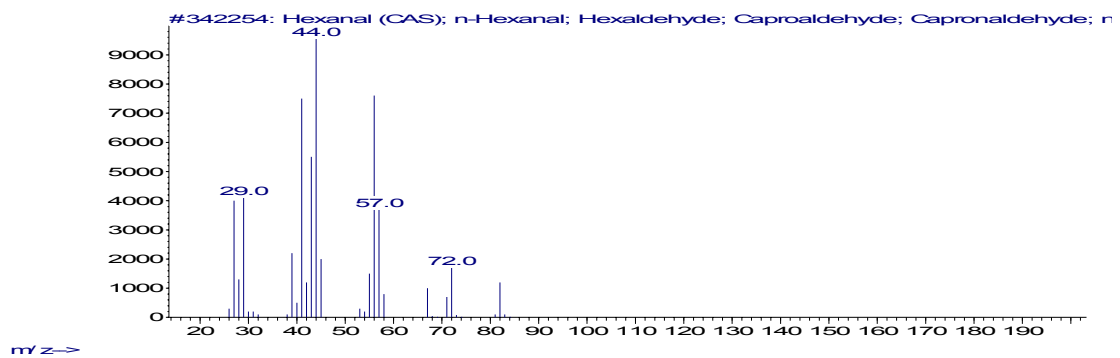
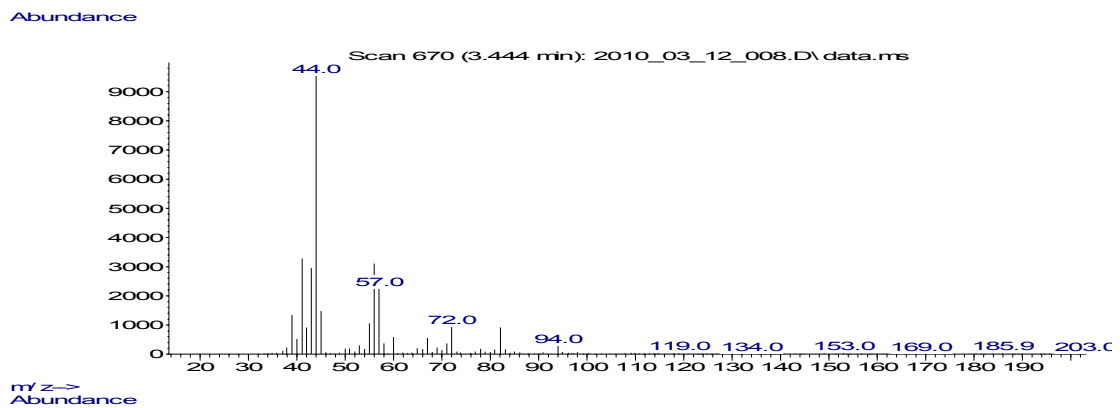
Παρακάτω εμφανίζονται ενδεικτικά τα φάσματα μάζας για τις ουσίες φουρφουρική αλκοόλη, φουρφουράλη, εξανάλη, εννεανάλη, δεκανάλη, 2,5-διμέθυλο πυραζίνη, 2-αιθυλ-6-μεθυλοπυραζίνη, 2-αιθυλ-5-μεθυλοπυραζίνη, πυραζίνη.



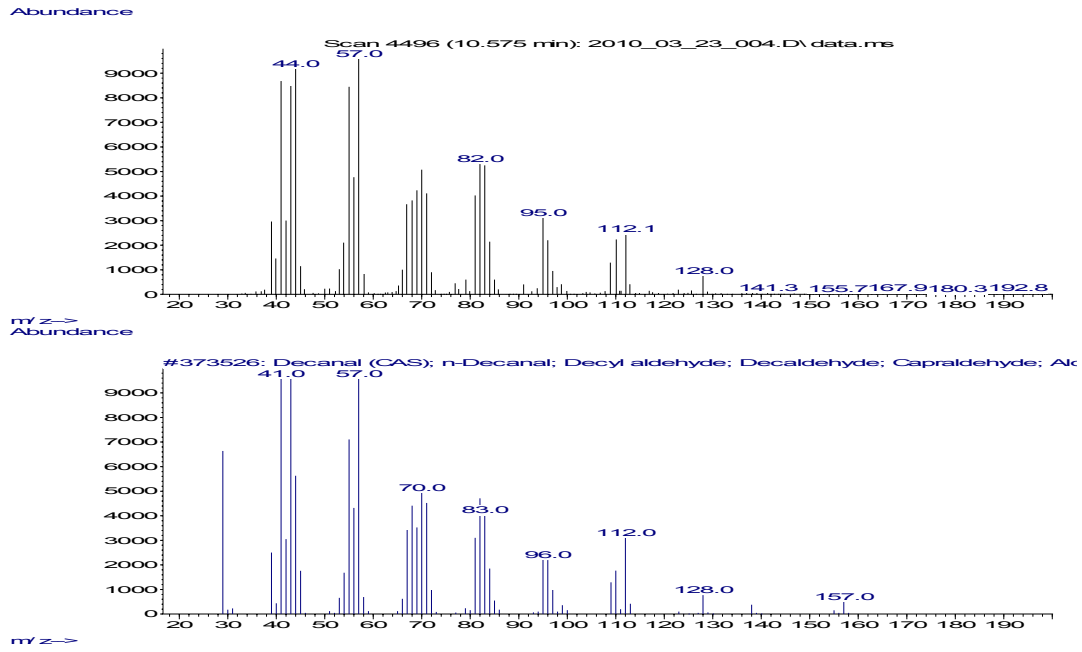
Σχήμα Π.1: Φάσμα μάζας φουρφουρικής αλκοόλης



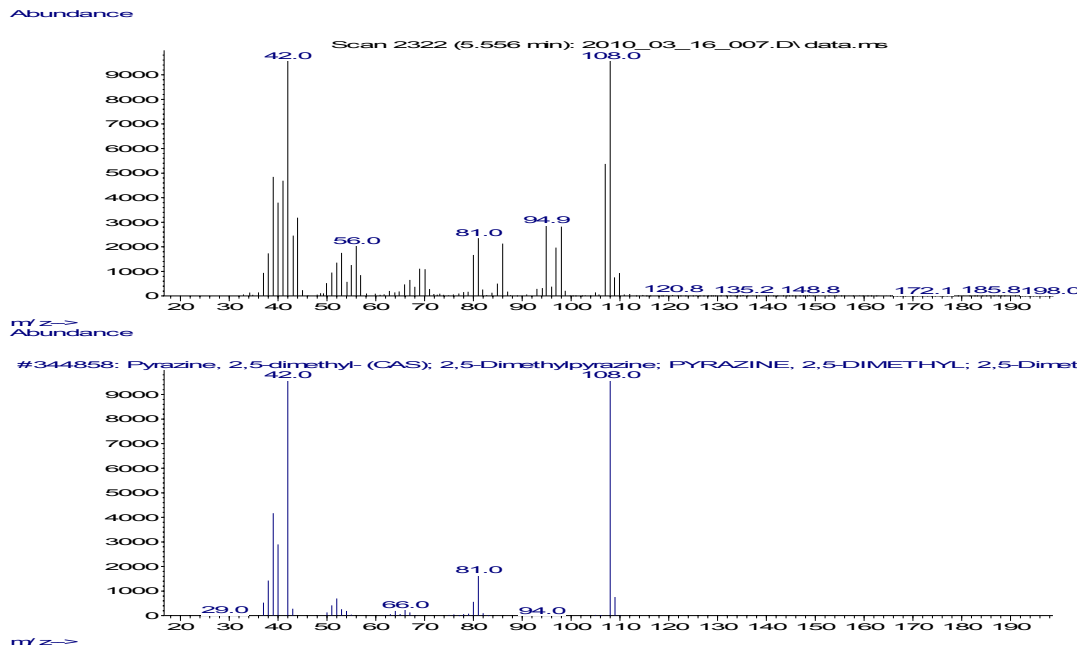
Σχήμα Π.2: Φάσμα μάζας φουρφοουράλης



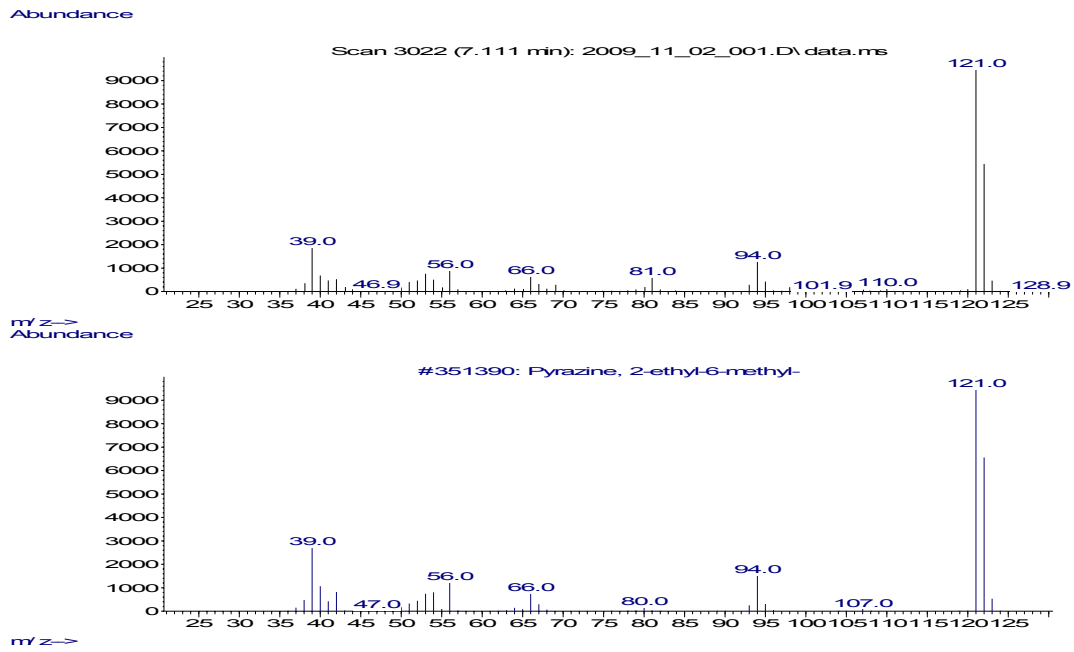
Σχήμα Π.3: Φάσμα μάζας εξανάλης



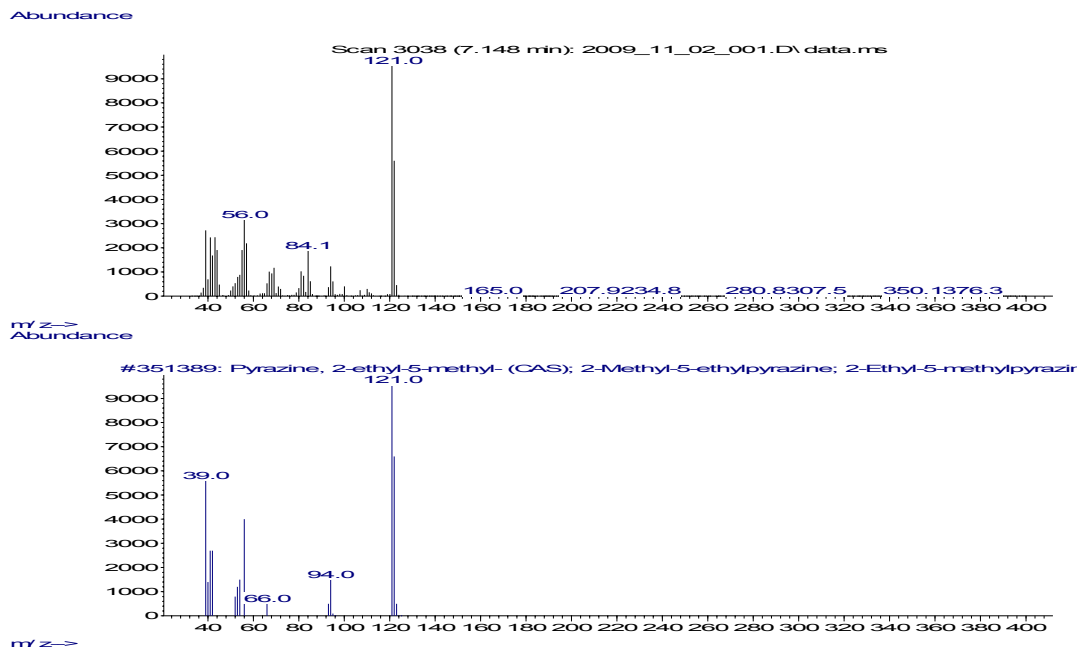
Σχήμα Π.4: Φάσμα μάζας δεκανάλης



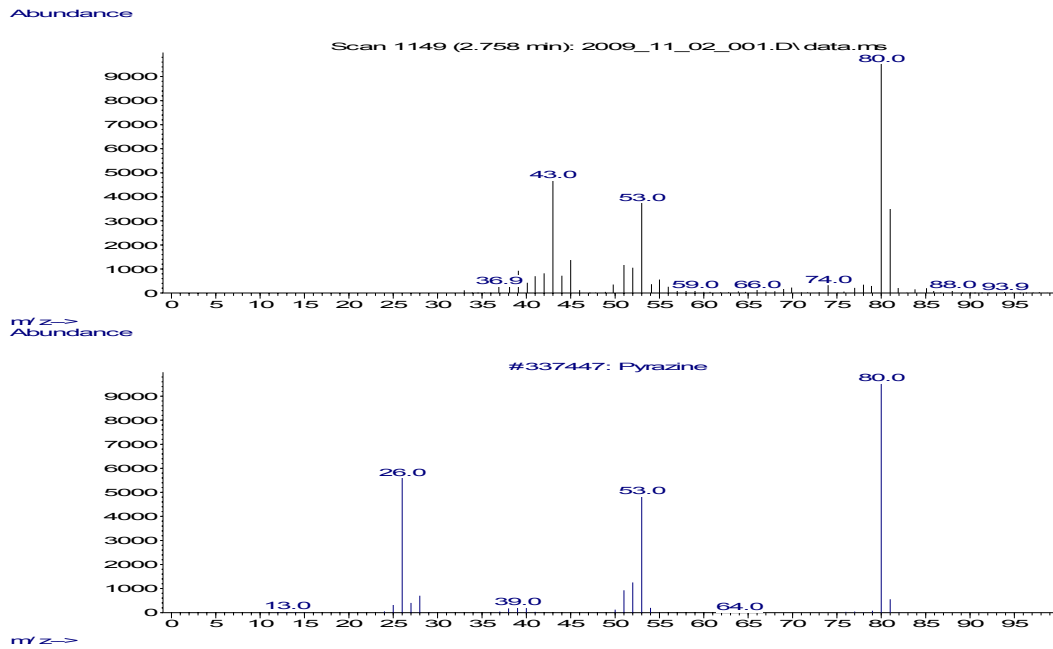
Σχήμα Π.5: Φάσμα μάζας της 2,5-διμέθυλο πυραζίνης



Σχήμα Π.6: Φάσμα μάζας της 2-αιθυλ-6-μεθυλοπυραζίνης



Σχήμα Π.7: Φάσμα μάζας της 2-αιθυλ-5-μεθυλοπυραζίνης



Σχήμα Π.8: Φάσμα μάζας της πυραζίνης

Π.2.: Αναλυτικά δεδομένα για τα επιμέρους οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ελληνικού καφέ

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος υπό $T = 25^{\circ}\text{C}$ και $a_w = 0,52$

Ένταση αρώματος	Οργανοληπτική δοκιμή	Χρόνος αποθήκευσης (ημέρες)	Βαθμολογία δείγματος Β (Μέσος όρος)	Βαθμολογία δείγματος R (Μέσος όρος)	Διαφορά R-B
	1	0	7.8	8	0.2
	2	39	6.6	7.8	1.2
	3	48	5.6	7.8	2.2
	4	63	5.6	7.9	2.3
	5	127	3.4	8	4.6

Ποιότητα αρώματος	Οργανοληπτική δοκιμή	Χρόνος αποθήκευσης (ημέρες)	Βαθμολογία δείγματος Β (Μέσος όρος)	Βαθμολογία δείγματος R (Μέσος όρος)	Διαφορά R-B
	1	0	7.4	8	0.6
	2	39	6.6	8	1.4
	3	48	5.6	7.5	1.9
	4	63	5.4	8	2.6
	5	127	3.4	7	3.6

Off-taste	Οργανοληπτική δοκιμή	Χρόνος αποθήκευσης (ημέρες)	Βαθμολογία δείγματος Β (Μέσος όρος)	Βαθμολογία δείγματος R (Μέσος όρος)	Διαφορά B-R
	1	0	1.2	1	0.2
	2	39	1.4	1	0.4
	3	48	3	1.4	1.6
	4	63	3.4	1.2	2.2
	5	127	6	1.4	4.6

Μετάγευση	Οργανοληπτική δοκιμή	Χρόνος αποθήκευσης (ημέρες)	Βαθμολογία δείγματος Β (Μέσος όρος)	Βαθμολογία δείγματος R (Μέσος όρος)	Διαφορά R-B
	1	0	7.4	7.8	0.4
	2	39	6.6	8	1.4
	3	48	5.8	8	2.2
	4	63	5.7	8.5	2.7
	5	127	4.7	7.5	2.7

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος υπό $T = 35^{\circ}\text{C}$ και $a_w = 0,52$

Ένταση αρώματος	Οργανοληπτική δοκιμή	Χρόνος αποθή- κευσης (ημέρες)	Βαθμολογία δείγματος Β (Μέσος όρος)	Βαθμολογία δείγματος R (Μέσος όρος)	Διαφορά R-B
	1	0	7.8	8	0.2
	2	10	6.4	8	1.6
	3	20	5.4	7.5	2.1
	4	30	4.8	8	3.2

Ποιότητα αρώματος	Οργανοληπτική δοκιμή	Χρόνος αποθή- κευσης (ημέρες)	Βαθμολογία δείγματος Β (Μέσος όρος)	Βαθμολογία δείγματος R (Μέσος όρος)	Διαφορά R-B
	1	0	7.4	8	0.6
	2	10	6.2	8	1.8
	3	20	5.4	7.6	2.2
	4	30	5.4	8	2.6

Off-taste	Οργανοληπτική δοκιμή	Χρόνος απο- θήκευσης (ημέρες)	Βαθμολογία δείγματος Β (Μέσος όρος)	Βαθμολογία δείγματος R (Μέσος όρος)	Διαφορά B-R
	1	0	1.2	1	0.2
	2	10	2.8	1.2	1.6
	3	20	3	1	2
	4	30	4	1.5	2.5

Μετάγευση	Οργανοληπτική δοκιμή	Χρόνος απο- θήκευσης (ημέρες)	Βαθμολογία δείγματος Β (Μέσος όρος)	Βαθμολογία δείγματος R (Μέσος όρος)	Διαφορά R-B
	1	0	7.4	8	0.6
	2	10	5.8	7.5	1.7
	3	20	5	7.5	2.5
	4	30	4.8	7.5	2.7

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος υπό $T = 45^{\circ}\text{C}$ και $a_w = 0,52$

Ένταση αρώματος	Οργανοληπτική δοκιμή	Χρόνος αποθή- κευσης (ημέρες)	Βαθμολογία δείγματος Β (Μέσος όρος)	Βαθμολογία δείγματος R (Μέσος όρος)	Διαφορά R-B
	1	0	7.8	8.5	0.7
	2	5	6.6	8	1.4
	3	12	5	7.8	2.8
	4	17	4.8	8	3.2
	5	25	4.4	8	3.6

Ποιότητα αρώματος	Οργανοληπτική δοκιμή	Χρόνος αποθή- κευσης (ημέρες)	Βαθμολογία δείγματος Β (Μέσος όρος)	Βαθμολογία δείγματος R (Μέσος όρος)	Διαφορά R-B
	1	0	7.4	8	0.6
	2	5	7	7.8	0.8
	3	12	4	7.8	3.8
	4	17	3	7.8	4.8
	5	25	3.2	7.4	4.2

Off-taste	Οργανοληπτική δοκιμή	Χρόνος απο- θήκευσης (ημέρες)	Βαθμολογία δείγματος Β (Μέσος όρος)	Βαθμολογία δείγματος R (Μέσος όρος)	Διαφορά B-R
	1	0	1.2	1	0.2
	2	5	2.8	1	1.8
	3	12	4.2	1.2	3
	4	17	4.8	1.2	3.6
	5	25	5	1.4	3.6

Μετάγευση	Οργανοληπτική δοκιμή	Χρόνος απο- θήκευσης (ημέρες)	Βαθμολογία δείγματος Β (Μέσος όρος)	Βαθμολογία δείγματος R (Μέσος όρος)	Διαφορά R-B
	1	0	7.4	8.5	1.1
	2	5	6.4	8	1.6
	3	12	4.8	8	3.2
	4	17	4.8	7.8	3
	5	25	4	8.5	4.5

Π.2.: Ανάλυση δεδομένων τριγωνικών δοκιμών

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος στους 25 °C για 39 ημέρες

Anova: Two-Factor Without Replication										
Δοκιμαστές	323	434	545	SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
1	1	1	0	Row 1	3	2	0,666667	0,333333		
2	1	0	1	Row 2	3	2	0,666667	0,333333		
3	1	0	1	Row 3	3	2	0,666667	0,333333		
4	1	0	1	Row 4	3	2	0,666667	0,333333		
5	1	0	1	Row 5	3	2	0,666667	0,333333		
6	1	1	0	Row 6	3	2	0,666667	0,333333		
7	1	0	1	Row 7	3	2	0,666667	0,333333		
8	1	0	1	Row 8	3	2	0,666667	0,333333		
9	1	0	1	Row 9	3	2	0,666667	0,333333		
10	1	0	1	Row 10	3	2	0,666667	0,333333		
				Column 1	10	10	1	0		
				Column 2	10	2	0,2	0,177778		
				Column 3	10	8	0,8	0,177778		
				ANOVA						
				Source of Variati	SS	df	MS	F	P-value	F crit
				Rows	-4,44E-15	9	-4,93E-16	-2,78E-15	#NUM!	2,456281
				Columns	3,466667	2	1,733333	9,75	0,001353	3,554557
				Error	3,2	18	0,177778			
				Total	6,666667	29				

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος στους 25 °C για 48 ημέρες

Anova: Two-Factor Without Replication										
Δοκιμαστές	323	434	545	SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
1	1	1	0	Row 1	3	2	0,666667	0,333333		
2	1	1	0	Row 2	3	2	0,666667	0,333333		
3	1	1	0	Row 3	3	2	0,666667	0,333333		
4	1	1	0	Row 4	3	2	0,666667	0,333333		
5	1	0	1	Row 5	3	2	0,666667	0,333333		
6	1	1	0	Row 6	3	2	0,666667	0,333333		
7	1	1	0	Row 7	3	2	0,666667	0,333333		
8	1	1	0	Row 8	3	2	0,666667	0,333333		
9	1	1	0	Row 9	3	2	0,666667	0,333333		
10	1	0	1	Row 10	3	2	0,666667	0,333333		
				Column 1	10	10	1	0		
				Column 2	10	8	0,8	0,177778		
				Column 3	10	2	0,2	0,177778		
				ANOVA						
				Source of Variati	SS	df	MS	F	P-value	F crit
				Rows	-4,44E-15	9	-4,93E-16	-2,78E-15	#NUM!	2,456281
				Columns	3,466667	2	1,733333	9,75	0,001353	3,554557
				Error	3,2	18	0,177778			
				Total	6,666667	29				

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος στους 25 °C για 63 ημέρες

Anova: Two-Factor Without Replication										
Δοκιμαστές	323	434	545	SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
1	1	1	0	Row 1	3	2	0,666667	0,333333		
2	1	1	0	Row 2	3	2	0,666667	0,333333		
3	1	1	0	Row 3	3	2	0,666667	0,333333		
4	1	0	1	Row 4	3	2	0,666667	0,333333		
5	1	0	1	Row 5	3	2	0,666667	0,333333		
6	1	1	0	Row 6	3	2	0,666667	0,333333		
7	1	1	0	Row 7	3	2	0,666667	0,333333		
8	1	1	0	Row 8	3	2	0,666667	0,333333		
9	1	1	0	Row 9	3	2	0,666667	0,333333		
10	1	1	0	Row 10	3	2	0,666667	0,333333		
				Column 1	10	10	1	0		
				Column 2	10	8	0,8	0,177778		
				Column 3	10	2	0,2	0,177778		
				ANOVA						
				Source of Variati	SS	df	MS	F	P-value	F crit
				Rows	-4,44E-15	9	-4,93E-16	-2,78E-15	#NUM!	2,456281
				Columns	3,466667	2	1,733333	9,75	0,001353	3,554557
				Error	3,2	18	0,177778			
				Total	6,666667	29				

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος στους 25 °C για 127 ημέρες

Anova: Two-Factor Without Replication										
Δοκιμαστές	323	434	545	SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
1	0	1	1	Row 1	3	2	0,666667	0,333333		
2	0	1	1	Row 2	3	2	0,666667	0,333333		
3	0	1	1	Row 3	3	2	0,666667	0,333333		
4	0	1	1	Row 4	3	2	0,666667	0,333333		
5	0	1	1	Row 5	3	2	0,666667	0,333333		
6	0	1	1	Row 6	3	2	0,666667	0,333333		
7	0	1	1	Row 7	3	2	0,666667	0,333333		
8	0	1	1	Row 8	3	2	0,666667	0,333333		
9	0	1	1	Row 9	3	2	0,666667	0,333333		
10	0	1	1	Row 10	3	2	0,666667	0,333333		
				Column 1	10	0	0	0		
				Column 2	10	10	1	0		
				Column 3	10	10	1	0		
				ANOVA						
				Source of Variati	SS	df	MS	F	P-value	F crit
				Rows	-3,55E-15	9	-3,95E-16	-2	#NUM!	2,456281
				Columns	6,666667	2	3,333333	1,69E+16	3,5E-138	3,554557
				Error	3,55E-15	18	1,97E-16			
				Total	6,666667	29				

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος στους 35 °C για 10 ημέρες

Anova: Two-Factor Without Replication										
Δοκιμαστές	323	434	545	SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
1	1	1	0	Row 1	3	2	0,666667	0,333333		
2	1	1	0	Row 2	3	2	0,666667	0,333333		
3	1	0	1	Row 3	3	2	0,666667	0,333333		
4	1	1	0	Row 4	3	2	0,666667	0,333333		
5	1	1	0	Row 5	3	2	0,666667	0,333333		
6	1	1	0	Row 6	3	2	0,666667	0,333333		
7	1	0	1	Row 7	3	2	0,666667	0,333333		
8	1	0	1	Row 8	3	2	0,666667	0,333333		
9	1	0	1	Row 9	3	2	0,666667	0,333333		
10	1	1	0	Row 10	3	2	0,666667	0,333333		
				Column 1	10	10	1	0		
				Column 2	10	6	0,6	0,266667		
				Column 3	10	4	0,4	0,266667		
				ANOVA						
				Source of Variatic	SS	df	MS	F	P-value	F crit
				Rows	-3,55E-15	9	-3,95E-16	-1,48E-15	#NUM!	2,456281
				Columns	1,866667	2	0,933333	3,5	0,051999	3,554557
				Error	4,8	18	0,266667			
				Total	6,666667	29				

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος στους 35 °C για 20 ημέρες

Anova: Two-Factor Without Replication										
Δοκιμαστές	323	434	545	SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
1	1	1	0	Row 1	3	2	0,666667	0,333333		
2	1	1	0	Row 2	3	2	0,666667	0,333333		
3	1	1	0	Row 3	3	2	0,666667	0,333333		
4	0	1	1	Row 4	3	2	0,666667	0,333333		
5	1	1	0	Row 5	3	2	0,666667	0,333333		
6	1	1	0	Row 6	3	2	0,666667	0,333333		
7	1	1	0	Row 7	3	2	0,666667	0,333333		
8	1	1	0	Row 8	3	2	0,666667	0,333333		
9	0	1	1	Row 9	3	2	0,666667	0,333333		
10	1	1	0	Row 10	3	2	0,666667	0,333333		
				Column 1	10	8	0,8	0,177778		
				Column 2	10	10	1	0		
				Column 3	10	2	0,2	0,177778		
				ANOVA						
				Source of Variatic	SS	df	MS	F	P-value	F crit
				Rows	-3,55E-15	9	-3,95E-16	-2,22E-15	#NUM!	2,456281
				Columns	3,466667	2	1,733333	9,75	0,001353	3,554557
				Error	3,2	18	0,177778			
				Total	6,666667	29				

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος στους 35 °C για 30 ημέρες

Anova: Two-Factor Without Replication										
Δοκιμαστές	323	434	545	SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
1	1	0	1	Row 1	3	2	0,666667	0,333333		
2	1	1	0	Row 2	3	2	0,666667	0,333333		
3	1	1	0	Row 3	3	2	0,666667	0,333333		
4	1	1	0	Row 4	3	2	0,666667	0,333333		
5	1	1	0	Row 5	3	2	0,666667	0,333333		
6	1	1	0	Row 6	3	2	0,666667	0,333333		
7	1	0	1	Row 7	3	2	0,666667	0,333333		
8	1	1	0	Row 8	3	2	0,666667	0,333333		
9	1	1	0	Row 9	3	2	0,666667	0,333333		
10	1	1	0	Row 10	3	2	0,666667	0,333333		
				Column 1	10	10	1	0		
				Column 2	10	8	0,8	0,177778		
				Column 3	10	2	0,2	0,177778		
				ANOVA						
				Source of Variati	SS	df	MS	F	P-value	F crit
				Rows	-3,55E-15	9	-3,95E-16	-2,22E-15	#NUM!	2,456281
				Columns	3,466667	2	1,733333	9,75	0,001353	3,554557
				Error	3,2	18	0,177778			
				Total	6,666667	29				

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος στους 45 °C για 5 ημέρες

Anova: Two-Factor Without Replication										
Δοκιμαστές	323	434	545	SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
1	0	1	1	Row 1	3	2	0,666667	0,333333		
2	0	1	1	Row 2	3	2	0,666667	0,333333		
3	1	0	1	Row 3	3	2	0,666667	0,333333		
4	1	1	0	Row 4	3	2	0,666667	0,333333		
5	0	1	1	Row 5	3	2	0,666667	0,333333		
6	1	1	0	Row 6	3	2	0,666667	0,333333		
7	1	0	1	Row 7	3	2	0,666667	0,333333		
8	1	1	0	Row 8	3	2	0,666667	0,333333		
9	1	1	0	Row 9	3	2	0,666667	0,333333		
10	0	1	1	Row 10	3	2	0,666667	0,333333		
				Column 1	10	6	0,6	0,266667		
				Column 2	10	8	0,8	0,177778		
				Column 3	10	6	0,6	0,266667		
				ANOVA						
				Source of Variati	SS	df	MS	F	P-value	F crit
				Rows	-3,55E-15	9	-3,95E-16	-1,11E-15	#NUM!	2,456281
				Columns	0,266667	2	0,133333	0,375	0,692534	3,554557
				Error	6,4	18	0,355556			
				Total	6,666667	29				

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος στους 45 °C για 12 ημέρες

Anova: Two-Factor Without Replication										
Δοκιμαστές	323	434	545	SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
1	1	0	1	Row 1	3	2	0,666667	0,333333		
2	1	0	1	Row 2	3	2	0,666667	0,333333		
3	1	0	1	Row 3	3	2	0,666667	0,333333		
4	1	0	1	Row 4	3	2	0,666667	0,333333		
5	1	0	1	Row 5	3	2	0,666667	0,333333		
6	1	0	1	Row 6	3	2	0,666667	0,333333		
7	1	0	1	Row 7	3	2	0,666667	0,333333		
8	1	0	1	Row 8	3	2	0,666667	0,333333		
9	1	0	1	Row 9	3	2	0,666667	0,333333		
10	1	0	1	Row 10	3	2	0,666667	0,333333		
				Column 1	10	10	1	0		
				Column 2	10	0	0	0		
				Column 3	10	10	1	0		
				ANOVA						
				Source of Variati	SS	df	MS	F	P-value	F crit
				Rows	-4,44E-15	9	-4,93E-16	-2	#NUM!	2,456281
				Columns	6,666667	2	3,333333	1,35E+16	2,6E-137	3,554557
				Error	4,44E-15	18	2,47E-16			
				Total	6,666667	29				

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος στους 45 °C για 17 ημέρες

Anova: Two-Factor Without Replication										
Δοκιμαστές	323	434	545	SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
1	1	1	0	Row 1	3	2	0,666667	0,333333		
2	1	1	0	Row 2	3	2	0,666667	0,333333		
3	1	1	0	Row 3	3	2	0,666667	0,333333		
4	1	1	0	Row 4	3	2	0,666667	0,333333		
5	1	1	0	Row 5	3	2	0,666667	0,333333		
6	1	1	0	Row 6	3	2	0,666667	0,333333		
7	1	1	0	Row 7	3	2	0,666667	0,333333		
8	1	1	0	Row 8	3	2	0,666667	0,333333		
9	1	1	0	Row 9	3	2	0,666667	0,333333		
10	1	1	0	Row 10	3	2	0,666667	0,333333		
				Column 1	10	10	1	0		
				Column 2	10	10	1	0		
				Column 3	10	0	0	0		
ANOVA										
				Source of Variati	SS	df	MS	F	P-value	F crit
				Rows	-3,55E-15	9	-3,95E-16	-2	#NUM!	2,456281
				Columns	6,666667	2	3,333333	1,69E+16	3,5E-138	3,554557
				Error	3,55E-15	18	1,97E-16			
				Total	6,666667	29				

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος στους 45 °C για 25 ημέρες

Anova: Two-Factor Without Replication										
Δοκιμαστές	323	434	545	SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
1	0	1	1	Row 1	3	2	0,666667	0,333333		
2	0	1	1	Row 2	3	2	0,666667	0,333333		
3	0	1	1	Row 3	3	2	0,666667	0,333333		
4	0	1	1	Row 4	3	2	0,666667	0,333333		
5	0	1	1	Row 5	3	2	0,666667	0,333333		
6	0	1	1	Row 6	3	2	0,666667	0,333333		
7	0	1	1	Row 7	3	2	0,666667	0,333333		
8	0	1	1	Row 8	3	2	0,666667	0,333333		
9	0	1	1	Row 9	3	2	0,666667	0,333333		
10	0	1	1	Row 10	3	2	0,666667	0,333333		
				Column 1	10	0	0	0		
				Column 2	10	10	1	0		
				Column 3	10	10	1	0		
				ANOVA						
				Source of Variati	SS	df	MS	F	P-value	F crit
				Rows	-3,55E-15	9	-3,95E-16	-2	#NUM!	2,456281
				Columns	6,666667	2	3,333333	1,69E+16	3,5E-138	3,554557
				Error	3,55E-15	18	1,97E-16			
				Total	6,666667	29				

Π.3.: Παρουσίαση αποτελεσμάτων δοκιμής αποδεκτότητας

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος στους 25 °C

Χρόνος αποθήκευσης (ημέρες)	Αποδεκτότητα προϊόντος (%)
39	100
48	100
63	50
127	40

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος στους 35 °C

Χρόνος αποθήκευσης (ημέρες)	Αποδεκτότητα προϊόντος (%)
10	100
20	50
30	30

- ελληνικός καφές αποθηκευμένος στους 45 °C

Χρόνος αποθήκευσης (ημέρες)	Αποδεκτότητα προϊόντος (%)
5	100
12	60
17	50
25	30