



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

**Μελέτη της επίδρασης της θερμικής επεξεργασίας και της
επεξεργασίας με Υπερυψηλή Πίεση στην αντιοξειδωτική δράση
χυμού από ρόδι**



©www.123rf.com

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Χρυσάνθη Κοντόζογλου

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Πέτρος Ταούκης

ΙΟΥΛΙΟΣ 2011

Στην αδερφούλα μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας τροφίμων της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2010-2011 υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Πέτρου Ταούκη.

Το διάστημα αυτό αποτέλεσε ένα σημαντικό κεφάλαιο των προπτυχιακών μου σπουδών καθώς μου δόθηκε η δυνατότητα να διευρύνω τις γνώσεις μου στον τομέα της τεχνολογίας των τροφίμων και να εξοικειωθώ με τη λειτουργία ενός σύγχρονου εργαστηρίου.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στον υπεύθυνο καθηγητή μου κ. Πέτρο Ταούκη για την ευκαιρία που μου έδωσε να διερευνήσω αυτόν τον τομέα, για τις πολύτιμες συμβουλές του και την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την Διδάκτορα Ελένη Γώγου, καθώς η βοήθεια η στήριξη και η ενθάρρυνση που μου προσέφερε αποτέλεσαν θεμέλιο για την περάτωση της παρούσας εργασίας.

Οφείλω ακόμα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές, τους Υποψήφιους Διδάκτορες και τους συμφοιτητές μου στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Ε.Μ.Π. για την άριστη συνεργασία μας και το φιλικό κλίμα καθ' όλο το χρονικό διάστημα.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και συμφοιτητές μου και ιδιαίτερα την Ήβη Καλυβιώτη για την στήριξη και συμπαράστασή της όχι μόνο κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου αλλά και σε όλες τις δύσκολες στιγμές των τελευταίων χρόνων.

Τέλος ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου την οικογένειά μου για την υποστήριξη την εμπύχωση και την αγάπη που πάντα μου προσφέρουν.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες ο χυμός του ροδιού περιέχει συστατικά τα οποία παρουσιάζουν ευεργετικές για την υγεία ιδιότητες ενώ μπορεί να λειτουργήσουν προληπτικά για ορισμένες συνήθεις ασθένειες. Τα δεδομένα αυτά έχουν καταστήσει το ρόδι ως ένα λειτουργικό τρόφιμο και η ζήτηση του τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί σημαντικά. Με αφορμή αυτές τις εξελίξεις, στην παρούσα διπλωματική, μελετήθηκε η επίδραση της επεξεργασίας με Υπερυψηλή Πίεση (ΥΥΠ) στα ποιοτικά χαρακτηριστικά φρέσκου χυμού ροδιού.

Η Υπερυψηλή Πίεση (ΥΥΠ), η οποία μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, είναι μια μη θερμική μέθοδος επεξεργασίας τροφίμων η οποία έχει προταθεί για την παραγωγή προϊόντων υψηλής ποιότητας με ανώτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Η τεχνολογία της ΥΥΠ χρησιμοποιεί πιέσεις από 300 έως 600 MPa. Η εφαρμογή πίεσης σε προϊόντα τροφίμων επιτρέπει την απενεργοποίηση παραγόντων αλλοίωσης των τροφίμων, όπως ανεπιθύμητα ένζυμα και μικροοργανισμοί, ενώ παράλληλα διατηρεί σχεδόν αναλλοίωτα θρεπτικά συστατικά, όπως οι βιταμίνες, και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, όπως το χρώμα και το άρωμα. Ένα από τα βασικά πεδία της τεχνολογίας αυτής αποτελεί η επεξεργασία προϊόντων φρούτων και λαχανικών, καθώς ο συνδυασμός της με ήπια θέρμανση δίνει τη δυνατότητα απενεργοποίησης των ενδογενών ενζύμων τους, η δράση των οποίων υποβαθμίζει την ποιότητά τους.

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης της ΥΥΠ στις αντιοξειδωτικές ιδιότητες, στο χρώμα και στη βιταμίνη C εκφρασμένη από τη συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέως σε χυμό ροδιού επεξεργασμένο με ΥΥΠ. Ταυτόχρονα, πραγματοποιήθηκε θερμική επεξεργασία του χυμού έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί η συγκριτική μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας και της πίεσης στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του χυμού.

Συγκεκριμένα, δείγματα χυμού από ρόδι ποικιλίας Wonderful από την περιοχή της Ερμιονίδος, Αργολίδας επεξεργάστηκαν θερμικά στους 80 και τους 90 °C για διάφορους χρόνους παραμονής. Επίσης, δείγματα χυμού επεξεργάστηκαν σε μονάδα ΥΥΠ σε πιέσεις από 100 έως 800 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασίες από 25 έως 45 °C, για διάφορους χρόνους παραμονής. Στη συνέχεια έγιναν μετρήσεις της αντιοξειδωτικής δράσης του χυμού

μετά από κάθε συνθήκη επεξεργασίας. Επίσης, αξιολογήθηκαν βασικές παράμετροι ποιότητας του χυμού ροδιού. Συγκεκριμένα, μετρήθηκε η συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέος μετά από τις συνθήκες θερμικής επεξεργασίας και επεξεργασίας ΥΥΠ. Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της ΥΥΠ και της θερμικής επεξεργασίας σε ένα από τα περισσότερο αντιπροσωπευτικά χαρακτηριστικά του χυμού ροδιού, το χρώμα του.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η αντιοξειδωτική δράση του χυμού μειώθηκε σημαντικά όταν ο χυμός ροδιού επεξεργάστηκε θερμικά, έστω και για λίγα λεπτά. Η υποβάθμιση της αντιοξειδωτικής δράσης ήταν έντονη και στις δύο θερμοκρασίες επεξεργασίας, 80 και 90 °C. Τα ποσοστά μείωσης της αντιοξειδωτικής δράσης του χυμού ήταν παρόμοια για τις δύο θερμοκρασίες και για τον ίδιο χρόνο επεξεργασίας. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ο ρυθμός μείωσης της αντιοξειδωτικής δράσης δεν εξαρτάται έντονα από μεταβολή της θερμοκρασίας κατά 10 °C, που συμφωνεί με το ότι η κινητική υποβάθμισης των αντιοξειδωτικών συχνά περιγράφεται από χαμηλές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης, E_a . Τα δείγματα χυμού τα οποία υποβλήθηκαν σε συνθήκες ΥΥΠ σε συνδυασμό με ήπια θέρμανση μελετήθηκαν ως προς την εναπομένουσα αντιοξειδωτική δράση τους. Κατά την επεξεργασία του χυμού με ΥΥΠ, αύξηση του χρόνου δεν οδήγησε σε σημαντική μεταβολή της αντιοξειδωτικής δράσης του χυμού. Αύξηση της πίεσης οδήγησε σε μικρή μείωση της αντιοξειδωτικής δράσης ακόμα και για μεγάλες πιέσεις, έως και 800 MPa. Αντίθετα, η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την εφαρμογή της ΥΥΠ οδήγησε σε σημαντική μείωση της αντιοξειδωτικής δράσης. Από τα συγκριτικά αποτελέσματα των δειγμάτων θερμικής επεξεργασίας και εκείνων της ΥΥΠ, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η εφαρμογή ΥΥΠ ακόμα και σε ακραίες συνθήκες, όπως η εφαρμογή πίεσης 600 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασίες έως και 45 °C, οδήγησε σε μικρότερη υποβάθμιση της αντιοξειδωτικής δράσης του χυμού ροδιού από ότι η θερμική επεξεργασία του χυμού.

Για όλα τα δείγματα χυμού μετρήθηκε το χρώμα πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία και την ΥΥΠ και ποσοτικοποιήθηκε η συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέος. Η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων χυμού είχε έντονη επίδραση τόσο στο χρώμα όσο και στη συγκέντρωση του L-ασκορβικού οξέος. Διαπιστώθηκε ότι η παραμονή του χυμού στις θερμοκρασίες των 80 και 90 °C, έστω και για λίγα δευτερόλεπτα, επέφερε σημαντική υποβάθμιση του χρώματος. Στα δείγματα χυμού τα οποία επεξεργάστηκαν θερμικά

διαπιστώθηκε σημαντική αμαύρωση. Ο δείκτης αμαύρωσης, BI, βρέθηκε να περιγράφει ικανοποιητικά την υποβάθμιση του χρώματος. Στα δείγματα χυμού, τα οποία επεξεργάστηκαν με ΥΥΠ δεν διαπιστώθηκε σημαντική υποβάθμιση του χρώματος. Μάλιστα, η επεξεργασία ΥΥΠ με πίεση 800 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία από 25 έως 45 °C, είχε σαν αποτέλεσμα μια πολύ μικρή αύξηση του δείκτη αμαύρωσης. Τα συγκριτικά αποτελέσματα των δειγμάτων θερμικής επεξεργασίας και ΥΥΠ οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η ΥΥΠ επιδρά ελάχιστα στο χρώμα του χυμού ροδιού. Αντίθετα, η θερμική επεξεργασία οδήγησε σε σημαντική υποβάθμιση του χρώματος, το οποίο θεωρείται ένα από τα πιο σημαντικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ροδιού και των προϊόντων με βάση το ρόδι.

Η περιεκτικότητα σε L-ασκορβικό οξύ βρέθηκε να εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία και το χρόνο επεξεργασίας, ενώ η εφαρμογή ΥΥΠ είχε πολύ μικρή επίδραση στην περιεκτικότητα L-ασκορβικού οξέος. Η επεξεργασία χυμού στα 600 MPa σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για χρόνο επεξεργασίας 20 min οδήγησε σε μείωση της συγκέντρωσης L-ασκορβικού οξέος κατά 30%, ενώ η θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία 80 °C και για τον ίδιο χρόνο παραμονής οδήγησε σε 70% μείωση του περιεχόμενου L-ασκορβικού οξέος.

Όπως προέκυψε από τα συνολικά αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής η εφαρμογή της ΥΥΠ σε χυμό ροδιού δεν επιδρά σημαντικά στους βασικούς δείκτες ποιότητας του συγκεκριμένου προϊόντος. Από την επεξεργασία των συνολικών αποτελεσμάτων διαπιστώθηκε ότι η ΥΥΠ σε πιέσεις από 100 έως 800 MPa, σε συνδυασμό με ήπια θέρμανση (25-45 °C) δεν επιδρά σημαντικά στη συνολική αντιοξειδωτική δράση, το χρώμα και την περιεκτικότητα L-ασκορβικού οξέος σε χυμό ροδιού, ακόμα και για εκτεταμένο χρόνο επεξεργασίας. Μάλιστα, αποδείχθηκε ότι η παράμετρος της θερμοκρασίας είναι η πιο σημαντική στην εφαρμογή της ΥΥΠ και θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για το σχεδιασμό μιας διεργασίας με στόχο την παραγωγή χυμού ροδιού με ανώτερα ποιοτικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.

Λαμβάνοντας υπόψη τις δυνατότητες και τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η τεχνολογία της ΥΥΠ σε σύγκριση με τη συμβατική θερμική παστερίωση, με την παραγωγή χυμού ροδιού με ανώτερα ποιοτικά, θρεπτικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, η

εφαρμογή της προβάλλει ως μία εναλλακτική μέθοδος συντήρησης για προϊόντα υψηλής διατροφικής και εμπορικής αξίας, όπως ο χυμός ροδιού.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	13
----------------------	-----------

Μέρος Α'

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Το ρόδι και ο χυμός του.....	6
1.1 Η ιστορία του ροδιού.....	6
1.2 Βοτανολογικά χαρακτηριστικά	7
1.3 Επιστημονική κατάταξη και ποικιλίες.....	8
1.4 Καλλιέργεια ροδιάς και παραγωγή.....	10
1.5 Το ρόδι ως λειτουργικό φρούτο	13
1.6 Χημική σύσταση του χυμού του ροδιού.....	14
1.7 Συγκομιδή και βιομηχανική επεξεργασία για παραγωγή χυμού	17
1.8. Η ασφάλεια και ποιότητα του χυμού.....	23
Βιβλιογραφία 1 ^{ου} Κεφαλαίου	27

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Το Ρόδι ως Λειτουργικό Τρόφιμο	32
2.1. Λειτουργικά Τρόφιμα	32
2.2. Αντιοξειδωτικά	33
2.3. Φαινολικά Συστατικά και Υγεία	35
Βιβλιογραφία 2 ^{ου} Κεφαλαίου	41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Μέθοδοι Επεξεργασίας Τροφίμων	44
3.1 Εισαγωγή	44
3.2 Θερμικές Μέθοδοι.....	45
3.2.1. Ασηπτική διεργασία.....	45
3.2.1.1. Εξοπλισμός.....	45
3.2.1.2 Βασικές αρχές θερμικής επεξεργασίας.	47
3.2.2. Ωμική Θέρμανση	53
3.2.3. Θέρμανση υψηλής συχνότητας	54
3.2.4. Θέρμανση με Μικροκύματα.....	55
3.2.5. Θέρμανση με Υπερύθρους	55
3.3. Μη Θερμικές Διεργασίες.....	55
3.3.1. Τεχνολογία παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου.....	56
3.3.2 Η Τεχνολογία της Υπερυψηλής Πίεσης.....	58
3.3.1.1 Εξοπλισμός και Λειτουργία Μονάδας Υπερυψηλής Πίεσης.....	61
3.3.1.2. Αρχές λειτουργίας της ΥΥΠ	62
3.3.1.2.3. Επίδραση της Υπερυψηλής πίεσης στα συστατικά των τροφίμων	66

Μέρος Β'

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Υλικά και Πειραματική Μέθοδος	88
4.1 Εισαγωγή	88
4.2.Υλικά και Εξοπλισμός.....	88
4.2.1. Χυμός Ροδιού και Υλικά.....	88
4.2.2. Διαλύτες και Αντιδραστήρια.....	89
4.2.3 Υδατόλουτρο.....	89
4.2.4 Μονάδα Υπερυψηλής Πίεσης.....	89
4.2.6 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης.....	93
4.2.7. Χρωματομέτρο	93
4.3. Πειραματική Διαδικασία	94
4.3.1. Μέτρηση Αντιοξειδωτικής Δράσης	94
4.3.2 Μέτρηση L-ασκορβικού οξέος.....	95
4.3.3 Μέτρηση Χρώματος.....	96
Βιβλιογραφία 4 ^{ου} Κεφαλαίου	98

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Αποτελέσματα Μετρήσεων	100
5.1. Επίδραση των μεθόδων επεξεργασίας στη συνολική αντιοξειδωτική δράση του χυμού ροδιού	100
5.1.1 Μαθηματική επεξεργασία πειραματικών δεδομένων συνολικής αντιοξειδωτικής δράσης χυμού ροδιού	100
5.1.2. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στη συνολική αντιοξειδωτική δράση του χυμού	103
5.1.2. Επίδραση της πίεσης στην αντιοξειδωτική δράση	107
5.1.3. Συγκριτικά αποτελέσματα της θερμικής και της επεξεργασίας με ΥΥΠ..	115
5.2. Επίδραση των μεθόδων επεξεργασίας στο χρώμα του χυμού.....	116
5.2.1. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στο χρώμα.....	116
5.2.2. Επίδραση διεργασίας ΥΥΠ στο χρώμα.....	119
5.2.3 Συγκριτικά αποτελέσματα της θερμικής επεξεργασίας και της ΥΥΠ στο χρώμα του χυμού.....	125
5.3. Επίδραση της επεξεργασίας με θέρμανση και ΥΥΠ στη συγκέντρωση βιταμίνης C. 128	
5.3.1. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέως	130
5.3.2. Επίδραση της ΥΥΠ στη συγκέντρωση της βιταμίνης C	130
5.3.3. Συγκριτικά αποτελέσματα της επίδρασης της θερμικής επεξεργασίας και της ΥΥΠ στη συγκέντρωση της βιταμίνης C.....	139
Βιβλιογραφία 5 ^{ου} Κεφαλαίου	142

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συμπεράσματα	144
---------------------------	------------

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια όλο και περισσότεροι καταναλωτές είναι συνειδητοποιημένοι σε ότι αφορά θέματα υγείας και τη σχέση τους με τη διατροφή. Πλέον, δίνεται μεγάλη προσοχή στην ποιότητα του τροφίμου και η ζήτηση για φρέσκα προϊόντα, ήπιας επεξεργασίας έχει αυξηθεί σημαντικά.

Η εξέλιξη αυτή οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ανάπτυξη της επιστήμης στον τομέα των τροφίμων και της ιατρικής. Τα νέα δεδομένα υποδεικνύουν πως η υγεία μας συσχετίζεται άμεσα με τη διατροφή μας. Πέρα από τη γνωστή αρχή ότι η κατανάλωση πολλών λιπαρών οδηγεί στην παχυσαρκία, η επιστήμη έχει κάνει ένα βήμα παραπέρα. Πλέον, τα συστατικά των τροφίμων μελετώνται διεξοδικά και μπορεί να διαπιστωθεί η επίδρασή τους στις λειτουργίες του οργανισμού σε επίπεδο κυττάρων και μορίων. Μάλιστα ένας νέος επιστημονικός κλάδος που αναπτύσσεται, εξετάζει πώς κάποιες ουσίες μπορούν να επηρεάσουν την έκφραση των γονιδίων (nutrigenomics) και αντιστρόφως πως το γονιδίωμα του κάθε οργανισμού ανταποκρίνεται στη διατροφή (nutrigenetics). Η νέα αυτή τάση οδηγεί μελλοντικά στην ανάπτυξη της εξατομικευμένης δίαιτας που θα προσαρμόζεται στις ανάγκες και στις γονιδιακές απαιτήσεις του κάθε καταναλωτή.

Μέχρι στιγμής οι έρευνες έχουν επικεντρωθεί σε συστατικά τροφίμων που δρουν ευεργετικά ή κατασταλτικά σε διάφορες, πολύ συχνά απαντούμενες, ασθένειες της εποχής μας όπως ο καρκίνος, ο διαβήτης, οι καρδιαγγειακές παθήσεις και το Αλτσχάιμερ. Σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει, πολλά συστατικά όπως βιταμίνες, ω-3 λιπαρά οξέα, τανίνες και ανθοκυανίνες μπορούν να έχουν θετική επίδραση σε διάφορες ασθένειες. Οι βιομηχανίες τροφίμων τα τελευταία χρόνια έχουν προωθήσει στην αγορά πολλά τρόφιμα εμπλουτισμένα με συστατικά που θεωρούνται ωφέλιμα για την υγεία ή τρόφιμα ήπιας επεξεργασίας που διατηρούν ανέπαφα τα πολύτιμα συστατικά τους. Αυτά τα νέα προϊόντα των οποίων η ευεργετική δράση έχει υποστηριχτεί από έρευνες και πιστοποιηθεί από αρμόδιους οργανισμούς ονομάζονται λειτουργικά τρόφιμα. Οι βιομηχανίες τροφίμων έχουν

επενδύσει τα τελευταία χρόνια πολλά χρήματα στην έρευνα και την ανάπτυξη λειτουργικών τροφίμων καθώς η ζήτησή τους ολοένα και αυξάνεται.

Ένα τρόφιμο που τα τελευταία χρόνια έχει συζητηθεί πολύ λόγω των επωφελών ιδιοτήτων του είναι το ρόδι. Το φρούτο αυτό θεωρείται ένα τρόφιμο με πολλές ευεργετικές για τον άνθρωπο ιδιότητες καθώς περιέχει μεγάλες ποσότητες φαινολικών συστατικών. Τα συστατικά αυτά έχουν έντονη αντιοξειδωτική δράση και μπορούν να προστατέψουν τον οργανισμό από διάφορες παθήσεις. Σε αυτήν την αντιοξειδωτική δράση του ροδιού και των προϊόντων του οφείλεται και η μεγάλη προσφορά στην αγορά όχι μόνο χυμών ροδιού αλλά και προϊόντων που περιέχουν εκχυλίσματα ροδιού όπως επιδόρπια γιαουρτιού, παγωτά, ροφήματα γάλακτος, χυμοί άλλων φρούτων όπως χυμοί εσπεριδοειδών. Ακόμη, υπάρχουν εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα με βάση το ρόδι όπως μαρμελάδες και ηδύποτα. Πέρα από τη χρήση του στα τρόφιμα, τις ευεργετικές ιδιότητες του ροδιού εκμεταλλεύονται και οι φαρμακοβιομηχανίες παράγοντας καλλυντικά και σαπούνια με εκχυλίσματα ροδιού.

Με αφορμή αυτές τις εξελίξεις και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η υπάρχουσα βιβλιογραφία σε ότι αφορά στην επεξεργασία χυμού ροδιού με τη χρήση μη θερμικών μεθόδων επεξεργασίας όπως η Υπερυψηλή Πίεση (ΥΥΠ) δεν είναι επαρκής, η παρούσα διπλωματική εργασία είχε ως στόχο τη μελέτη της επίδρασης της ΥΥΠ στις αντιοξειδωτικές ιδιότητες και βασικούς ποιοτικούς δείκτες, όπως το χρώμα και η βιταμίνη C, χυμού ροδιού.

Μέρος Α΄

Θεωρητικό μέρος.



© www.123rf.com

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Το ρόδι και ο χυμός του

1.1 Η ιστορία του ροδιού

Η ροδιά με τους ελκυστικούς χρυσοκόκκινους καρπούς της είναι από τα πρώτα καταγεγραμμένα καρποφόρα δέντρα που καλλιεργήθηκαν από τον άνθρωπο. Από τα αρχαία χρόνια είχαν γίνει αντιληπτές οι αντιμικροβιακές και θεραπευτικές ιδιότητες του ροδιού και στην αρχαία Ελλάδα αποτελούσε σύμβολο της ζωής και της γονιμότητας. Οι ευεργετικές του ιδιότητες αναφέρονται σε έργα του Ομήρου, του Θεόφραστου και του Πλίνιου ο οποίος μάλιστα ξεχωρίζει τα ρόδια από τα Καρτάγενα ως την καλύτερη ποικιλία της εποχής. Το ρόδι αποτελεί μέρος της κουλτούρας πολλών αρχαίων πολιτισμών. Στην Ελλάδα συνδέεται με το μύθο της Περσεφόνης στην οποία ο Πλούτωνας δίνει ένα ρόδι για να μείνει στον Άδη. Οι Αιγύπτιοι έθαβαν ένα ρόδι μαζί με τους νεκρούς ενώ για τους βουδιστές αποτελεί ένα από τα τρία ευλογημένα φρούτα. Ακόμη, ο Μωάμεθ έλεγε στους πιστούς του να καταναλώνουν ρόδια υποστηρίζοντας πως έτσι θα εξιλεώνονταν από τα κακά της ανθρώπινης φύσης. Στη Μέση Ανατολή τα ρόδια χρησιμοποιούνται για τη θεραπεία των αιμορροΐδων, της αμυγδαλίτιδας και της κερατοειδίτιδας. Το ρόδι αποτελεί μέρος και της σύγχρονης παράδοσης. Στην Κινά οι νιόπαντροι τρώνε ένα ρόδι γιατί πιστεύουν ότι θα τους φέρει τύχη ενώ στην Ελλάδα σπάμε ένα κάθε Πρωτοχρονιά για καλοτυχία. Υπάρχουν πολλά ακόμη παραδείγματα που δείχνουν ότι το ρόδι τυγχάνει ξεχωριστής εκτίμησης από διάφορους πολιτισμούς. Σήμερα η επιστήμη έρχεται να επιβεβαιώσει τη σοφία των αρχαίων πολιτισμών.

Πολλές επιστημονικές έρευνες έχουν δείξει πως υπάρχουν πολλοί λόγοι για τους οποίους είναι καλό να καταναλώνουμε ρόδια και δη χυμό ροδιού. Το υψηλό επίπεδο αντιοξειδωτικών στο χυμό ροδιού και ιδιαίτερα οι ανθοκυανίνες, οι ταννίνες και οι πολυφαινόλες φαίνεται πως προστατεύουν από το σχηματισμό πλάκας στις αρτηρίες και κατά συνέπεια από καρδιαγγειακές παθήσεις. Οι συγκεντρώσεις μάλιστα πολυφαινολών στο ρόδι ξεπερνούν κατά πολύ αυτές του κρασιού, του τσαγιού και του πορτοκαλοχυμού. Επίσης, έχει αποδειχθεί πειραματικά πως οι πολυφαινόλες του ροδιού εμποδίζουν την

οξειδωση των LDL λιποπρωτεϊνων οι οποίες στη οξειδωμένη μορφή τους ευθύνονται για το σχηματισμό της αθηρωματικής πλάκας. Σε πειράματα που έγιναν σε άτομα με αρτηριοσκληρυνση όσοι κατανάλωναν χυμό ροδιού είχαν μια βελτίωση της τάξης του 30% στο μέγεθος της αθηρωματικής πλάκας σε σχέση με όσους δεν έπιναν χυμό.

Ακόμη σημαντικό ρόλο παίζει το ρόδι στη μείωση της πίεσης. Η υψηλή πίεση αυξάνει το ρίσκο μιας καρδιακής προσβολής. Έχει αποδειχθεί ότι η κατανάλωση χυμού από ρόδι μπορεί να μειώσει την διαστολική πίεση ως και 36 % και τη συστολική ως και 5 %. Αυτές οι ιδιότητες σε συνδυασμό με τα μικρά επίπεδα νατρίου και υψηλά επίπεδα καλίου είναι πολύ ευεργετικές για άτομα που πάσχουν από υψηλή πίεση.

Αυτού του είδους τα τρόφιμα των οποίων τα συστατικά προωθούν την υγεία και καταστέλλουν διάφορες ασθένειες λέγονται λειτουργικά τρόφιμα. Η επιστήμη έχει στρέψει την προσοχή της τα τελευταία χρόνια σε τέτοια τρόφιμα και μελετά διεξοδικά την επίδραση των συστατικών τους στους ζωντανούς οργανισμούς και στον άνθρωπο καθώς και την δραστηκότητά τους στην καταπολέμηση συχνών ασθενειών. Καθώς λοιπόν το ρόδι περιέχει πληθώρα ευεργετικών συστατικών στην παρούσα εργασία εξετάζονται τα πολύτιμα αυτά συστατικά, η επίδρασή τους στην υγεία και η δραστηκότητά τους μετά από επεξεργασία του χυμού, κάτι που ενδιαφέρει πολύ τη βιομηχανία παραγωγής φρέσκων υψηλής ποιότητας χυμών από φρούτα.

1.2 Βοτανολογικά χαρακτηριστικά

Η ροδιά (*Punica granatum*) είναι ένας καρποφόρος, φυλλοβόλος (εκτός από ορισμένες ποικιλίες) θάμνος με ύψος που φτάνει τα 5 μετρά. Όταν εξημερωθεί αναπτύσσεται σε μικρό δέντρο που μπορεί να φτάσει σε ύψος μέχρι και τα 7 μέτρα. Η ροδιά έχει μεγάλη διάρκειά ζωής που μπορεί να φτάσει τα 50 με 70 χρόνια. Τα φύλλα της είναι λεία, μακρόστενα, γυαλιστερά και μεγαλώνουν αντικριστά πάνω στα κλαδιά. Η ροδιά έχει μεγάλα άνθη, συνήθως κόκκινα και σπανιότερα λευκά. Ανθίζουν είτε ένα-ένα στην άκρη



Εικόνα 1.1 Άνθη της ροδιάς (*Punica granatum*)

κάθε κλαδιού είτε πολλά μαζί. Τα άνθη της ροδιάς έχουν συνήθως 5 με 6 κυματιστά πέταλα που φυτρώνουν γύρω από τους στήμονες και τον ύπερο, με πορτοκαλοκόκκινο σαρκώδη κάλυκα. Η ροδιά ανθοφορεί για πρώτη φορά μετά το 4^ο με 5^ο έτος ζωής της. Η επικονίαση γίνεται είτε από το ίδιο το φυτό είτε από τα έντομα. Ο καρπός της ροδιάς έχει σκληρό κόκκινο εξωτερικό φλοιό που περικλείει τα εδώδιμα αρίλια των οποίων το χρώμα κυμαίνεται από άσπρο μέχρι σκούρο κόκκινο και μωβ. Η ροδιά πολλαπλασιάζεται με μοσχεύματα ή παραφυάδες και οι καρποί της κατά την ωρίμανση θέλουν ξηρό κλίμα. Ευδοκίμει σε εύκρατα και υποτροπικά κλίματα με ψυχρούς χειμώνες και ζεστά καλοκαίρια. Είναι ανθεκτική στη ξηρασία αλλά και το ψύχος. Μπορεί να καλλιεργηθεί σε μεγάλο εύρος εδαφικών συνθηκών. Αναπτύσσεται καλά σε ρηγά πετρώδη εδάφη, αντέχει την αλκαλικότητα και την αλατότητα ενώ ευδοκίμει στα ασβεστοειδή εδάφη. Το ιδανικό περιβάλλον για τη ροδιά είναι το παχύ χώμα με καλή στράγγιση των υδάτων (Pradeepkumar et al., 2008; Janick et al., 2008).

1.3 Επιστημονική κατάταξη και ποικιλίες

Επιστημονικά, σε αντίθεση με άλλα φυτά, η ροδιά κατατάσσεται στην δική της οικογένεια των *Punicaceae* με μόνο ένα γένος *Punica* και ένα κυρίαρχο είδος, το *Punica Granatum*. Ένα δεύτερο είδος (*P. Protopunica*) μικρότερης σε μέγεθος ροδιάς και πιο πρωτόγονης ευδοκίμει σε ορισμένα απομονωμένα νησιά όπως οι νήσοι Γκαλαμπάγκος. Το όνομά της προέρχεται από τις δύο Λατινικές λέξεις *romum*, που σημαίνει μήλο, και *granatus* που σημαίνει με σπόρια. Υπάρχουν πολλές ποικιλίες ροδιάς που διαφέρουν στο χρώμα και σχήμα του καρπού, στη σκληρότητα και το χρώμα των αριλίων καθώς και στην περιεκτικότητά τους σε χυμό. Με τις κατάλληλες διασταυρώσεις μπορούμε πλέον να πετύχουμε τα επιθυμητά χαρακτηριστικά για την κατάλληλη χρήση. Ανάλογα με την ποικιλία ο χυμός μπορεί να διαφέρει ως προς τη γλυκύτητα, οξύτητα ή να είναι περισσότερο ή λιγότερο στυφός. Η ροδιά κατάγεται από την κεντρική Ασία αλλά καθώς μπορεί να προσαρμοστεί σε μεγάλο εύρος κλιματικών και εδαφικών συνθηκών, καλλιεργείται πλέον σε πολλές περιοχές του πλανήτη όπως στη Μεσόγειο, την Αμερική, τη νότια Αφρική και την Αυστραλία.

Στην Ινδία, μια από της χώρες με τη μεγαλύτερη παραγωγή ροδιού, έχουν ονομαστεί πολλές ποικιλίες. Ακολουθούν κάποιες από τις πιο γνωστές ποικιλίες με τα χαρακτηριστικά τους (Pradeerkumar et al., 2008).

Ganesh: Οι καρποί αυτής της ποικιλίας έχουν μαλακά σπόρια, ροζ σάρκα και είναι πλούσιοι σε εύγευστο χυμό.

Dholka: Μεγάλοι σε μέγεθος καρποί με κιτρινοπράσινο φλοιό, ροζοάσπρα σαρκώδη αρίλια, μαλακά σπόρια και όξινος χυμός.

Jodhpur Local: Οι καρποί είναι μεσαίου μεγέθους με σκληρό φλοιό, σαρκώδη ανοιχτά ροζ αρίλια, γλυκός χυμός και μέτριας σκληρότητας σπόρια.

Bedana: Καρπός μετρίου προς μεγάλου μεγέθους, φλοιός πρασινοκαφέ, σαρκώδη ανοιχτά ροζ ή άσπρα αρίλια με πολύ γλυκό χυμό και μαλακά σπόρια.

Kandhari: Οι καρποί αυτής της ποικιλίας είναι μεγάλοι, σκούρο κόκκινοι, με σκούρο ροζ ή βαθυκόκκινο υπόξινο χυμό και σκληρά σπόρια.

Alandi: Αυτή η ποικιλία έχει μεσαίου μεγέθους καρπούς με κόκκινη ή ροζ σάρκα, υπόξινο χυμό και σκληρά σπόρια.

Kabul: Μεγάλοι καρποί με σκούρο κόκκινο και κίτρινο φλοιό και σαρκώδη βαθυκόκκινα αρίλια που δίνουν έναν γλυκό και ελαφρώς πικρό χυμό

Muscat Red: Μικροί με μεσαίου μεγέθους καρποί με λεπτότερο φλοιό και πλούσιο σε μέτριο έως γλυκό χυμό.

Paper Shell: Στρογγυλός μεσαίου προς μεγάλου μεγέθους καρπός, με ανοιχτό κίτρινο και ελαφρώς ροζ λεπτό φλοιό, σαρκώδη κοκκινορόζ γλυκά αρίλια και μαλακά σπόρια.

Poona: Η ποικιλία αυτή έχει μεγάλους σκουροκόκκινους ή γκριζοπράσινους καρπούς καμιά φορά με στίγματα και πορτοκαλοκόκκινο ή ροδοκόκκινο χυμό

Spanish Ruby: Στρογγυλοί καρποί μεσαίου μεγέθους με φωτεινό κόκκινο λεπτό φλοιό και ροδί, γλυκό, αρωματικό χυμό και σχετικά μαλακά σπόρια.



Εικόνα 1.2 Καρποί της ροδιάς (*Punica granatum*)

Vellodu: Μεσαίου με μεγάλο μεγέθους καρπός, μέτριου πάχους φλοιός, σαρκώδη χυμώδη αρίλια και σχετικά σκληρά σπόρια.

Muskat White: Οι καρποί αυτής της ποικιλίας είναι μεγάλοι λευκοί με ροζ, έχουν λεπτό φλοιό και σαρκώδη ανοιχτόχρωμα αρίλια που δίνουν γλυκό χυμό.

Wonderful: Προήλθε από τη Φλόριντα με διασταυρώσεις με πολύ μεγάλο σκούρο κοκκινοκόκκινο καρπό και μεσαίου πάχους φλοιό. Δίνει σκούρο κόκκινο χυμό και τα σπόρια του είναι μετρίου σκληρότητας.

Οι βασικές ποικιλίες που καλλιεργούνται στην Ελλάδα μέχρι σήμερα είναι της Ερμιόνης (Νότια Ελλάδα) και η Αλμπάνικα (Βόρεια Ελλάδα) και σε μικρότερη κλίμακα διάφορες άλλες τοπικές ποικιλίες. Μέχρι τώρα στην Ελλάδα τα ρόδια όπως και άλλα προϊόντα έχουν ονομασίες τοπωνυμίας πχ. ρόδι Ερμιόνης. Τα τελευταία χρόνια γίνεται προσπάθεια να διαχωριστούν και να ονομαστούν τα ελληνικά ρόδια ανάλογα με την ποικιλία τους ώστε να εξασφαλιστεί ομοιομορφία στη γεύση και την εμφάνιση της κάθε ποικιλίας. Η ανάπτυξη που παρατηρείται τα τελευταία χρόνια στην καλλιέργειά της ροδιάς οδήγησε στην εισαγωγή δεκάδων ξενόφερτων ποικιλιών: η *Wonderful* (με ελλειψοειδή καρπό μεγάλο και μοβ-κόκκινο) και η *Granada* (μοιάζει με τη *Wonderful*, αλλά είναι πρωιμότερη και με πιο κόκκινο χρώμα) είναι αυτές που ξεχωρίζουν.

Η ποικιλία *Wonderful* παράγει πολλούς καρπούς και αναπτύσσεται γρήγορα γι αυτό και πλέον καλλιεργείται σε πολλές χώρες. Στην εργασία αυτή ο χυμός ροδιού που χρησιμοποιείται είναι από την ποικιλία *Wonderful* από την περιοχή της Ερμιονίδας.

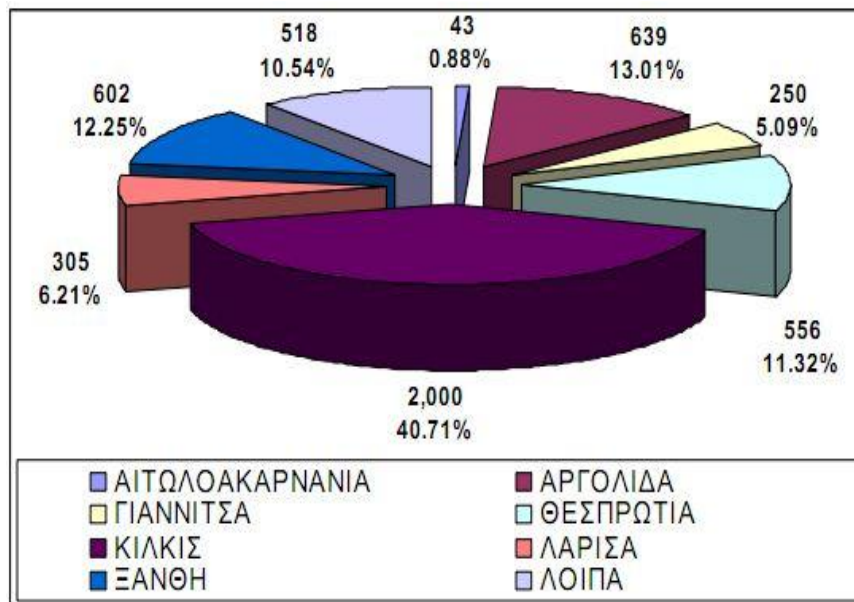
1.4 Καλλιέργεια ροδιάς και παραγωγή

Σύμφωνα με εκτιμήσεις, το σύνολο της παγκόσμιας παραγωγής τα τελευταία χρόνια ανέρχεται σε 2.250.000 τόνους. Τα τελευταία χρόνια, αν και δεν υπάρχουν ακριβή στατιστικά στοιχεία, φαίνεται ότι οι καλλιεργούμενες εκτάσεις ροδιάς έχουν αυξηθεί σημαντικά, λόγω νέων φυτεύσεων σε πολλές χώρες και κυρίως στο Ισραήλ.

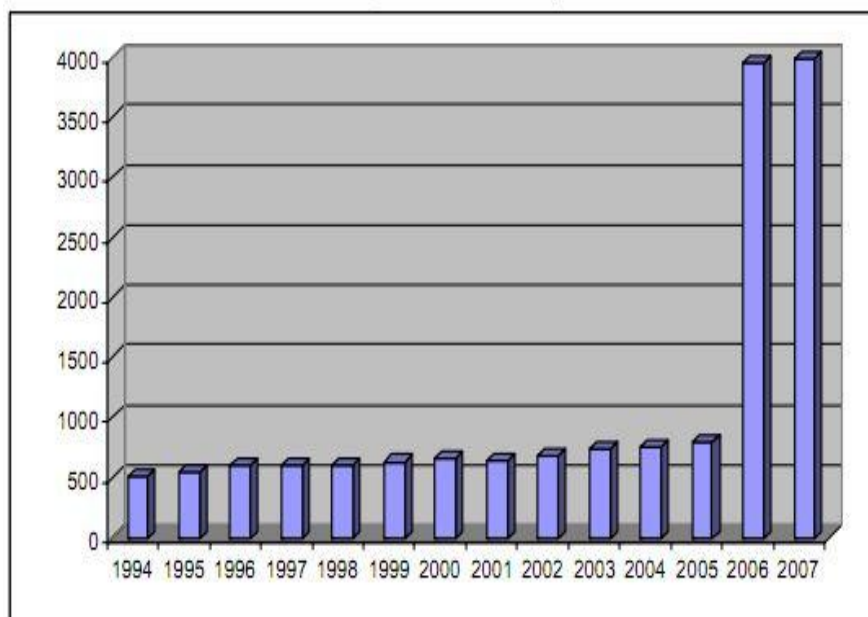
Πίνακας 1.1 Σημαντικότερες χώρες παραγωγής ροδιών (Tzouramaniet et al., 2008)

Χώρα	Παραγωγή (τόνοι)	Ποσοστό
Ινδία	1.200.000	53,33%
Ιράν	650.000	28,89%
Η.Π.Α.	100.000	4,44%
Τουρκία	75.000	3,33%
Ισπανία	60.000	2,67%
Ισραήλ	20.000	0,89%
Λοιπές	145.000	6,44%
ΣΥΝΟΛΟ	2.250.000	

Συγκεκριμένα για την Ελλάδα σύμφωνα με παλαιότερα στοιχεία της Εθνικής Στατιστικής Υπηρεσίας (1989), μόνο το 10 % του συνόλου των δέντρων βρίσκονταν σε οργανωμένους οπωρώνες ενώ η συνολική ετήσια παραγωγή, ανερχόταν σε 2.700 τόνους περίπου. Τη δεκαετία του '90, τόσο οι εκτάσεις κανονικών οπωρώνων όσο και η συνολική παραγωγή, μειώθηκαν σημαντικά. Σήμερα, στην περιοχή της Ερμιόνης, όπου η ροδιά αποτελεί παραδοσιακή καλλιέργεια, παράγεται ο κύριος όγκος ροδιών στην Ελλάδα (300-400 τόνοι). Τα τελευταία χρόνια, πολλοί παραγωγοί έχουν προβεί σε νέες φυτεύσεις δέντρων ροδιάς κυρίως της ποικιλίας *Wonderful*, στην Αργολίδα, στην Ηλεία, στη Λακωνία, στα Γιαννιτσά, στην Ξάνθη, στη Λάρισα και στα Φάρσαλα. Σύμφωνα με στοιχεία του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, τα τελευταία χρόνια, οι καλλιεργούμενες εκτάσεις έχουν αυξηθεί τουλάχιστον κατά 3 χιλιάδες στρέμματα, φτάνοντας συνολικά τα 4000 στρέμματα περίπου.



Γράφημα 1.1 Εκτάσεις ροδιών ανά νομό το έτος 2006 (Tzouramani et al., 2008).



Γράφημα 1.2. Συνολικές εκτάσεις ροδιών στην Ελλάδα (1994 - 2007) (Tzouramani et al., 2008)

Τα τελευταία χρόνια βρίσκεται σε αύξηση και η παραγωγή ροδιού στις Η.Π.Α καθώς οι καταναλωτές είναι όλο και περισσότερο ενήμεροι για τις ευεργετικές ιδιότητες του ροδιού. Από το 2003 και μετά, 961 προϊόντα με βάση τα ρόδια εισήλθαν στην αγορά των Η.Π.Α. Τα προϊόντα του ροδιού έχουν διαφημιστεί τόσο πολύ ώστε οδήγησε σε κατακόρυφη αύξηση της ζήτησης στις Η.Π.Α. Αυτός ο απόηχος έφτασε και στην Ευρώπη

τονώνοντας έτσι τη ζήτηση προϊόντων ροδιού και σε πολλές ευρωπαϊκές αγορές. Όμως οι προσφερόμενες ποσότητες ροδιών δε διαφοροποιήθηκαν σημαντικά, με αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής πώλησης. Το μεγαλύτερο βάρος της διαφημιστικής εκστρατείας, δόθηκε στην ανάδειξη της θρεπτικής αξίας των ροδιών. Από το 2002 και μετά, πάρα πολλές μελέτες ανέδειξαν τις ευεργετικές ιδιότητες των ροδιών οι οποίες, κατά κύριο λόγο οφείλονται στην παρουσία μεγάλων ποσοτήτων αντιοξειδωτικών ουσιών (τριπλάσια ποσότητα σε σχέση με το κόκκινο κρασί και το πράσινο τσάι). Η ελληνική αγορά εισάγει μεγάλες ποσότητες ροδιών (κυρίως από την Τουρκία, το Ιράν, την Ινδία, την Αίγυπτο και το Ισραήλ) προκειμένου να καλύψει τις ανάγκες της. Σύμφωνα με εκτιμήσεις, η ελληνική αγορά απορροφά ποσότητες ροδιών που κυμαίνονται μεταξύ 1.000- 1.200 τόνων, εκ των οποίων οι 800 τόνοι εισάγονται. Οι εισαγόμενες ποσότητες αφορούν κυρίως ρόδια ξινών ή ημίξινων, ποικιλιών που χαρακτηρίζονται από πολύ καλή εξωτερική εμφάνιση. Επίσης, τα τελευταία χρόνια προωθούνται στην αγορά ολοένα και περισσότερα επώνυμα προϊόντα που περιέχουν ρόδι. Η ποικιλία των προϊόντων αυτών δεν περιορίζεται μόνο σε προϊόντα διατροφής (χυμοί, ποτά, αναψυκτικά, γιαούρτια, παγωτά, μαρμελάδες, καφές) αλλά περιλαμβάνει και καλλυντικά, σαπούνια καθώς και συμπληρώματα διατροφής. (Tzouramani et al., 2008).

1.5 Το ρόδι ως λειτουργικό φρούτο

Η ροδιά καλλιεργείτο ήδη από την αρχαιότητα και αποτελούσε σύμβολο της ζωής και της γονιμότητας για πολλούς πολιτισμούς καθώς είχε παρατηρηθεί πως ο χυμός της ροδιάς και το έλαιο των σπόρων είχαν αντιμικροβιακές ιδιότητες και βοηθούσαν στην θεραπεία των φλεγμονών. Σήμερα είναι γνωστό πως οι ταννίνες, τα αλκαλοειδή και η πουνικαλαγίνη του ροδιού δρουν καταστροφικά σε πολλά βακτήρια, ιούς και μύκητες. Αντιμικροβιακές ιδιότητες έχουν πρόσφατα αποδοθεί και στις ανθοκυανίνες πελαργονιδίνη-3-γαλακτόζη, κυανιδίνη-3-γλυκόζη, τα флаβονοειδή κερκετίνη και μυρικετίνη και το γαλλικό οξύ. Επίσης, οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες του χυμού του ροδιού έχει βρεθεί πως έχουν αντικαρκινική δράση και δρουν ευεργετικά στην καρδιαγγειακή λειτουργία (Janick 2009, Jayaprakasha et al 2006; Naz et all 2007). Μετά τα νέα δεδομένα για τις ευεργετικές ιδιότητες του ροδιού έχει αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον η καλλιέργεια

της ροδιάς για τους καρπούς της που καταναλώνονται φρέσκοι αλλά και για την παραγωγή χυμού από ρόδι και κρασιού. Πλέον υπάρχουν μεγάλες καλλιέργειες ροδιάς στην Αμερική και το επιστημονικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται στις θεραπευτικές ιδιότητες της ροδιάς και στη παραγωγή νέων προϊόντων που θα τις εκμεταλλεύεται προς όφελος της υγείας όπως για παράδειγμα χυμοί, κρέμες προσώπου ή και φάρμακα. Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στην παραγωγή φρέσκου χυμού που θα διαφυλάσσει τα πολύτιμα συστατικά του (Newman et al., 2007).

1.6 Χημική σύσταση του χυμού του ροδιού

Για να μελετήσουμε το βέλτιστο τρόπο επεξεργασίας ενός χυμού είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τη χημική σύσταση του φρέσκου χυμού. Η περιεκτικότητα του χυμού στα διάφορα συστατικά παρουσιάζει αξιόλογες διαφορές ανάλογα με την ποικιλία του ροδιού, την περιοχή της καλλιέργειας, το κλίμα και το στάδιο ωρίμανσης του καρπού.

Σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει, ο χυμός από ένα ώριμο ρόδι αποτελεί περίπου το 32,8 % του συνολικού βάρους του φρούτου. Η περιεκτικότητά του σε υγρασία είναι περίπου 83,6 % και τα ολικά στερεά μετρημένα σε °Brix κυμαίνονται γύρω στο 16,9 %. Τα σάκχαρα και η οξύτητα του χυμού ορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη γεύση του φρούτου γι' αυτό είναι σημαντικό να γνωρίζουμε την αναλογία τους κατά την ωρίμανση ώστε να κοπεί ο καρπός την κατάλληλη εποχή. Η γλυκόζη και φρουκτόζη αυξάνονται κατά την ωρίμανση δίνοντας στο χυμό μεγαλύτερη γλυκύτητα ενώ στις περισσότερες ποικιλίες η οξύτητα παρουσιάζει μείωση. Τα οργανικά οξέα που εντοπίζονται στο χυμό ροδιού είναι το κιτρικό, μαλικό, ταρταρικό, οξαλικό και κινικό οξύ με κυρίαρχα τα πρώτα δύο.

Ακόμη, πολλά φαινολικά συστατικά εντοπίζονται στο χυμό και παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της ευεργετικής τους δράσης στον οργανισμό. Μερικά από αυτά είναι το γαλλικό, κατεχινικό, χλωρογενικό, καφεϊκό, φερουλικό, το ο- και p-κουμαρικό οξύ, η κατεχίνη και η κερκετίνη (Al-Maiman et al., 2002; Shwartz et al., 2009; Royrazoglu et al 2002). Άλλα φαινολικά συστατικά του χυμού είναι οι ανθοκυανίνες που ευθύνονται και για το χρώμα του χυμού, διάφορες ταννίνες και πολυφαινόλες (Ferrari et al., 2010)

Άλλα συστατικά του ροδιού είναι πρωτεΐνες, κυρίως ένζυμα, λιπίδια που βρίσκονται στα σπόρια, βιταμίνες και μέταλλα. Ακολουθεί ο Πίνακας 1.2 με αναλυτικά στοιχεία για τη διατροφική αξία του ροδιού.

Πίνακας 1.2 Θρεπτική αξία ροδιού ανά 100 gr βρώσιμου φρούτου (USDA)

Θρεπτικά Συστατικά	Μονάδες	Αξία/100 grams
Νερό	g	77.93
Ενέργεια	Kcal	83
Ενέργεια	kJ	346
Πρωτεΐνες	g	1.67
Ολικά λιπαρά	g	1.17
Τέφρα	g	0.53
Υδατάνθρακες, by difference	g	18.70
Φυτικές ίνες, total dietary	g	4.0
Ολικά σάκχαρα	g	13.67
Ασβέστιο, Ca	mg	10
Σίδηρος, Fe	mg	0.30
Μαγνήσιο, Mg	mg	12
Φώσφορος, P	mg	36
Κάλιο, K	mg	236
Νάτριο, Na	mg	3
Ψευδάργυρος, Zn	mg	0.35
Χαλκός, Cu	mg	0.158
Μαγνήσιο, Mn	mg	0.119
Σελήνιο, Se	μg	0.5
Βιταμίνες C, ολικό ασκορβικό οξύ	mg	10.2
Θειαμίνη	mg	0.067
Ριβοφλαβίνη	mg	0.053

Νιασίνη	mg	0.293
Βιταμίνη Β-6	mg	0.075
Βιταμίνη Ε (α-τοκοφερόλη)	mg	0.60
Βιταμίνη Κ (φυλοκινόνη)	μg	16.4
Λιπαρά οξέα, ολικά κορεσμένα	g	0.120
12:0	g	0.006
14:0	g	0.006
16:0	g	0.070
18:0	g	0.038
Λιπαρά οξέα, ολικά μονοκορεσμένα	g	0.093
16:1	g	0.012
18:1	g	0.077
20:1	g	0.004
Λιπαρά οξέα, ολικά πολυκορεσμένα	g	0.079
18:2	g	0.079
Λιπαρά οξέα, ολικά trans λιπαρά	g	0.009
Καμπεστερόλη	mg	1
Βήτα-σιτοστερόλη	mg	4

Σημειώσεις: Βασισμένο σε δείγματα από την ποικιλία *Wonderful* της *California*.

Τα ένζυμα που βρίσκονται στο χυμό έχουν ιδιαίτερη σημασία καθώς συντελούν σε μεγάλο αριθμό λειτουργιών. Κατά την ωρίμανση για παράδειγμα συμβάλλουν ώστε να γίνει το φρούτο πιο μαλακό, συμμετέχουν στην ανάπτυξη της γεύσης, στην παραγωγή αιθενίου (λειτουργεί σαν ορμόνη διεγείροντας την έκφραση συγκεκριμένων γονιδίων) (Kesaria et al., 2007). Μια άλλη σημαντική κατηγορία ενζύμων είναι οι οξειδάσες όπως η πολυφαινολική οξειδάση (PPO) και η περοξειδάση που ευθύνονται για το ενζυμικό μαύρισμα και την αλλοίωση της γεύσης γι' αυτό και αποτελούν καθοριστικούς παράγοντες για την ποιότητα του χυμού (Hui. et al., 2006). Στην παρούσα εργασία η μελέτη επικεντρώθηκε στην αντιοξειδωτική δράση του χυμού, στο χρώμα του και τη συγκέντρωση

της βιταμίνης C χαρακτηριστικά που αποτελούν δείκτες ποιότητας του χυμού και στα οποία θα γίνει εκτενής αναφορά στη συνέχεια.

1.7 Συγκομιδή και βιομηχανική επεξεργασία για παραγωγή χυμού

Λόγω του πλούσιου σε θρεπτικά συστατικά χυμού του ένα από τα κυριότερα βιομηχανικά προϊόντα του ροδιού είναι και ο φρέσκος συσκευασμένος χυμός ροδιού. Το πρώτο βασικό στάδιο για την παραγωγή του χυμού είναι η συγκομιδή του καρπού. Για να δώσει ο καρπός υψηλής ποιότητας χυμό θα πρέπει ο καρπός να συλλεχθεί στο κατάλληλο στάδιο ωρίμανσης. Το στάδιο της ωρίμανσης του καρπού καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα του χυμού και τη διάρκεια ζωής του. Ένας καρπός θεωρείται αγροτικά ώριμος όταν πληρεί τις φυσιολογικές προϋποθέσεις για μια συγκεκριμένη χρήση από τους καταναλωτές. Όλα τα φρούτα πετυχαίνουν το βέλτιστο της ωρίμανσής τους αν ωριμάσουν στο δέντρο. Παρόλα αυτά πολλά φρούτα συλλέγονται σε στάδιο που έχουν μεν σχηματιστεί αλλά δεν έχουν ακόμη ωριμάσει ώστε να αντέξουν την μετέπειτα επεξεργασία και την μεταφορά προς τις αγορές. Υπάρχουν δύο κατηγορίες φρούτων, αυτά που σταματούν να ωριμάζουν μετά την απομάκρυνσή τους από το δέντρο και αυτά που συνεχίζουν να ωριμάζουν ακόμη και μετά τη συγκομιδή. Αυτά που ανήκουν στη πρώτη κατηγορία παράγουν μικρές ποσότητες αιθυλενίου γι' αυτό και πρέπει να συλλέγονται όταν είναι στο βέλτιστο της ωρίμανσής τους. Τα φρούτα που ανήκουν στη δεύτερη κατηγορία μπορούν να κοπούν αφού έχουν μεγαλώσει αρκετά αλλά προτού φτάσουν το στάδιο της ωρίμανσης καθώς παράγουν μεγαλύτερες ποσότητες αιθυλενίου. Επίσης ανταποκρίνονται στην επεξεργασία με αιθυλένιο με την οποία ωριμάζουν τεχνητά. Στον Πινάκα 1.3 που ακολουθεί ταξινομούνται διάφορα φρούτα ανάλογα με την κατηγορία στην οποία ανήκουν (Lamikanra 2002).

Πίνακας 1.3 Κατάταξη φρούτων ανάλογα με την παραγωγή αιθυλενίου

Μικρή παραγωγή αιθυλενίου κατά την ωρίμανση	Μεγάλη παραγωγή αιθυλενίου κατά την ωρίμανση
Μούρα (blackberry, raspberry, φράουλα)	Μήλο
Κεράσι	Αχλάδι

Εσπεριδοειδή (grapefruit, λεμόνι, lime, πορτοκάλι, μανταρίνι, and tangerine)	Quince
Σταφύλι	Λωτός
Lychee	Βερίκοκο
Muskmelons	Νεκταρίνι
Ανανάς	Ροδάκινο
Ρόδι	Δαμάσκηνο
Tamarillo	Ακτινίδιο
Πεπόνι	Avocado
	Μπανάνα
	Μάνγκο
	Παπάγια
	Ντομάτα

Η συγκομιδή των καρπών γίνεται είτε χειρονακτικά είτε μηχανικά. Πλέον υπάρχουν μηχανήματα που οδηγούνται ανάμεσα στις συστοιχίες δέντρων και συλλέγουν τους καρπούς από τα δέντρα αυξάνοντας έτσι την απόδοση της παραγωγής. Σε επόμενο στάδιο οι καρποί ελέγχονται και πλένονται εξωτερικά με νερό ή άλλα απολυμαντικά μέσα. Στη συνέχεια οδηγούνται προς εκχύμωση. Υπάρχουν πολλοί τρόποι παραλαβής του χυμού που εξαρτώνται από το είδος του καρπού. Διάφορες εταιρίες έχουν κατασκευάσει εκχυμωτές που συνήθως βασίζονται στη σύνθλιψη ολόκληρου του καρπού ή στη συμπίεσή του αφού κοπεί στα δύο (Nagy et al., 1993).

Στην περίπτωση του ροδιού συνήθως απομονώνονται τα αρίλια από το φλοιό και στη συνέχεια συμπιέζονται ή φυγοκεντρώνονται. Για την παραλαβή όσο γίνεται περισσότερου χυμού τα αρίλια μπορεί να συμπιεστούν αρκετές φορές και στη συνέχεια να φυγοκεντριθούν. Η συμπίεση πρέπει να γίνεται με προσοχή ώστε να μην περάσουν στο χυμό ανεπιθύμητες ουσίες από τα σπόρια. Επίσης, καθώς μέρος του χυμού συχνά συγκρατείται στην κυτταρική δομή του καρπού, χρησιμοποιούνται πηκτινολυτικά και κυτταρινολυτικά ένζυμα όπως η πηκτινο-τρανσελιμινάση (pectin transeliminase), η πηκτιν-μεθυλεστεράση, η πολυγαλακτουρονάση και η πηκτινολυάση που μειώνουν το ιξώδες και αυξάνουν τη διαπερατότητα των κυτταρικών τοιχωμάτων επιτρέποντας την διάχυση των

υδατοδιαλυτών συστατικών και αυξάνοντας την απόδοση σε χυμό. Η ενζυμική αυτή επεξεργασία γίνεται πριν τη συμπίεση του φρούτου και λαμβάνει χώρα σε αντιδραστήρες όπου πρέπει να τηρούνται τα όρια θερμοκρασίας και pH για να επιτευχθεί η μέγιστη λειτουργικότητα των ενζύμων (Nagy et al., 1993). Ακολουθεί πίνακας με τις μεθόδους εκχύμωσης για διάφορα φρούτα. Για το ρόδι δεν υπάρχουν στοιχεία αλλά καθώς στη δομή του μοιάζει με το φρούτο του πάθους χρησιμοποιούνται παρόμοιες μέθοδοι.

Τα τελευταία χρόνια πολλές εταιρίες έχουν κατασκευάσει αυτοματοποιημένες μηχανές παραγωγής χυμού από ρόδι όπως η Mazda Specialty Machine Systems της Ινδίας και η Zhecheng Jingxin Superhard Abrasive Material & Products Co., Ltd. της Κίνας.

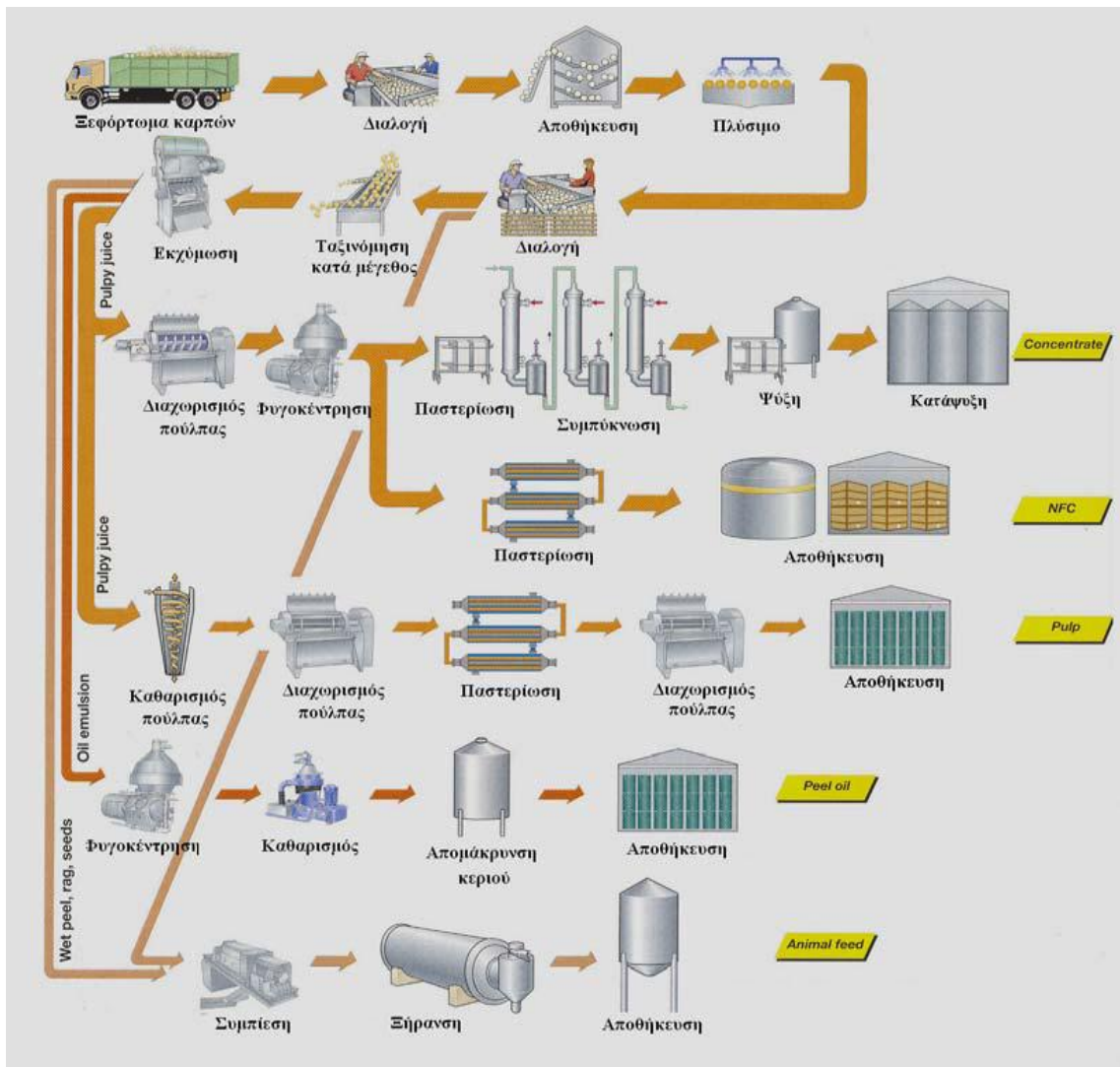
Σε επόμενο στάδιο πραγματοποιείται διαύγαση του χυμού καθώς διάφορα σωματίδια του φυτού και μη διαλυτά συστατικά όπως ίνες, άμυλο και πολυφαινόλες τον καθιστούν θολό. Ανάλογα με το επιθυμητό τελικό προϊόν οι ουσίες αυτές πρέπει να απομακρυνθούν εν μέρη ή πλήρως για την αποφυγή μελλοντικού θολώματος αλλά και για την βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (γεύση, χρώμα, άρωμα). Για τη διαύγαση χρησιμοποιούνται πηκτινολυτικά ένζυμα ή κολλοειδή διαλύματα (πυριτικό οξύ) και αλλά μέσα διαύγασης όπως ορυκτά (μπετονίτης) των οποίων η δράση βασίζεται στην επιφανειακή τους ενεργότητα και το φορτίο τους. Η ζελατίνη είναι ένα ακόμη μέσο διαύγασης που προσροφά τα αρνητικά φορτισμένα σωματίδια όπως οι πολυφαινόλες. Η διαύγαση του χυμού μπορεί να γίνει και με φυγοκέντριση όπου απομακρύνονται οι ίνες και με διήθηση μέσα από φίλτρα. Ακολουθεί η απαέρωση για απομάκρυνση του διαλυμένου οξυγόνου που μπορεί να προκαλέσει οξείδωση και τέλος ακολουθεί η παστερίωση και η ασηπτική συσκευασία του χυμού.

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι παστερίωσης χυμού με πιο κοινή την παστερίωση με θέρμανση. Η διαδικασία της παστερίωσης είναι η πιο κρίσιμη αφού είναι το στάδιο το οποίο ορίζει τη διατηρησιμότητα του προϊόντος αλλά και την ποιοτική υποβάθμιση των οργανοληπτικών και θρεπτικών χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος. Καθώς όμως τα θρεπτικά συστατικά του χυμού είναι ευαίσθητα στις μεγάλης διάρκειας υψηλές θερμοκρασίες προτιμούνται σύντομες επεξεργασίες υψηλής θερμοκρασίας που ακολουθούνται από ταχεία κατάψυξη. Άλλες μέθοδοι είναι η ακτινοβολήση και η παστερίωση με υπερυψηλή πίεση. Τελευταία μελετώνται και άλλες εναλλακτικές μη θερμικές τεχνολογίες (ψυχρή παστερίωση) όπως οι υπέρηχοι, τα υψηλής συχνότητας

παλλόμενα ηλεκτρικά πεδία και η υπερυψηλή πίεση (Brown et al., 2007; Belitz et al., 2006). Αναλυτικότερα για τις συμβατικές και τις εναλλακτικές μεθόδους παστερίωσης θα αναφερθούμε εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο.

Πίνακας 1.4 Χαρακτηριστικά φρούτων που επηρεάζουν τον τρόπο εκχύμωσης
(Bates et al 2002).

Τύπος φρούτου	Διεργασία Εκχύμωσης	Παράδειγμα
Μαλακό χωρίς κουκούτσι	πολτοποίηση, άλεσμα, συμπίεση	Μούρο
Μαλακό με κουκούτσι	Σύνθλιψη, συμπίεση	Σταφύλι
Σκληρό με κουκούτσι	Άλεσμα, συμπίεση	Μήλο
Σκληρό με κουκούτσι και μη βρώσιμο φλοιό	Στύψιμο, συμπίεση σάρκας.	Εσπεριδοειδή
Μαλακό με μη βρώσιμο φλοιό και κουκούτσι	Ξεφλούδισμα, ήπια πολτοποίηση	Μάνγκο
Εύθραυστος μη βρώσιμος φλοιός και σπόρια	Τεμαχισμός, ήπια συμπίεση σάρκας	Φρούτο του πάθους, Λίτσι
Σκληρός ανθεκτικός φλοιός και σπόρια	Ξεφλούδισμα	Guanabana, Ανανάς
Μαλακός μη βρώσιμος φλοιός	Ξεφλούδισμα με συμπίεση	Μπανάνα



Εικόνα 1.3 Σχηματικό διάγραμμα ροής με τα βασικά στάδια επεξεργασίας φρούτων για παραγωγή χυμού και άλλων προϊόντων

1.8. Η ασφάλεια και ποιότητα του χυμού

Η διασφάλιση και ο έλεγχος της ποιότητας ενός χυμού περιλαμβάνει αναρίθμητα φυσικοχημικά και μικροβιολογικά πρωτόκολλα που έχουν αναπτυχθεί με την εξέλιξη της τεχνολογίας τα τελευταία 50 χρόνια. Η διασφάλιση και ο έλεγχος ποιότητας εξελίσσονται συνεχώς ώστε να συμβαδίζουν με τις καινοτομίες στην επεξεργασία των τροφίμων αλλά και τις ανάγκες των καταναλωτών για υψηλής ποιότητας προϊόντα με μεγάλη διάρκεια ζωής. Σε κάθε βιομηχανία ο τομέας ελέγχου ποιότητας είναι υπεύθυνος για τη σωστή διαχείριση ποιότητας, την εφαρμογή των κανόνων ορθής βιομηχανικής και υγιεινής πρακτικής καθώς και την εφαρμογή συστημάτων ασφαλείας όπως το HACCP. Παράλληλα αναλαμβάνει την καταγραφή, ανάλυση και εκτίμηση παραμέτρων ασφαλείας και ποιότητας του χυμού σε κάθε στάδιο παραγωγής ώστε να πληρούνται οι προϋποθέσεις ασφαλείας και ποιότητας στο τελικό προϊόν. Σε ότι αφορά στις παραμέτρους κινδύνου κατά τη διεργασία παραγωγής χυμών οι τελευταίοι κανονισμοί του FDA για το HACCP στον χυμό υποδεικνύουν εννέα παραμέτρους κινδύνου (Foster et al., 2003).

1. Μικροβιολογική μόλυνση
2. Παράσιτα
3. Χημική μόλυνση
4. Αποδόμηση
5. Υπολείμματα παράνομων εντομοκτόνων
6. Φυσικές τοξίνες
7. Μη εγκεκριμένα πρόσθετα τροφίμων ή χρώματα
8. Φυσικοί κίνδυνοι
9. Άλλα αδήλωτα συστατικά όπως αλλεργιογόνα

Σε ότι αφορά στην ποιότητα του φρέσκου χυμού από ρόδι κατά την επεξεργασία και αποθήκευσή του είναι σκόπιμο να εξεταστούν οι βασικοί παράγοντες που την επηρεάζουν. Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες αλλοίωσης είναι οι μικροοργανισμοί που υπάρχουν στον χυμό. Από μελέτες που έχουν γίνει για τη διατηρησιμότητα του χυμού του ροδιού οι κυρίαρχες ζύμες που αναπτύσσονται είναι οι *Hanseniopsis guilliermondii*, οι *Metschnikowia pulcherrima* και οι *Debaryomyces hansenii*. Από τα βακτήρια που αναπτύσσονται στο χυμό του ροδιού το 30 %

ταυτοποιήθηκε ως *Gluconobacter* ενώ το 70 % είχε χαρακτηριστικά του γένους *Acetobacter*. Οι μικροβιακές ζυμώσεις προκάλεσαν παραγωγή CO₂ και αλλοίωση της γεύσης του χυμού. Παρόλο το σχετικά μεγάλο μικροβιακό φορτίο σε *Acetobacter*, αποτελέσματα από επιμολυσμένα δείγματα χυμού έδειξαν πως η αλλοίωση στην γεύση οφείλεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στις ζύμες παρά στα ακετικού οξέος βακτήρια (Juven et al., 1984). Τα αερόβια βακτήρια *Acetobacter* και *Gluconobacter* στο χυμό προκαλούν οξείδωση της αιθανόλης, ζύμωση, θολερότητα ενώ προσδίδουν οξύτητα και μια ανεπιθύμητη γεύση βουτύρου και γάλακτος. Παράλληλα αλλοιώνεται και η υφή ενώ παράγεται CO₂, ακετικό οξύ και αιθανόλη. Οι ζύμες είναι πολύ συχνές στους χυμούς παρουσιάζουν αντοχή στην οξύτητα και έχουν την ικανότητα να αναπτύσσονται σε αναερόβιο περιβάλλον. Υψηλό επίπεδο μόλυνσης από ζύμες καταδεικνύει ελλιπή υγιεινή στις βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Οι ζύμες προκαλούν ζυμώσεις μετατρέποντας τα σάκχαρα του χυμού σε αιθανόλη και CO₂ (Foster et al., 2003).

Ποιοτική υποβάθμιση του χυμού μπορεί να προκαλέσουν και άλλοι παράγοντες όπως ένζυμα. Από τα σημαντικότερα είναι η πολυφαινολική οξειδάση (PPO). Ανήκει στις φαινόλασες και προκαλεί μαύρισμα, οδηγώντας στην υποβάθμιση του χρώματος (Laurila et al., 1998b; Varoquaux and Wiley, 1994; Wiley, 1994). Οι κινόνες πολυμερίζονται σε ταννίνες και σε άλλα συστατικά καφέ χρώματος. Αυτά τα ένζυμα περιέχουν χαλκό και παρουσία οξυγόνου οξειδώνουν τις φαινόλες. Η πολυφαινολική οξειδάση καταλύει την οξείδωση των Ο-διφαινολών όπως η κατεχόλη και το χλωρογενικό οξύ (Ladaniya 2008). Συνήθως, φρούτα με υψηλή ενεργότητα πολυφαινολικής οξειδάσης έχουν μικρή περιεκτικότητα σε βιταμίνη C (Kutateladze, 1973). Άλλο σημαντικό ένζυμο είναι η λιποξειδάση που καταλύει την υπεροξειδωση και ως αποτέλεσμα έχει τον σχηματισμό πολλών δύσοσμων αλδευδών και κετονών (Jongen, 2002).

Επίσης η παραγωγή αιθυλενίου μπορεί να επηρεάσει την ποιότητα καθώς η ουσία αυτή προκαλεί την ενεργοποίηση ενζύμων που συμβάλουν στην ωρίμανση του φρούτου με αποτέλεσμα να μαλακώνει η σάρκα του (Varoquaux and Wiley, 1994). Συγκεκριμένα για το ρόδι η παραγωγή αιθυλενίου είναι μηδαμινή και ο ρυθμός αναπνοής του καρπού είναι μικρός ενώ μειώνεται περαιτέρω μετά τη συγκομιδή (Nanda et al., 2001). Ο ρυθμός αναπνοής παρότι μικρός μπορεί να ευθύνεται για την μείωση της οξύτητας του χυμού του

ροδιού κατά τη συντήρησή του σύμφωνα με τους (Koksal, 1989; Waskar et al., 1999; Artes et al. 2000).

Τα οργανικά οξέα αποτελούν υπόστρωμα για τη διεργασία αναπνοής στον καρπό. Κατά κύριο λόγο το κιτρικό οξύ και το μαλικό οξύ μέσω του κύκλου TCA (τρικαρβοξυλικού οξέος) οξειδώνονται και σχηματίζονται ATPs για τη σύνθεση νέων συστατικών. Κατά τη διεργασία αυτή σχηματίζονται πολλοί μεταβολίτες ενώ τα οργανικά οξέα χρησιμοποιούνται και στη σύνθεση συστατικών αρώματος και γεύσης του χυμού (Ladaniya, 2008).

Το χρώμα του ροδιού οφείλεται στις ανθοκυανίνες. Σε έρευνες που έχουν γίνει έχει διαπιστωθεί πως οι ανθοκυανίνες δεν παρουσιάζουν σταθερότητα κατά τη θερμική επεξεργασία του χυμού. (Marti et al., 2002; Miguel et al., 2004; Perez-Vicente et al., 2004). Η ολική συγκέντρωση σε ανθοκυανίνες μειώνεται με ρυθμό που εξαρτάται από τη θερμοκρασία (Alighourchia et al., 2009) με το μεγαλύτερο μέρος τους να πολυμερίζεται (Ochoa et al., 1999) ή να οξειδώνεται. Το pH, η παρουσία οξυγόνου, ενζύμων και ασκορβικού οξέος έχει αποδειχθεί πως επηρεάζουν τη σταθερότητα των ανθοκυανίνων (Alighourchia et al., 2009; Choi et al., 2002).

Κατά τη συντήρηση και επεξεργασία του χυμού υπάρχουν απώλειες και σε βιταμίνες. Η βιταμίνη C (L-ασκορβικό οξύ ή AA) είναι από τις πιο κοινές στους φρουτοχυμούς γι αυτό μας ενδιαφέρει ιδιαίτερα. Σε όξινα μέσα οι απώλειες της βιταμίνης C είναι μικρότερες. Επίσης όταν ο καρπός είναι ακέραιος, πριν την εκχύμωση, η ενζυμική οξείδωση της βιταμίνης ελέγχεται. Όταν όμως ο χυμός απομονωθεί και επεξεργαστεί, η συγκέντρωση ασκορβικού οξέος μειώνεται. Διάφορα ένζυμα όπως η οξειδάση ασκορβικού οξέος, φαινόλαση, οξειδάση κυτοχρώματος και περοξειδάση μπορούν να οξειδώσουν τη βιταμίνη C. Φαινολικά συστατικά, φλαβονοειδή και οξέα μπορούν να εμποδίσουν την ενζυμική και μη ενζυμική οξείδωση. Στην περίπτωση της μη ενζυμικής αντίδρασης άλατα χαλκού και σιδήρου καταλύουν την οξείδωση. Αρχικά σχηματίζεται το μονόδρο ασκορβικό οξύ και στη συνέχεια το διδροασκορβικό οξύ (DHAA) που όπως το L-ασκορβικό οξύ είναι επίσης βιολογικά ενεργό (Ladaniya, 2008). Η αντίδραση αυτή είναι αντιστρεπτή και η μελέτη της κινητικής της, κάτω από διάφορες συνθήκες έχει μεγάλο ενδιαφέρον. Έχει παρατηρηθεί πως το ασκορβικό οξύ (AA) διατηρείται σε αυτή τη μορφή κατά τη διάρκεια θερμικής επεξεργασίας αρκεί να είναι παρόντα στο τρόφιμο επαρκή

αναγωγικά στοιχεία. Αν υπάρχουν οξειδωτικά μέσα τότε μετατρέπεται σε DHAA το οποίο στη συνέχεια υδρολύεται μη αντιστρεπτά σε 2,3-δικετογλουκονικό οξύ (DKGA) το οποίο δεν έχει τις ιδιότητες που παρουσιάζει η βιταμίνη C (Serpen et al., 2007). Η απώλεια του L-ασκορβικού οξέως συνδέεται με την παραγωγή φουραλδευδών και 5-υδροξυμεθυλφουραλδευδών οι οποίες αποτελούν ένδειξη της μη ενζυμικής αμάυρωσης του προϊόντος. Επίσης, χαμηλά επίπεδα ασκορβικού οξέως συνδέονται και με την ενζυμική αμάυρωση που συμβαίνει στα τρόφιμα όταν τραυματιστεί η σάρκα τους.

Βιβλιογραφία 1^ο Κεφαλαίου

- Alighourchia H., Barzegar M.(2009). Some physicochemical characteristics and degradation kinetic of anthocyanin of reconstituted pomegranate juice during storage, *Journal of Food Engineering*, 90(2), 179-185.
- Al-Maiman S. A., Ahmad D. (2002) Changes in physical and chemical properties during pomegranate (*Punica granatum* L.) fruit maturation, *Food Chemistry* 76, 437–441.
- Artes F., Tudela J.A., Villaescusa R. (2000). Thermal postharvest treatments for improving pomegranate quality and shelf life. *Postharvest Biol. Technol.* 18, 245–251.
- Bates R.P., Morris J. R., Crandall P. G. (2001). Principles and practices of small - and medium - scale fruit juice processing, FAO, ISBN 92-5-104661-1.
- Belitz H. D., Grosch S., Schieberle P. (2006) *Χημεία Τροφίμων, Εκδόσεις Τζιολά* ISBN 9789604181384 (pages 1366-1367).
- Brown A. C. (2007) *Understanding Food: Principles and Preparation*, Cengage Learning, ISBN 049510745X, 9780495107453 (pages 273-286).
- Choi M.H., Kim G.H., Lee H.S., (2002). Effects of ascorbic acid retention on juice color and pigment stability in blood orange (*Citrus sinensis*) juice during refrigerated storage. *Food Research International* 35, 753–759.
- Ferrari G., Maresca P., Ciccarone R. (2010) The application of high hydrostatic pressure for the stabilization of functional foods: Pomegranate juice Original Research Article *Journal of Food Engineering*, 100(2), 245-253.
- Foster T., C. Vasavada P. C. (2003). *Beverage quality and safety*, CRC Press LLC, ISBN 0-58716-011-0 (chapters 5, 7).
- Hui Y. H., Barta J. (2006). *Handbook of fruits and fruit processing*, Wiley-Blackwell Publishing, ISBN: 0813819814, (pages 166, 209-210).
- Janick J., Paull R. E. (2008). *The encyclopedia of fruit & nuts* Cabi Publishing, ISBN0851996388, 9780851996387.
- Jayaprakasha G. K., Negi P.S., Jena B. S. (2006) Antimicrobial activities of *Punica granatum*, In-Pomegranate: Ancient Roots to Modern Medicine, pp. 167-183, Edited by Seeram, N.P.; Schulman, R.N. and Heber, D. Published from CRC Taylor & Francis press, FL, USA.

- Jongen W., Fruit and vegetable processing Improving quality. (2002). Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC (chapter 14).
- Jules J., (2009). Horticultural Reviews Vol 35, John Wiley & Sons, February, ISBN: 978-0-470-38642-2 (pages 129-177).
- Juven B. J., Gagel S., Saguy I., Weisslowicz H. (1984). Microbiology of spoilage of a perishable pomegranate product, International Journal of Food Microbiology 1(3),135-139.
- Kesaria R., Trivedia P. K., Nath P. (2007). Ethylene-induced ripening in banana evokes expression of defense and stress related genes in fruit tissue, Postharvest Biology and Technology, 46(2), 136-143.
- Koksal A.I., (1989). Research on the storage of pomegranate (cv. Gok Bahce) under different conditions. Acta Hort. 258, 295–302.
- Kutateladze D.S. (1973). The activities of polyphenol oxidase and ascorbic acid oxidase enzymes in citrus. Subtropiecheskie Kaltyry. No. 2., 67–72.
- Ladaniya M. S. (2008). Citrus fruit: biology, technology and evaluation, Academic Press, ISBN 0123741300, 978012374130 (chapter 6).
- Lamikanra O. (2002). Fresh-cut fruits and vegetables: science, technology, and market, Woodhead Publishing & CRC Press U.S.A., ISBN 1-58716-030-7 (chapter 2).
- Laurila E, Kervinen R. and Ahvenainen R. (1998b) ‘The inhibition of enzymatic browning in minimally processed vegetables and fruits’, Postharvest News Information, 453–466.
- Marti N., Perez-Vicente A., Garcia-Viguera C. (2002). Influence of storage temperature and ascorbic acid addition on pomegranate juice. Journal of the Science of Food and Agriculture 82 (2), 217–221.
- Miguel G., Dundlen S., Antunes D., Neves A., Martins D., (2004). The effect of two methods of pomegranate juice extraction on quality during storage at 4 °C. Journal of Biomedicine and Biotechnology 5, 332–337.
- Nagy S., Chen C. S., Shaw P. E. (1993). Fruit Juice Processing Technology, Agscience, ISBN0963139711 (pages 116-123, 485-502).
- Nanda S., Sudhakar Rao D.V., Krishnamurthy S.(2001) Effects of shrink film wrapping and storage temperature on the shelf life and quality of pomegranate fruits cv. Ganesh, Postharvest Biology and Technology, 22(1), 61-69.

- Naz S., Siddiqi R., Ahmad S., Rasool S.A, Sayeed S. A. (2007) Antibacterial Activity Directed Isolation of Compounds from *Punica granatum*, *Journal of Food Science* 72(9), M341–M345.
- Newman R. A., Lansky E. P., Block M. L. (2007). *Pomegranate: The Most Medicinal Fruit*, Basic Health Publications, Incorporated, ISBN 1591202108.
- Ochoa M.R., Kessler A.G., Vullioud M.B., Lozano J.E. (1999). Physical and chemical characteristics of raspberry pulp: storage effect on composition and color. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 32, 149–153.
- Perez-Vicente A., Serrano P., Abellan P., Garcia-Viguera C. (2004). Influence of packaging material on pomegranate juice color and bioactive compounds, during storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 84, 639–644.
- Poyrazoglu E., Gokmenw V., Artik N. (2002) Organic Acids and Phenolic Compounds in Pomegranates (*Punica granatum* L.) Grown in Turkey, *Journal of Food Composition and Analysis*,15, 567–575.
- Pradeepkumar T., Pradeep K. (2008). *Management of Horticultural Crops: Vol.11 Horticulture Science Series: In 2 Parts*, New India Publishing, ISBN 8189422499, 9788189422493 (pages 147-150).
- Roig M. G., Bello J. F., Rivera J. S., Kennedy J. F. (1999) Studies on the occurrence of non-enzymatic browning during storage of citrus juice, *Food Research International*, 23(9), 609-619.
- Serpen A., Gökmen V. (2007). Reversible degradation kinetics of ascorbic acid under reducing and oxidizing conditions, *Food Chemistry*, 104(2), 721-725.
- Shwartz E., Glazer I., Bar-Ya'akov I., Matityahu I., Bar-Ilan I., Holland D., Amir R. (2009) Changes in chemical constituents during the maturation and ripening of two commercially important pomegranate accessions, *Food Chemistry* 115, 965–973.
- Tzouramani E., Lontakis A., Sintori A., Navrouzoglou P., Papaeuthimiou M., Karanikolas P., Alexopoulos G. (2008). Δενδροκομιά-ροδιά, Ι.Γ.Ε.Κ.Ε.-ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε.
- USDA National Nutrient Database for Standard Reference, Release 23, http://www.ars.usda.gov/main/site_main.htm?modecode=12-35-45-00.
- Varoquaux P., Wiley R (1994) 'Biological and biochemical changes in minimally processed refrigerated fruits and vegetables', in *Minimally Processed Refrigerated Fruits & Vegetables*, ed Wiley R C, New York, USA, Chapman & Hall, 226–68.

Waskar D.P., Khedkar P.B., Garande V.K. (1999). Effect of postharvest treatments on storage behaviour of pomegranate fruits under room temperature and cold storage. *Indian Food Packer* 53, 11–15.

Wiley R. C. (1994). *Minimally Processed Refrigerated Fruits & Vegetables*, New York, Chapman & Hall.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Το Ρόδι ως Λειτουργικό Τρόφιμο

2.1. Λειτουργικά Τρόφιμα

Ήδη από τα αρχαία χρόνια είχε παρατηρηθεί πως το ρόδι είχε θεραπευτικές ιδιότητες, ισχυρισμοί οι οποίοι έχουν πλέον υποστηριχθεί και επιστημονικά. Όλο και πιο πολλές έρευνες γίνονται ώστε να εντοπιστούν οι ακριβείς επιπτώσεις των διαφόρων ευεργετικών συστατικών στον ανθρώπινο οργανισμό και να αξιοποιηθούν τα πολύτιμα συστατικά του ροδιού για τη θεραπεία πολλών σύγχρονων ασθενειών. Λόγω των ιδιαιτέρων αυτών χαρακτηριστικών του, το ρόδι πλέον κατατάσσεται στα λειτουργικά τρόφιμα.

Ένα τρόφιμο θεωρείται λειτουργικό όταν, πέρα από την βασική διατροφική του αξία, παρουσιάζει ευεργετικές επιδράσεις σε μία ή πολλές λειτουργίες του σώματος προάγοντας την υγεία ή μειώνοντας τον κίνδυνο κάποιων ασθενειών. Η βιομηχανία τροφίμων είναι πλέον σε θέση να παράγει λειτουργικά τρόφιμα είτε αφαιρώντας κάποια επιβαρυντικά για την υγεία συστατικά του αρχικού τροφίμου όπως τα κορεσμένα λιπαρά είτε προσθέτοντας πολύτιμα συστατικά στα τρόφιμα. Παραδείγματα αποτελούν οι φυτικές ίνες, τα ω-3 λιπαρά οξέα, οι φυτοστερόλες, οι βιταμίνες, και ζωντανοί μικροοργανισμοί όπως τα προβιοτικά (Arnoldi, 2004).

Η βιομηχανία των λειτουργικών τροφίμων βρίσκεται σε μεγάλη άνθηση αυτή την περίοδο καθώς η ζήτηση για αυτά τα προϊόντα από καταναλωτές που τους απασχολούν τα θέματα υγείας όλο και αυξάνεται. Οι βιομηχανίες τροφίμων προωθούν την έρευνα σε αυτόν τον τομέα και επενδύουν στην ανάπτυξη νέων προϊόντων. Σύμφωνα με στατιστική έρευνα που διεξήχθη από τη BBC Research η παγκόσμια αγορά λειτουργικών τροφίμων θα αγγίξει τα 176.7 δισεκατομμύρια μέχρι το 2013 ενώ εκτιμάται πως η ανάπτυξη στον τομέα ξεπερνά το 8 % ετησίως (Biström et al., 2000; Challener, 2000).

2.2 Νομοθεσία λειτουργικών τροφίμων

Σε ότι αφορά τη νομοθεσία για την αναγραφή διαφόρων θεραπευτικών ισχυρισμών στη συσκευασία των τροφίμων, ακόμη στις περισσότερες χώρες δεν υπάρχουν συγκεκριμένοι κανονισμοί. Σε κάποιες χώρες όπως οι Η.Π.Α., ο Καναδάς, και η Σουηδία υπάρχουν οργανισμοί που εγκρίνουν τα τρόφιμα ως λειτουργικά. Σε διαφορετική περίπτωση, θα πρέπει υποχρεωτικά να αναφέρεται πως οποιοσδήποτε ισχυρισμός σε σχέση με θέματα υγείας, δεν είναι εγκεκριμένος από αρμόδιο φορέα και ότι το προϊόν δεν προσφέρεται προς θεραπεία ή πρόληψη ασθενειών. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση υπάρχει ήδη ένα πολύ αυστηρό νομοθετικό πλαίσιο και ένας αυστηρός κανονισμός σε ισχύ από την 1^η Ιουλίου του 2007, σχετικά με την επισήμανση των τροφίμων και τον τρόπο διαφήμισης των θεραπευτικών ισχυρισμών αυτών των προϊόντων. Το νομοθετικό αυτό πλαίσιο έχει εναρμονισθεί με το δίκαιο της κάθε χώρας μέλους, όπως και της χώρας μας. Επίσης, ο διεθνής οργανισμός Codex Alimentarius του FAO/WHO (Food and Agriculture Organization-Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας/World Health Organization-Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας) του ΟΗΕ, το Συμβούλιο της Ευρώπης και εθνικοί ρυθμιστικοί φορείς προβαίνουν σταδιακά στη θέσπιση πολύ συγκεκριμένων κανόνων, ώστε να διασφαλίσουν εγκυρότητα των προϊόντων ως λειτουργικά και να προστατέψουν τον καταναλωτή.

Για να κυκλοφορήσει στην Ευρωπαϊκή αγορά ένα νέο λειτουργικό τρόφιμο, πρέπει η παραγωγός εταιρεία να καταθέσει στην EFSA πλήρη φάκελο με στοιχεία σχετικά με την επιστημονική τεκμηρίωση όλων των ισχυρισμών για την προαγωγή της υγείας (health claims) που αναγράφονται στις συσκευασίες (Coppens et al., 2006)

2.2. Αντιοξειδωτικά.

Όλα τα φρούτα καθώς είναι πλούσια σε βιταμίνες και δεν περιέχουν λιπαρά θεωρούνται μια πολύ καλή πηγή θρεπτικών συστατικών. Η ιδιαιτερότητα που παρουσιάζει ο χυμός ροδιού είναι ότι σε σχέση με άλλα φρούτα περιέχει πολλές αντιοξειδωτικές ουσίες οι οποίες δρουν ευεργετικά και προστατευτικά για ασθένειες όπως καρδιαγγειακές νόσοι, διάφορες μορφές καρκίνου, ενώ πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει πως μπορεί να εμποδίζουν και στην εξέλιξη του Αλτσχάιμερ. Ακόμη, ορισμένα συστατικά του χυμού του ροδιού

έχουν συσχετιστεί με αντιφλεγμονώδης και αντιυικές ιδιότητες (Stowe, 2011; Hartman et al., 2006; Lansky et al., 2007).

Τα αντιοξειδωτικά είναι μόρια που έχουν την ικανότητα να παρεμποδίζουν τις αντιδράσεις οξείδωσης άλλων μορίων. Οξείδωση είναι η χημική αντίδραση κατά την οποία μεταφέρονται ηλεκτρόνια από μία ουσία σε ένα οξειδωτικό μέσο. Από τις αντιδράσεις οξείδωσης λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονίων μπορεί να προκύψουν ελεύθερες ρίζες που είναι ιδιαίτερα δραστικές και να προκαλέσουν αλυσιδωτές αντιδράσεις. Τα αντιοξειδωτικά έχουν την ικανότητα να προσβάλουν και να απενεργοποιούν τις ελεύθερες ρίζες καθώς τα ίδια οξειδώνονται τερματίζοντας έτσι την αλυσωτή αντίδραση.

Τα αντιοξειδωτικά χωρίζονται σε υδατοδιαλυτά (υδρόφιλα) και λιποδιαλυτά (υδρόφοβα). Γενικά τα υδρόφιλα δρουν στο εσωτερικό των κυττάρων και το αίμα ενώ τα υδρόφοβα δρουν στις μεμβράνες των κυττάρων προστατεύοντας τις κυτταρικές μεμβράνες από την υπεροξείδωση των λιπιδίων. Το οξυγόνο, ενώ είναι απαραίτητο για τις λειτουργίες των ζωντανών οργανισμών (πχ. μεταβολισμός κυττάρων στα μιτοχόνδρια), λόγω της υψηλής δραστικότητάς του μπορεί να προκαλέσει σημαντικές βλάβες στα βιομόρια όπως το DNA, τις πρωτεΐνες και τα λιπίδια. Ο κάθε οργανισμός διαθέτει μηχανισμούς που περιορίζουν την οξείδωση με τη βοήθεια αντιοξειδωτικών ενζύμων και μεταβολιτών. Παρόλα αυτά συχνά αυτοί οι μηχανισμοί δεν είναι αρκετοί για να αποτρέψουν την οξείδωση ενώ παράλληλα επιπρόσθετοι εξωγενείς παράγοντες όπως η άσκηση ή το κάπνισμα προκαλούν περεταίρω οξειδώσεις με αποτέλεσμα να δημιουργούνται στον οργανισμό δραστικά μόρια και ρίζες όπως υπεροξειδίου του υδρογόνου, υπερχλωρικό οξύ, ρίζες υδροξυλίου και ανιόντα υπεροξειδίου. Οι βλάβες που προκαλούν αυτά τα οξειδία στον οργανισμό μπορεί να είναι πολύ σοβαρές. Αν για παράδειγμα μια βλάβη σε ένα γονίδιο του DNA δεν επιδιορθωθεί από τα επιδιορθωτικά ένζυμα του οργανισμού μπορεί να προκληθεί μετάλλαξη στο γονίδιο που είναι η αρχή της εξέλιξης του καρκίνου. Ακόμη, η οξείδωση πρωτεϊνών μπορεί να προκαλέσει βλάβη σε ένζυμα, ενώ η οξείδωση λιπιδίων πέρα από την καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία προϊόντων της οξειδωτικής αντίδρασης που έχουν μεταλλαξιογόνες ιδιότητες.

Έχει αποδειχθεί πως η κατανάλωση τροφίμων που περιέχουν αντιοξειδωτικά βοηθάει τον οργανισμό στην καταπολέμηση των συνεπειών της οξείδωσης. Το ρόδι, σε σχέση με άλλα φρούτα, πλεονεκτεί καθώς περιέχει μεγάλες ποσότητες αντιοξειδωτικών.

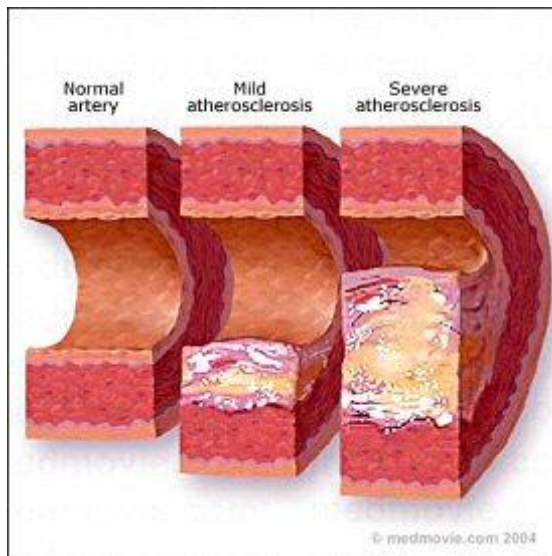
Αυτό οφείλεται στην παρουσία φαινολικών συστατικών. Σε έρευνες που έχουν γίνει στο ρόδι για την ταυτοποίηση των φυτοχημικών συστατικών του τα κυρίαρχα πολυφαινολικά συστατικά είναι οι ανθοκυανίνες, κάποιες φλαβονόλες και φλαβονόνες, φαινολικά οξέα και φαινολικοί εστέρες (Mousavinejad et al., 2009). Οι ανθοκυανίνες που έχουν εντοπιστεί στο ρόδι είναι η 3,5 διγλυκοζίτης δελφινιδίνης (delphinidin 3,5-diglucoside), η 3,5 διγλυκοζίτης της κυανιδίνης (cyanidin 3,5-diglucoside), η 3,5 διγλυκοζίτης πελαργονιδίνης (pelargonidin 3,5-diglucoside), η delphinidin 3-glucoside, η a cyanidin-pentoside-hexoside, η cyanidin 3-glucoside, η cyanidin 3-rutinoside, η pelargonidin 3-glucoside και η a cyanidin-pentoside (Fischer et al., 2011). Άλλα φλαβονοειδή που εντοπίστηκαν κυρίως στο φλοιό του ροδιού είναι η λουτεολίνη (φλαβονόνη) και δύο φλαβονόλες η κεμφερόλη (kaempferol) και η κερκετίνη (quercetin). Στο χυμό του ροδιού εμπεριέχονται και άλλες πολυφαινόλες όπως φαινολικά οξέα και εστέρες που αποτελούνται κυρίως από υδρολυόμενες ταννίνες (hydrolysable tannins) οι οποίες βρίσκονται σε μεγαλύτερη ποσότητα στο φλοιό του ροδιού. Σε πειράματα έχουν ταυτοποιηθεί οι ταννίνες του ροδιού που χωρίζονται σε ελλαγιταννίνες, γαλλοταννίνες, γαλλαγιλικούς εστέρες (gallagyl esters), υδροξυβενζοϊκά και υδροξυκυνναμικά οξέα και διυδροφλαβόνες (Fischer et al., 2011). Πειράματα έδειξαν πως τη μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση παρουσιάζει η κυρίαρχη υδρολυόμενη ταννίνη πουνικαλαγίνη (punicalagin) (Tezcan et al., 2009).

Τα φλαβονοειδή αποτελούν μια κατηγορία των πολυφαινολών και βρίσκονται κατά κύριο λόγο στα φρούτα και τα λαχανικά. Σε αυτά οφείλονται και πολλά χρώματα των λουλουδιών και των καρπών. Βρίσκονται συνήθως στα φύλλα και στους καρπούς των φυτών ενώ η ποσότητές τους στις ρίζες και τα κλαδιά είναι περιορισμένες. Λειτουργούν προστατευτικά για το φυτό σαν αντιμυκητιακοί και ανιικοί παράγοντες ενώ παράλληλα λειτουργούν και σαν φίλτρα προστασίας από τις ακτίνες UV-B (Harborne and Williams 2000).

2.3. Φαινολικά Συστατικά και Υγεία

Κλινικές μελέτες και επιδημιολογικές έρευνες έχουν δείξει πως η αυξημένη πρόσληψη φλαβονοειδών μειώνει το ρίσκο για καρδιαγγειακές παθήσεις. Η αρτηριοσκλήρυνση είναι η κυριότερη αιτία των περισσότερων καρδιαγγειακών ασθενειών.

Η αρτηριοσκλήρυνση είναι μία φλεγμονώδης νόσος που χαρακτηρίζεται από αυξημένη συγκέντρωση λιπιδίων στο εσωτερικό των αρτηριών. Το πρόβλημα ξεκινά με την συσσώρευση τροποποιημένων χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεϊνών (LDL) στο εσωτερικό των αρτηριών. Εκεί οι λιποπρωτεΐνες οξειδώνονται είτε από ελεύθερες ρίζες είτε με τη βοήθεια οξειδωτικών ενζύμων. Οι οξειδωμένες λιποπρωτεΐνες διεγείρουν τη φλεγμονώδη απόκριση των ενδοθηλιακών κυττάρων και μονοκύτταρα φτάνουν στην περιοχή. Αυτά διαφοροποιούνται σε μακροφάγα και



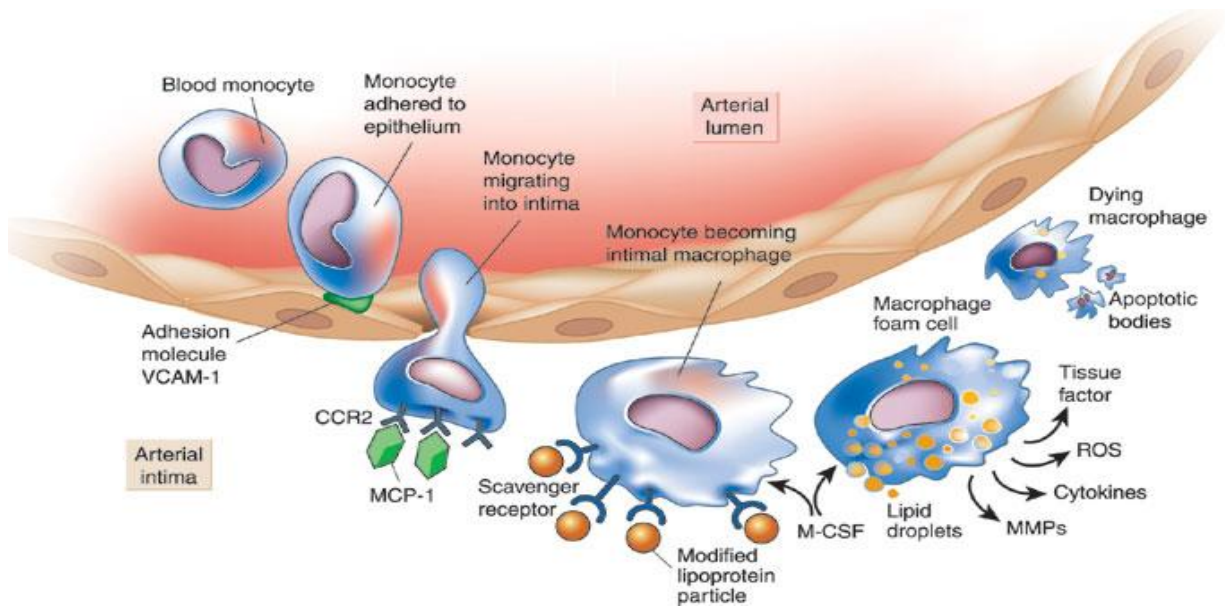
Εικόνα 2.1 Τομή φυσιολογικές αρτηρίας, αρτηρία με ελαφρά αρτηριοσκλήρυνση και αρτηριοσκλήρυνση προχωρημένου σταδίου

φαγοκυτταρώνουν τις οξειδωμένες λιποπρωτεΐνες και σχηματίζουν τα λεγόμενα αφρώδη κύτταρα (foam cells). Τα μακροφάγα αυτά είναι χαρακτηριστικά στα αρχικά στάδια της αρτηριοσκλήρυνσης. Στη συνέχεια καθώς τα μακροφάγα αυτά πεθαίνουν προκαλούνται περαιτέρω οξειδώσεις των λιποπρωτεϊνών (Arnoldi, 2007). Σε προχωρημένα στάδια αρτηριοσκλήρυνσης παρατηρείται συσσώρευση κολλαγόνου και αιμοπεταλίων που μαζί με τη συσσώρευση λίπους μειώνουν την διάμετρο των αρτηριών και εμποδίζουν τη λειτουργία του ενδοθηλίου με συνέπεια την παρεμπόδιση της ροής του αίματος και τη μεταφορά οξυγόνου στους ιστούς. Αν η αθηρωματική πλάκα αυξηθεί πολύ μπορεί να σπάσει προκαλώντας θρόμβωση και έμφραγμα. (Steinberg, 1997; Fuster, 1994)

Τα φλαβονοειδή ως αντιοξειδωτικά μπορούν να αποτρέψουν την οξείδωση των λιπιδίων LDL ακόμη και όταν βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις ενώ έρευνες που έγιναν για την επίδραση του κρασιού έδειξαν ότι περιορίζεται και η φαγοκυττάρωση των λιποπρωτεϊνών από τα μακροφάγα (Satue-Gracia et al.,1997). Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες των φλαβονοειδών φαίνεται να μετατρέπουν τις υπεροξυλικές και αλκοξυλικές ρίζες των λιπιδίων σε λιπίδια υδροπεροξειδίου και υδροξειδίου αντίστοιχα. Παράλληλα λειτουργούν προστατευτικά προς την α-τοκοφερόλη, το κύριο αντιοξειδωτικό στην οξείδωση των LDL λιποπρωτεϊνών. Ακόμη έχει παρατηρηθεί πως μετατρέπουν το α-

τοκοφεροξύλιο σε α-τοκοφερόλη (Leake, 2001). Τελευταία μελετάται πολύ και η δράση των φλαβονοειδών ως αντιφλεγμονώδη και η επίδρασή τους στη διέγερση των αιμοπεταλίων. Επίσης φαίνεται πως τα φλαβονοειδή περιορίζουν την προσκόλληση των μονοκυττάρων στις αρτηρίες κατά την φλεγμονώδη απόκριση της αρτηριοσκλήρυνσης (Kobuchi et al., 1999).

Συγκεκριμένα για το ρόδι σε έρευνα που έγινε σε ποντίκια φάνηκε πως η αυξημένη πρόσληψη χυμού από ρόδι οδήγησε σε αύξηση της παραγωγής της εστεράσης της παραοξονάσης-1 (PON1) που λειτουργεί εμποδίζοντας την οξειδωση των χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεϊνών. Ακόμη στο ίδιο πείραμα φάνηκε πως τα ποντίκια που κατανάλωναν χυμό ροδιού είχαν το χαμηλότερο βάρος ενώ παρουσίασαν και μείωση της γλυκόζης στο αίμα. Τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα πως η κατανάλωση χυμού από ρόδι είναι μπορεί να λειτουργήσει προστατευτικά σε καρδιαγγειακές παθήσεις και να ρυθμίσει τον διαβήτη (Betanzos-Cabrera et al., 2011). Σε άλλη έρευνα που έγινε σε ασθενείς που έπασχαν από μυοκαρδιακή ισχαιμία εξετάστηκε πως η κατανάλωση χυμού ροδιού θα επηρεάσει την αιμάτωση του μυοκαρδίου. Μετά από 3 μήνες οι ασθενείς που κατανάλωναν χυμό ροδιού παρουσίασαν μείωση της ισχαιμίας που προκαλείται από στρες (Sumner et al., 2005). Ακόμη σε έρευνα που έγινε σε ασθενείς με υπερχοληστερολαιμία παρατηρήθηκε μείωση της ολικής χοληστερόλης και της χαμηλής πυκνότητας λιποπρωτεΐνης στην ομάδα που κατανάλωνε χυμό ροδιού (Anoosha et al., 2010). Μια ακόμη έρευνα, που είχε σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης του χυμού ροδιού στην αγγειακή λειτουργία σε σχέση με αυτήν του εκχυλίσματος ροδιού και του εκχυλίσματος από τα σπόρια του, διεξήχθη από τους (Nigris et al., 2007) σε ποντίκια που έπασχαν από μεταβολικό σύνδρομο. Τα αποτελέσματα φανέρωσαν πως η κατανάλωση χυμού και εκχυλίσματος ροδιού μείωσαν σημαντικά την έκφραση δύο δεικτών καρδιαγγειακής φλεγμονής, της θρομβοσποδίνης (TSP) και της κυτοκίνης (TGFb1). Η κατανάλωση εκχυλίσματος σπορίων μείωσε μόνο τον πρώτο δείκτη. Επίσης ο χυμός και το εκχύλισμα ροδιού αύξησαν τα επίπεδα οξειδίου του αζώτου (NO) στο πλάσμα μια ουσία που βοηθάει στη διεύρυνση των αγγείων, ενώ παράλληλα αυξήθηκε και η έκφραση της συνθάσης του οξειδίου του αζώτου. Τα δεδομένα αυτά δείχνουν τη θετική επίδραση των συστατικών του ροδιού για την αντιμετώπιση του μεταβολικού συνδρόμου.

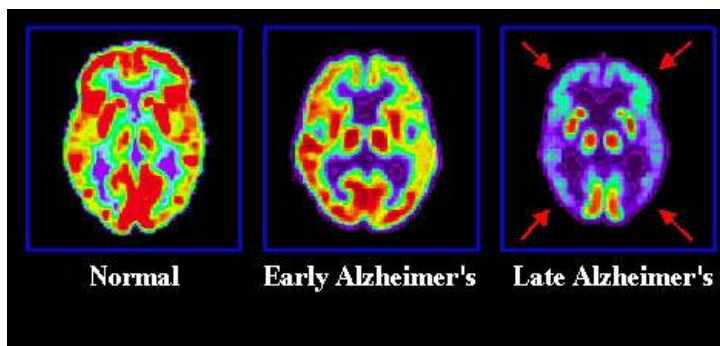


Εικόνα 2.2 Μηχανισμός φλεγμονώδους καρδιαγγειακής αντίδρασης.

Τα φλαβονοειδή έχει βρεθεί πως έχουν και αντικαρκινικές ιδιότητες. Ο καρκίνος είναι μια ασθένεια που οφείλεται είτε σε γενετικούς παράγοντες δηλαδή κάποια ανωμαλία στα γονίδια είτε, στις περισσότερες περιπτώσεις, σε εξωγενείς παράγοντες όπως το κάπνισμα, η παχυσαρκία, οι μολύνσεις, η έκθεση σε ακτινοβολία, η έλλειψη σωματικής άσκησης και η περιβαλλοντική ρύπανση. Τα καρκινικά κύτταρα παρουσιάζονται όταν το γονίδιο που ρυθμίζει την ανάπτυξη του έχει μεταλλαχθεί οδηγώντας έτσι σε ανεξέλεγκτη ανάπτυξη του ιστού. Ο οργανισμός διαθέτει πολλούς μηχανισμούς ελέγχου των λειτουργιών των γονιδίων αλλά πολλές φορές αυτοί δεν είναι επαρκείς. Η μετάλλαξη ενός φυσιολογικού κυττάρου σε καρκινικό περνάει από πολλά στάδια μέσα σε ένα διάστημα χρόνων ή και δεκαετιών. Στο αρχικό στάδιο λαμβάνει χώρα η αντίδραση μεταξύ του καρκινογόνου και του DNA του ιστού. Το δεύτερο στάδιο (promotion) μπορεί να διαρκέσει πολλούς μήνες ή και χρόνια κατά τα οποία ο ασθενής μπορεί αλλάζοντας την διατροφή και τον τρόπο ζωής του να μειώσει τις πιθανότητες εξέλιξης της ασθένειας. Στην τρίτη φάση της εξέλιξης της ασθένειας ο καρκίνος εξαπλώνεται και οι αλλαγές στην διατροφή δεν μπορούν να τον εμποδίσουν. Ένας μηχανισμός που θεωρείται πως συμβάλλει στην ανάπτυξη του καρκίνου είναι η οξείδωση του DNA. Αν το κύτταρο με το αλλοιωμένου DNA διαχωριστεί προτού επέμβουν οι διορθωτικοί μηχανισμοί τότε η γενετική αλλοίωση παραμένει οδηγώντας στην καρκινογένεση (Reddy et al., 2003).

Έχουν γίνει πολλές έρευνες για την επίδραση των συστατικών του ροδιού στην ανάπτυξη του καρκίνου. Υπάρχουν στοιχεία που δείχνουν πως η κατανάλωση εκχυλίσματος ροδιού εμπόδισε τη φωσφοριλίωση που προκαλούν οι ακτίνες UV-A και UV-B στα επιδερμικά κύτταρα και οδηγεί στην ανάπτυξη καρκίνου (Afaq et al., 2005). Σε άλλη έρευνα αποδείχτηκε ότι το ρόδι εμποδίζει τη βλάβη του DNA που προκαλείται στα επιδερμικά κύτταρα από τις ακτίνες UV-B. Παράλληλα φάνηκε πως ο χυμός ροδιού μείωσε την έκφραση ορισμένων πρωτεϊνών που συνήθως αυξάνονται κατά την υποβολή δερματικών κυττάρων σε υπεριώδη ακτινοβολία. Αυτή η παρατήρηση οδήγησε στο συμπέρασμα πως ο χυμός ροδιού αναστέλλει τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων δίνοντας έτσι χρόνο στους μηχανισμούς του κυττάρου να επιδιορθώσουν τυχόν βλάβες στο DNA τους. Σε άλλη έρευνα διαπιστώθηκε πως το ελλαγικό οξύ του ροδιού εμποδίζει την ανάπτυξη όγκων στους πνεύμονες και πως η παρεμπόδιση ήταν λογαριθμικά ανάλογη της δόσης του ελλαγικού οξέος που καταλάωναν τα ποντίκια (Huang et al., 2004). Έχουν γίνει πολλές ακόμη έρευνες πάνω στις αντικαρκινικές ιδιότητες του ροδιού και υπάρχουν στοιχεία πως η κατανάλωσή του βοηθάει στον καρκίνο του προστάτη και του εντέρου και του στήθους (2007).

Η κατανάλωση ροδιού φαίνεται να λειτουργεί ανασταλτικά και στην ανάπτυξη της ασθένειας του Αλτσχάιμερ. Σε πειράματα που έγιναν σε ποντίκια φάνηκε πως όσα καταλάωναν ρόδι είχαν μεγαλύτερη ικανότητα μάθησης και μικρότερες εναποθέσεις αμυλώδους πλάκας στον ιππόκαμπο του εγκεφάλου που σχετίζεται άμεσα με τη νέκρωση των εγκεφαλικών νευρών (Hartman et al., 2006).



Εικόνα 2.3 Φωτογραφίες PET σάρωσης που δείχνουν το μεταβολικό εκφυλισμό στον εγκέφαλο ασθενούς Αλτσχάιμερ καθώς σταδιακά μειώνεται η εγκεφαλική λειτουργία

Τέλος, οι ισχυρισμοί των παλαιότερων χρόνων για τις αντιβακτηριακές, αντιφλεγμονώδης και αντιαλλεργικές ιδιότητες του εκχυλίσματος ροδιού έχουν αποδειχθεί και επιστημονικά. Σε σχετική έρευνα αποδείχθηκε πως εκχύλισμα από το φλοιό του ροδιού

με 38 % ελλαγικό οξύ έδρασε ανασταλτικά στην ανάπτυξη ορισμένων θετικών Gam+ βακτηρίων. Επίσης, το εκχύλισμα φάνηκε να έχει κάποιες αντιφλεγμονώδης ιδιότητες καθώς περιορίσε την παραγωγή οξειδίου του αζώτου ενώ παρουσίασε και αντιαλλεργικές ιδιότητες (Panichayupakaranant et al., 2010).

Βιβλιογραφία 2^ο Κεφαλαίου

- Afaq F., Malik A., Syed D., Maes D., Matsui M.S., Mukhtar H. (2005). Pomegranate fruit extract modulates UV-B-mediated phosphorylation of mitogenactivated protein kinases and activation of nuclear factor kappa B in normal human epidermal keratinocytes. *Photochem Photobiol* 81,38–45.
- Anoosh E. , Mojtaba E., Sadeghy Fatemeh S. (2010). Study of the effect of juice of two variety of pomegranate on decreasing plasma LDL cholesterol, *Procedia Social and Behavioral Sciences* 2 620–623.
- Arnoldi A., *Functional foods, cardiovascular disease and diabetes.* (2004). Woodhead Publishing Limited (chapters 1, 9).
- Betanzos-Cabrera G., Guerrero-Solano J. A., Martínez-Pérez M. M., Calderón-Ramos Z. G., Belefant-Miller H., Cancino-Diaz J. C. (2011) Pomegranate juice increases levels of paraoxonase1 (PON1) expression and enzymatic activity in streptozotocin-induced diabetic mice fed with a high-fat diet, *Food Research International* 44, 1381–1385.
- Biström M, Nordström K. (2002) Identification of key success factors of functional dairy foods product development *Trends in Food Science & Technology* (11), 372-379.
- Challener C. (2000) Functional foods market offers promise and risk. *Chemical Market Reporter* 257, 16.
- Coppens P, Silva M. F., Pettman S. (2006). European regulations on nutraceuticals, dietary supplements and functional foods: a framework based on safety, *Toxicology*. 221(1), 59-74.
- Fischer U. A., Carle R., Kammerer D. R. (2011). Identification and quantification of phenolic compounds from pomegranate (*Punica granatum L.*) peel, mesocarp, aril and differently produced juices by HPLC-DAD–ESI/MSn, *Food Chemistry* 127, 807–821.
- Fuster V. (1994) 'Lewis A. Conner Memorial Lecture. Mechanisms leading to myocardial infarction: insights from studies of vascular biology', *Circulation*, 90, 2126±2146.
- Harborne J. B. and Williams C. A. (2000). 'Advances in flavonoid research since 1992', *Phytochemistry*, 55, 481±504.

- Hartman R. E., Shah A., Fagan A. M., Schwetye K. E., Parsadani M., Schulman R. N., Finn M. B., Holtzman D. M. (2006). Pomegranate juice decreases amyloid load and improves behavior in a mouse model of Alzheimer's disease, *Neurobiology of Disease*, 24(3) 506-515.
- Hartman R.E., Shah A., Fagan A. M., Schwetye K. E., Parsadani M., Schulman R. N., Finn M. B., and Holtzman D. M.. (2006). Pomegranate juice decreases amyloid load and improves behavior in a mouse model of Alzheimer's disease, *Neurobiology of Disease* 24 506–515.
- Huang M-T., Osawa T., Ho C-T., Rosen R. T. (1994). *Food Phytochemicals for Cancer Prevention I - Fruits and Vegetables*, American Chemical Society, ISBN13: 9780841227682 Chapter 24, 294–302.
- Kobuchi H., Roy S., Sen C. K., Nguyen H. G., Packer L. (1999) 'Quercetin inhibits inducible ICAM-1 expression in human endothelial cells through the JNK pathway', *Am J Physiol*, 277, C403±C411.
- Lansky E. P., Newman R. A. (2007). *Punica granatum* (pomegranate) and its potential for prevention and treatment of inflammation and cancer, *Journal of Ethnopharmacology*, 109(2),177-206.
- Leake D. S. (2001) 'Flavonoids and the oxidation of low-density lipoprotein', *Nutrition*, 17, 63±66.
- Mousavinejad G. A, Emam-Djomeh Z. A,Rezaei K. A., Khodaparast M. H. H. (2009) Identification and quantification of phenolic compounds and their effects on antioxidant activity in pomegranate juices of eight Iranian cultivars, *Food Chemistry* 115 1274–1278.
- Nigris F., Balestrieri M. L.,Williams-Ignarro S.,D'Armiento F. P., Fiorito C., Ignarro L. J., Napoli C. (2007). The influence of pomegranate fruit extract in comparison to regular pomegranate juice and seed oil on nitric oxide and arterial function in obese Zucker rats, *Nitric Oxide*, 17(1), 50-54.
- Panichayupakaranant P., Tewtrakul S., Yuenyongsawad S. (2010). Antibacterial, anti-inflammatory and anti-allergic activities of standardized pomegranate rind extract, *Food Chemistry* 123 400–403.
- Reddy L., Odhav B., Bhoola K. D. (2003). Natural products for cancer prevention: a global perspective, *Pharmacology & Therapeutics*, 99(1), 1-13.

- Satuea-Gracia T., Heinonem M., Frankel E. N. (1997). Anthocyanins as Antioxidants on Human Low-Density Lipoprotein and Lecithin-Liposome Systems, *J Agric Food Chem.*, 45, 3362-3367.
- Steinberg D. (1997). 'Low density lipoprotein oxidation and its pathobiological significance', *J Biol Chem*, 272, 20963-20966.
- Stowe C.B. (2011). The effects of pomegranate juice consumption on blood pressure and cardiovascular health, *Complementary Therapies in Clinical Practice* 17, 113-115.
- Sumner M. D., PhD, Elliott-Eller M., RN, MSN, Weidner G., PhD, Daubenmier J.J., PhD, Chew M. H., MD, Marlin R, MD, Raisin C. J. RN, Ornish D., MD,. (2005) Effects of Pomegranate Juice Consumption on Myocardial Perfusion in Patients With Coronary Heart Disease, *The American Journal of Cardiology* 96(6), 810-814.
- Syed D. N., Afaq F., Mukhtar H. (2007). Pomegranate derived products for cancer chemoprevention, *Seminars in Cancer Biology* 17, 377–385.
- Tezcan F., Gultekin-Ozguven M., Diken T., Ozcelik B., F. Erim B. (2009) Antioxidant activity and total phenolic, organic acid and sugar content in commercial pomegranate juices, *Food Chemistry* 115, 873–877.
- Zaid M.A., Afaq F., Khan N., Mukhtar H. (2007). Protective effects of pomegranate derived products on UVB-induced DNA damage, PCNA expression and MMPs in human reconstituted skin. *J Invest Dermatol* 127,143.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Μέθοδοι Επεξεργασίας Τροφίμων

3.1 Εισαγωγή

Στις μέρες μας έχει δημιουργηθεί η ανάγκη για υψηλής ποιότητας και ασφάλειας προϊόντα. Για τους χυμούς φρούτων οι καταναλωτές επιθυμούν να λαμβάνουν το δυνατό περισσότερα θρεπτικά συστατικά ενώ ιδιαίτερη σημασία δίνεται στο άρωμα, το χρώμα και την υφή του προϊόντος. Πάνω απ' όλα όμως το τρόφιμο πρέπει να είναι ασφαλές για την υγεία γι αυτό και το κυριότερο στάδιο στην επεξεργασία ενός χυμού είναι η παστερίωσή του.

Η παστερίωση των τροφίμων είναι μια φυσική διεργασία κατά την οποία το τρόφιμο υποβάλλεται σε ορισμένες συνθήκες για επαρκές χρονικό διάστημα ώστε να καταστραφούν οι μικροοργανισμοί, να απενεργοποιηθούν τα ένζυμα και να επιμηκυνθεί έτσι ο χρόνος ζωής του προϊόντος. Η παστερίωση στοχεύει στην καταστροφή μέρους των μικροοργανισμών και συνεπώς η περαιτέρω επεξεργασία και οι συνθήκες αποθήκευσης πρέπει να ελαχιστοποιούν την μικροβιακή ανάπτυξη. Η αποστείρωση διαφέρει από την παστερίωση καθώς στοχεύει στην καταστροφή όλων των μικροοργανισμών και των σπορίων τους. Η πλήρης καταστροφή των μικροοργανισμών δεν είναι ποτέ εφικτή αλλά επιδιώκεται η μείωσή τους σε καθορισμένο όριο.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι επεξεργασίας των τροφίμων που χωρίζονται σε θερμικές και μη θερμικές. Οι θερμικές διεργασίες είναι μεν πολύ αποτελεσματικές σε ότι αφορά την καταστροφή επικίνδυνων για την υγεία μικροοργανισμών αλλά παράλληλα προξενούν μεγάλες απώλειες στο χρώμα και τη γεύση του τελικού προϊόντος. Νέες μέθοδοι ηπιότερης επεξεργασίας των τροφίμων έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια ώστε να εξασφαλίσουν μέγιστη θρεπτική αξία και υψηλή ποιότητα στα τρόφιμα (Da-Wen Sun 2006).

3.2 Θερμικές Μέθοδοι

Οι θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας περιλαμβάνουν την παστερίωση την αποστείρωση, την ακτινοβόληση με μικροκύματα, υπέρυθρη ή ιονίζουσα ακτινοβολία (Jongen, 2002) τη θέρμανση με ραδιοκύματα και την ωμική θέρμανση (Richardson, 2001).

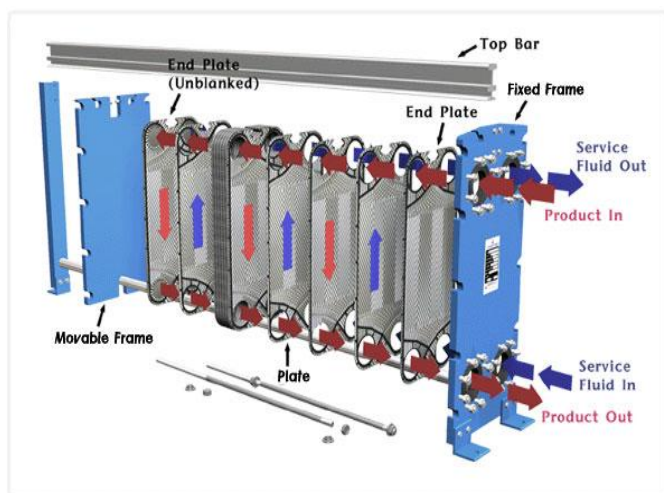
3.2.1. Ασηπτική διεργασία

Η πιο διαδεδομένη θερμική διεργασία παστερίωσης για τους χυμούς φρούτων είναι η συνεχής, ασηπτική διεργασία που σε εναλλάκτες θερμότητας όπου το προϊόν θερμαίνεται απότομα σε θερμοκρασία περίπου 92 °C για 10 με 40 δευτερόλεπτα προτού ψυχθεί απότομα και συσκευαστεί σε συνθήκες αποστείρωσης. Με αυτή τη μέθοδο υψηλής θερμοκρασίας- μικρού χρόνου (HTST) ο χυμός, σε αντίθεση με παλαιότερες ασυνεχείς μεθόδους χαμηλότερης θερμοκρασίας-μεγάλου χρόνου, δεν θερμαίνεται για μεγάλο χρονικό διάστημα και έτσι διατηρούνται πολλά από τα θρεπτικά συστατικά του αναλλοίωτα. Για την παραγωγή χυμού υψηλής παστερίωσης (UHT) και μεγάλης διάρκειας ζωής, το προϊόν θερμαίνεται σε υψηλότερη θερμοκρασία (περίπου 115 °C) για λίγα δευτερόλεπτα. Με αυτή τη μέθοδο υπάρχουν μεγαλύτερες αλλοιώσεις στη γεύση το χρώμα και το άρωμα καθώς και απώλειες θρεπτικών συστατικών όπως η βιταμίνη C. Άλλος μη συνεχής τρόπος παστερίωσης είναι η κονσερβοποίηση, όπου το προϊόν συσκευάζεται και στη συνέχεια υποβάλλεται σε θερμική κατεργασία.

3.2.1.1. Εξοπλισμός

Στις συνεχείς διεργασίες η παστερίωση με θέρμανση σε υγρά τρόφιμα γίνεται είτε σε πλακοειδείς εναλλάκτες θερμότητας, είτε σε σωληνωτούς εναλλάκτες. Αυτή η μέθοδος επεξεργασίας είναι ιδανική για ρευστά χαμηλού ιξώδους και χρησιμοποιείται πολύ και στις γαλακτοβιομηχανίες. Το μέσο θέρμανσης και το προϊόν ρέουν μέσω εναλλασσόμενων πλακών ή σωλήνων σε λεπτά στρώματα ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή μεταφορά

θερμότητας. Ακολουθούν εικόνες με τον εξοπλισμό του πλακοειδούς εναλλάκτη και του σωληνωτού εναλλάκτη θερμότητας.



Εικόνα 3.1. Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας πλακοειδούς εναλλάκτη παστερίωσης



Εικόνα 3.2. Φωτογραφία πλακοειδούς εναλλάκτη παστερίωσης βιομηχανικής κλίμακας

Οι πλακοειδείς εναλλάκτες αποτελούνται από μια σειρά πλακών στερεωμένων σε ένα πλαίσιο. Συνήθως οι πλάκες κατασκευάζονται από ανοξείδωτο ατσάλι και έχουν πάχος 0.5-1.25 mm ενώ απέχουν η μία από την άλλη 3-6 mm. Η επιφάνειά τους είναι συνήθως αυλακωτή ώστε να αυξάνεται η επιφάνεια επαφής και να επιτυγχάνονται μεγαλύτεροι ρυθμοί μεταφοράς θερμότητας. Ο σχεδιασμός του εναλλάκτη μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τη φύση του προϊόντος με σημαντικότερους παράγοντες το ιξώδες και στην περίπτωση των χυμών την παρουσία ή μη ινών και πούλπας. Σημαντικό στοιχείο του σχεδιασμού ενός τέτοιου παστεριωτήρα είναι οι πιέσεις υπό τις οποίες τα δύο ρεύματα (αποστειρωμένο και μη) ρέουν. Για να μειωθεί η πιθανότητα μόλυνσης του παστεριωμένου προϊόντος η πίεση σε αυτό το ρεύμα είναι μεγαλύτερη από αυτή του μη παστεριωμένου ρεύματος. Τέλος το βασικότερο μειονέκτημα αυτού του είδους εναλλάκτη είναι η δυσκολία καθαρισμού του λόγω των επικαθίσεων γι' αυτό και θέλουν καλή και τακτική συντήρηση. Το πλεονέκτημα είναι η εξοικονόμηση ενέργειας καθώς το προϊόν που εισέρχεται στον εναλλάκτη θερμαίνεται ως ένα βαθμό από το θερμό προϊόν που εξέρχεται.

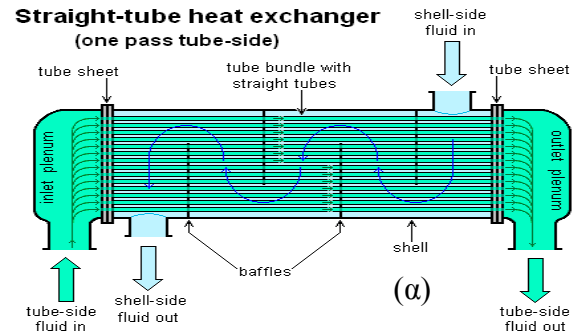
Οι σωληνωτοί εναλλάκτες, σε αντίθεση με τους πλακοειδείς μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για προϊόντα μεγαλύτερου ιξώδους. Αποτελούνται συνήθως από ένα μεγάλο σωλήνα, όπου ρέει το θερμαντικό μέσο, που περικλείει πολλούς μικρότερους, στους οποίους ρέει το προϊόν.

Οι εναλλάκτες αυτοί μπορούν να δουλέψουν σε μεγάλες πιέσεις (περίπου 6 MPa) και θερμοκρασίες (περίπου 160 °C).

Από τα βασικότερα πλεονεκτήματα αυτού του είδους εναλλακτών είναι ο απλός σχεδιασμός που μειώνει το κόστος συντήρησης. Στα μειονέκτημα συγκαταλέγεται η τάση για θερμικό ράγισμα λόγω του ότι οι επιφάνειες έρχονται σε επαφή με ρεύματα πολύ διαφορετικών θερμοκρασιών. Επίσης λόγω του μεγάλου μήκους σωληνώσεων μπορεί να υπάρχει μεγάλη πτώση πίεσης με φόβο να έχουμε αντίστροφη ροή του προϊόντος. Χρειάζεται λοιπόν σωστός σχεδιασμός για την αντλία του συστήματος (Richardson, 2001).

3.2.1.2 Βασικές αρχές θερμικής επεξεργασίας.

Σημαντική παράμετρος στο σχεδιασμό μιας συνεχούς διεργασίας παστερίωσης είναι ο χρόνος τον οποίο το προϊόν θα πρέπει να μείνει σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία ώστε να καταστραφούν οι επικίνδυνοι μικροοργανισμοί και να διασφαλιστεί η ασφάλεια του τροφίμου. Στην ασηπτική διεργασία για παστερίωση υγρών τροφίμων το προϊόν θα περάσει μέσα από τον παστεριωτήρα-εναλλάκτη με συγκεκριμένο ρυθμό ροής. Καθώς οι θερμοκρασίες ειδικά κατά την παρασκευή προϊόντων υψηλής παστερίωσης είναι υψηλές (125-130 °C) οι χρόνοι παραμονής είναι πολύ μικροί για αυτό απαιτείται αυστηρός



Εικόνα 3.3. (α) Σχηματική παρουσίαση λειτουργίας σωληνωτού εναλλάκτη. (β) Φωτογραφία σωληνωτού εναλλάκτη παστερίωσης βιομηχανικής κλίμακας

έλεγχος του χρόνου και της θερμοκρασίας καθώς ακόμη και μικρή παρέκκλιση μπορεί να έχει μεγάλη επίπτωση στην ποιότητα του τελικού προϊόντος. Για να εξασφαλίσουμε τον ιδανικό χρόνο παραμονής θα πρέπει να γνωρίζουμε τα ρεολογικά χαρακτηριστικά του προϊόντος και το είδος της ροής του στον εναλλάκτη. Αν για παράδειγμα η ροή στον εναλλάκτη είναι στρωτή, τα μόρια στο κέντρο της ροής θα κινούνται με μεγαλύτερη ταχύτητα (σχεδόν διπλάσια) από αυτά στα τοιχώματα του εναλλάκτη συνεπώς ο χρόνος παραμονής πρέπει να διπλασιαστεί ώστε να εξασφαλίσουμε ότι όλος ο όγκος του προϊόντος έμεινε στην επιθυμητή θερμοκρασία για τον επιθυμητό χρόνο (Richardson 2001). Αυτό είναι πολύ σημαντικό καθώς ο στόχος της παστερίωσης είναι η καταστροφή επιβλαβών και αλλοιογόνων μικροοργανισμών και η απενεργοποίηση ενζύμων που προκαλούν υποβάθμιση. Σε κάθε περίπτωση λοιπόν πρέπει να γνωρίζουμε για το προϊόν που μας ενδιαφέρει το μικροβιολογικό του φορτίο και τα ένζυμά του και σε ποιές συνθήκες αυτά καταστρέφονται ή αδρανοποιούνται ώστε η παστερίωση να είναι αποτελεσματική.

Σε ότι αφορά τους μικροοργανισμούς για να καθοριστεί μια μέθοδος παστερίωσης είναι απαραίτητη η γνώση της κινητικής απενεργοποίησης των μικροοργανισμών. Από έρευνες που έχουν γίνει σε μικροοργανισμούς υποστηρίζουν πως ο ρυθμός απενεργοποίησης των μικροοργανισμών μπορεί να περιγραφεί από μια κινητική πρώτης τάξης η οποία έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\ln(N/N_0) = -kt \quad (3.1)$$

όπου N και N_0 αναπαριστούν τον αριθμό των μικροοργανισμών σε χρόνο t και $t_0=0$ και k ο ρυθμός αντίδρασης ο οποίος εξαρτάται από την θερμοκρασία. Η εξάρτηση αυτή αποτυπώνεται στην εξίσωση Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (3.2)$$

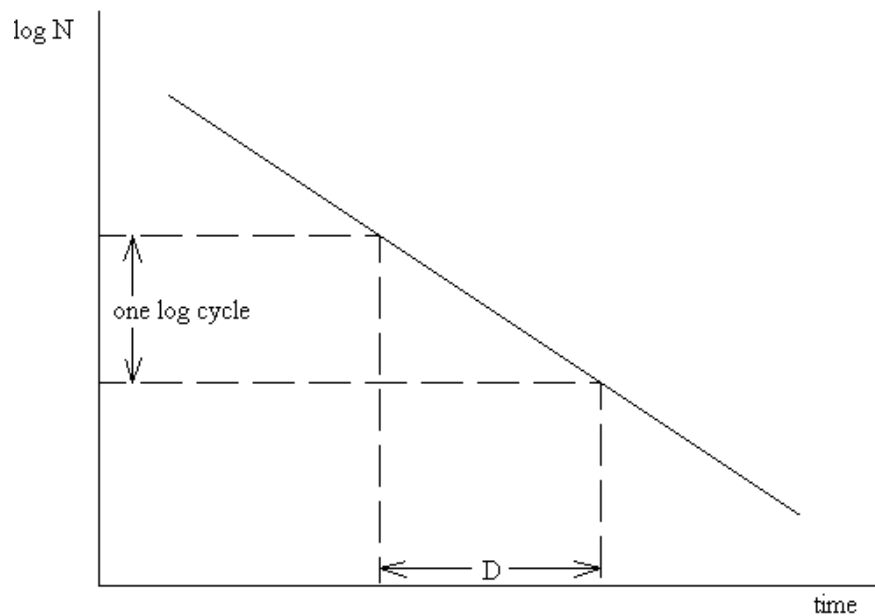
Από το συνδυασμό των (3.1) και (3.2) προκύπτει για χρόνους και ρυθμούς αναφοράς:

$$\ln k = \ln k_{ref} [(E_a / R)(1/T - 1/T_{ref})] \quad (3.3)$$

Μια άλλη έννοια που χρησιμοποιείται στην μικροβιολογία τροφίμων είναι ο χρόνος υποδεκαπλασιασμού. Η εξίσωση (3.1) μπορεί να γραφεί και

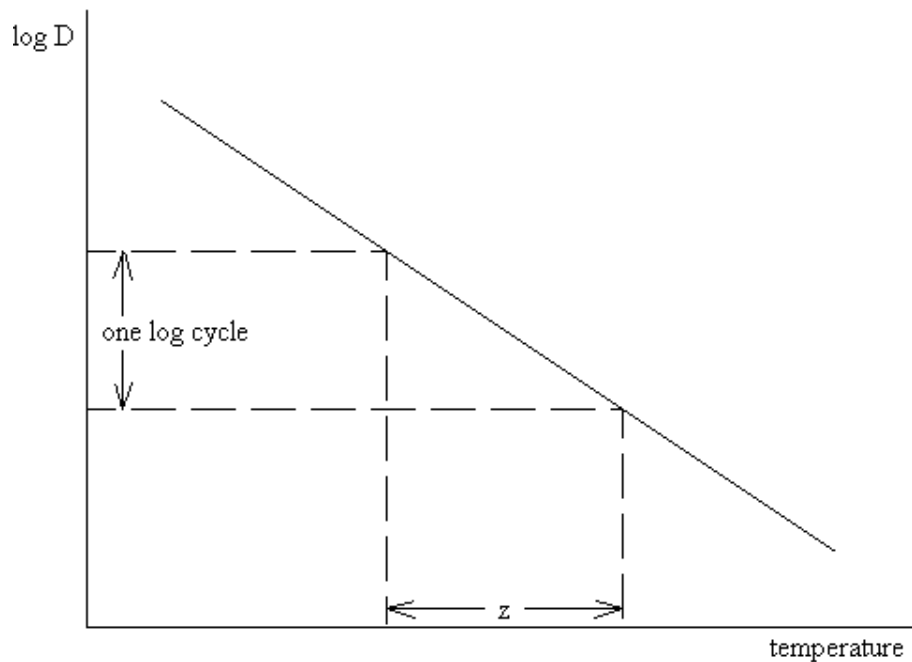
$$\log(N/N_0) = -t/D \quad (3.4)$$

όπου $D = 2.303/k$ και ονομάζεται χρόνος υποδεκαπλασιασμού και δηλώνει το χρόνο που απαιτείται ώστε οι μικροοργανισμοί να μειωθούν στο ένα δέκατο (90 % μείωση) σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.



Διάγραμμα 3. 1 Γραφική αναπαράσταση του χρόνου υποδεκαπλασιασμού

Ο χρόνος θερμικού θανάτου (TDT) είναι ο χρόνος θέρμανσης που απαιτείται για την καταστροφή ενός μικροοργανισμού και εξαρτάται, σε αντίθεση με τις τιμές D , από το αρχικό μικροβιακό φορτίο. Η επίδραση της θερμοκρασίας στον χρόνο υποδεκαπλασιασμού εκφράζεται με το μέγεθος z και ορίζεται ως η αύξηση της θερμοκρασίας που προκαλεί 90 % μείωση του χρόνου υποδεκαπλασιασμού.



Διάγραμμα 3.2 Γραφική αναπαράσταση της εξάρτησης του D από θερμοκρασία

Διαφορετικοί μικροοργανισμοί έχουν διαφορετικές τιμές z οι οποίες μπορεί να διαφέρουν και για τον ίδιο οργανισμό ανάλογα με τις συνθήκες (Philip S. Richardson, 2008). Μαθηματικά η θερμοκρασιακή ευαισθησία εκφράζεται με την εξίσωση:

$$z = (T_2 - T_1) / [\log(D_1) - \log(D_2)] \quad (3.5)$$

Η ανάγκη για ένα μέτρο σύγκρισης μεταξύ διαφορετικών αποστειρωτικών μεθόδων μέσω θέρμανσης οδήγησε στον ορισμό της έννοιας της θνησιμότητας F . Για ευκολία αυτή ορίζεται ως η ισοδύναμη θερμότητα σε διάρκεια ενός λεπτού και θερμοκρασία αναφοράς συνήθως στον 121°C . Η τιμή F εκφράζεται από τον ακόλουθο μαθηματικό τύπο:

$$F = F_{\text{ref}} 10^{(T_{\text{ref}} - T)/z} \quad (3.6)$$

Με βάση αυτήν την εξίσωση μπορούμε να υπολογίσουμε τους κατάλληλους συνδυασμούς χρόνου θερμοκρασίας ώστε να καταστραφούν οι ανεπιθύμητοι μικροοργανισμοί. Ακολουθεί πίνακας με τη θερμικά αντίσταση διαφόρων μικροοργανισμών.

Πίνακας 3.1. Θερμική αντίσταση των σημαντικότερων μικροοργανισμών σε διάφορες κατηγορίες κονσερβοποιημένων τροφίμων

Ομάδες Μικροοργανισμών	$D_{121.1^{\circ}\text{C}}$ (min)	z ($^{\circ}\text{C}$)
<u>Τρόφιμα χαμηλής οξύτητας (pH>4.5)</u>		
Θερμόφιλα (σπόρια)		
Βακτήρια που παράγουν οξέα (<i>B. stearotherophilus</i>)	4.0-5.0	7.8-12.2
Βακτήρια αεριογόνα (<i>C. thermosaccharolyticum</i>)	3.0-4.0	8.9-12.2
Βακτήρια που παράγουν H ₂ S (<i>C. nigrificans</i>)	2.0-3.0	8.9-12.2
Μεσόφιλα (σπόρια)		
<i>C. botulinum</i> (τύπος A και B)		
ομάδα <i>C. sporogenes</i> (συμπεριλ. του P.A. 3679)	0.1-0.2	7.8-10
	0.1-1.5	7.8-10
<u>Όξινα τρόφιμα (4.0<pH<4.5)</u>		
Θερμόφιλα (σπόρια)		
<i>B. coagulans</i>)	0.01-0.07	7.8-10
Μεσόφιλα (σπόρια)		
<i>B. polymyxa</i> και <i>B. macerans</i>	0.10-0.50 ^a	6.7-8.9
Βουτυρικά αναερόβια (<i>C. pasteurianum</i>)	0.10-0.50 ^a	6.7-8.9
<u>Τρόφιμα υψηλής οξύτητας (pH<4.0)</u>		
Μεσόφιλα μη σπορογόνα βακτήρια		
<i>Lactobacillus</i> , <i>Leuconostoc</i>	0.50-1.00 ^β	4.4-5.6
Ζύμες και ευρωτομύκητες	0.50-1.00 ^β	4.4-5.6

^a: $D_{100^{\circ}\text{C}}$, ^β: $D_{65.6^{\circ}\text{C}}$

Πηγή: Stumbo, 1973, με μετατροπή στις μονάδες.

Πέρα από την καταστροφή των μικροοργανισμών η παστερίωση στοχεύει και στην απενεργοποίηση ενζύμων που μπορεί να αλλοιώσουν το τρόφιμο. Πολλά ένζυμα όπως η πολυφαινολική οξειδάση, η περοξειδάση, η λιποξυγενάση και οι πηκτινάσες αν δεν απενεργοποιηθούν μπορούν να προκαλέσουν μεταβολές στην ποιότητα του τροφίμου ακόμα και υπό συνθήκες κατάψυξης. Με τις συνήθεις θερμικές μεθόδους παστερίωσης τα περισσότερα ένζυμα απενεργοποιούνται είτε γιατί χρησιμοποιούνται σαν δείκτες για το σχεδιασμό της διεργασίας είτε γιατί η θερμική τους αντοχή είναι μικρότερη από των μικροοργανισμών- δεικτών. Κάποια οξειδωτικά ένζυμα απ την άλλη έχει βρεθεί πως έχουν μικρή τιμή ευαισθησίας στη θερμοκρασία z (Lund, 1975). Για παράδειγμα υπάρχουν ένζυμα με τιμή z περίπου στους 30°C και μικροοργανισμοί με αντίστοιχη θερμοκρασιακή ευαισθησία 10°C . Αυτό σημαίνει ότι σε σχέση με την απενεργοποίηση στους 100°C , αν η

θερμική επεξεργασία γίνει στους 130 °C τότε ο ρυθμός απενεργοποίησης του ενζύμου θα αυξηθεί κατά 10 φορές ενώ αυτός του μικροοργανισμού κατά 1000 φορές. Έτσι για να επιτευχθεί σύγχρονη καταστροφή ενζύμου και μικροοργανισμού η θερμοκρασία επεξεργασίας θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη των 130 °C. Η περοξειδάση είναι ένα από τα ένζυμα που χρησιμοποιούνται ως δείκτες λόγω της σταθερότητάς της. Η κινητική απενεργοποίησής της περιγράφεται ικανοποιητικά από δύο φάσεις με κινητική αντίδρασης πρώτου βαθμού η κάθε μία και διαφορετικές σταθερές ρυθμού (Joffe & Ball, 1962; Park & Fricker, 1977; Resende, Francis, Stumbo, 1969). Αυτό δηλώνει την δημιουργία ενός ενδιάμεσου πιο θερμοάντοχου ισοένζυμου (Winter, 1971; Schweiggert et al., 2005).

Άλλο σημαντικό ένζυμο είναι η πολυφαινολική οξειδάση που οξειδώνει τα φαινολικά συστατικά παράγοντας καφέ πύγματα με αποτέλεσμα την αλλοίωση του χρώματος. Αναλυτικότερα η PPO υδροξυλιώνει τις μόνο-, δι- και πόλυ-φαινόλες στην ομάδα υδροξυλίου τους. Στη συνέχεια οξειδώνονται σε ο-βενζοκινόνες και ακολουθεί μη ενζυμικός πολυμερισμός προς σχηματισμό μελανίνων (Severini et al., 2003). Η θερμική αντοχή ενός ενζύμου επηρεάζεται σημαντικά από το pH γι αυτό και τα ένζυμα ανάλογα με το υπόστρωμα παρουσιάζουν διαφορετική ευαισθησία στη θερμοκρασία. Για τη πολυφαινολική οξειδάση έχει παρατηρηθεί πως με αύξηση του pH μειώνεται η σταθερότητά της και μέγιστη θερμική αντοχή σε ελαφρώς όξινο περιβάλλον (Lopez et al., 1995; Richardson, 2001).

Η θερμική επεξεργασία επηρεάζει και άλλες παραμέτρους της ποιότητας των τροφίμων όπως το χρώμα και τα θρεπτικά συστατικά. Μελέτες έχουν δείξει πως η κινητική υποβάθμισης της ποιότητας ακολουθεί γενικά κινητικές αντίδρασης μηδενικής ή πρώτης τάξης (Labuza, 1982; Labuza and Riboh, 1983; Jongen, 2002). Αναφορικά με το χρώμα και τα πύγματα έχει βρεθεί πως η χρωματική αλλοίωση κατά την θερμική επεξεργασία ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης οπότε ισχύει η γνωστή εξίσωση:

$$C/C_0 = \exp(-kt) \quad (3.7)$$

Όπου, C και C₀ αναπαριστούν τις τρεις χρωματικές παραμέτρους (L*,a*,b*) που εκπροσωπούν αντίστοιχα τη φωτεινότητα, τη θέση μεταξύ κόκκινου και πράσινου, και τη θέση μεταξύ μπλε και κίτρινου δίνοντας έτσι μια πλήρη εικόνα για το χρώμα. Η επίδραση

της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση στις σταθερές ρυθμού υποβάθμισης μπορεί να εκφραστεί με την εξίσωση Arrhenius (Verbeyst et al., 2010). Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του k περιγράφεται από την εξίσωση:

$$k = k_{ref}T \cdot \exp [-E_a/R \cdot (1/T - 1/T_{ref})] \quad (3.8)$$

Οι παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν το χρώμα κατά τη θερμική επεξεργασία είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος, το ενζυμικό και μη ενζυμικό (αντιδράσεις Maillard) μαύρισμα, το pH και η οξείδωση (Ahmed et al., 2002; Rodrigo et al., 2007). Τα κυριότερα πηγμένα στα φρούτα και τα λαχανικά είναι η γλωροφύλλη, η ξανθοφύλλη, τα καροτενοειδή, το λυκοπένιο και οι ανθοκυανίνες. Στο χυμό ροδιού το χρώμα το δίνουν οι ανθοκυανίνες. Από μελέτες που έχουν γίνει έχει αποδειχθεί πως η κινητική αλλοίωσης των ανθοκυανίνων είναι πρώτης τάξης και ότι όσο αυξάνεται η οξύτητα η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνεται άρα οι σταθερές υποβάθμισης είναι περισσότερο θερμοευαίσθητες σε όξινο περιβάλλον (Rodrigo et al., 2007). Επίσης όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο μεγαλύτερη η ευαισθησία των παραμέτρων χρώματος (L^* , a^* , b^* , και ανθοκυανίνων) (Yang et al., 2008). Καθώς οι ανθοκυανίνες είναι θερμικά ευαίσθητες αποτελούν έναν χρήσιμο δείκτη της ποιότητας του προϊόντος.

Τέλος η παστερίωση με θέρμανση μπορεί να επηρεάσει και διάφορα θερμοευαίσθητα θρεπτικά συστατικά. Ένα από αυτά είναι και η βιταμίνη C στις οποίες τις χημικές μεταβολές έχουμε ήδη αναφερθεί. Σε ότι αφορά την επίδρασή της από τη θερμοκρασία έχει αποδειχθεί πως είναι αρκετά ευαίσθητη σε θερμικές διεργασίες και η κινητική υποβάθμισής της ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης.

3.2.2. Ωμική Θέρμανση

Πέρα από την κλασική παστερίωση υπάρχουν και άλλες θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας των τροφίμων όπως η ωμική θέρμανση. Αυτή η μέθοδος άμεσης θέρμανσης χρησιμοποιεί το ίδιο το τρόφιμο σαν αγωγό του ηλεκτρισμού. Η συχνότητα του ρεύματος είναι 50 Hz στην Ευρώπη και 60 Hz στην Αμερική. Το τρόφιμο μπορεί να βυθιστεί και σε κάποιο ασθενές διάλυμα άλατος παρόμοιας αγωγιμότητάς με αυτή του τροφίμου. Η

θέρμανση γίνεται σύμφωνα με τον νόμο του Ohm όπου η αγωγιμότητα του τροφίμου καθορίζει το ρεύμα που περνάει από τα ηλεκτρόδια. Συνήθως εφαρμόζονται υψηλές τάσης της τάξεως των 5000 V. Η αγωγιμότητα των τροφίμων αυξάνει σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας. Για να επιτευχθεί λοιπόν υψηλή θερμοκρασία θα πρέπει να αυξηθεί η τάση του ρεύματος (Jongen, 2002). Από τα πιο γνωστά συστήματα θέρμανσης με ηλεκτρική αντίσταση είναι η ωμική στήλη θέρμανσης APV που χρησιμοποιείται για παστερίωση και αποστείρωση διαφόρων τροφίμων. Οι περισσότερες από αυτές τις εγκαταστάσεις βρίσκονται στην Ιαπωνία για την παραγωγή προϊόντων από φρούτα (Tempest, 1996). Το μεγαλύτερο πρόβλημα με αυτή τη τεχνολογία είναι να διασφαλιστεί ότι μεταλλικά ιόντα από τα ηλεκτρόδια δεν θα περάσουν στο διαλύτη και κατ' επέκταση στο τρόφιμο.

3.2.3. Θέρμανση υψηλής συχνότητας

Μια άλλη θερμική μέθοδος επεξεργασίας είναι αυτή της θέρμανσης υψηλής συχνότητας. Σε αυτή την περίπτωση η θέρμανση του τροφίμου γίνεται στην περιοχή των MHz του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Τα τρόφιμα θερμαίνονται με μετάδοση ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας μέσω του τροφίμου που τοποθετείται ανάμεσα σε ένα ηλεκτρόδιο και το έδαφος. Η υψηλής συχνότητας ενέργεια επιτρέπει την μεταφορά ενέργειας μέσω του αέρα και μη αγωγίμων υλικών συσκευασίας. Για να επιτευχθεί η ταχεία θέρμανση του τροφίμου απαιτούνται μεγάλης έντασης ηλεκτρικά πεδία. Η θέρμανση με υψηλή συχνότητα επιτυγχάνεται με συνδυασμό διπολικής θέρμανσης, όπου το πολικό μόριο του νερού προσανατολίζεται κατάλληλα στο εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο προκαλώντας τη θέρμανσή τους λόγω τριβής, και θέρμανση ηλεκτρικής αντίστασης από την κίνηση των ελεύθερων ιόντων στο τρόφιμο. Μεγαλύτερη εφαρμογή βρίσκει η τεχνολογία αυτή στην τελική ξήρανση ή ψήσιμο μπισκότων, πατάτας και δημητριακών προϊόντων (Jongen, 2002; Fellows, 2000).

3.2.4. Θέρμανση με Μικροκύματα

Μια ακόμη τεχνολογία που χρησιμοποιεί τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα για θέρμανση είναι τα μικροκύματα. Οι συχνότητες που χρησιμοποιούνται είναι 2450 MHz ή 900 MHz σε αυτό το εύρος συχνοτήτων ο κύριος μηχανισμός θέρμανσης είναι η διηλεκτρική θέρμανση όπου όπως και στην προηγούμενη μέθοδο τα μόρια νερού προσανατολίζονται στο ταχέως μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η ικανότητα διείσδυσης των μικροκυμάτων στα τρόφιμα είναι περιορισμένη πράγμα που δυσκολεύει την ομοιομορφία της θέρμανσης. Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται για την παστερίωση και αποστείρωση συσκευασμένων τροφίμων αλλά και ρευστών σε συνεχή διεργασία. Καθώς επιτυγχάνονται θερμοκρασίες 75-80 °C σε πολύ μικρό χρόνο υπάρχουν μικρότερες αλλοιώσεις στην ποιότητα λόγω θέρμανσης. Σε αυτή την εφαρμογή όμως πρέπει να εξασφαλιστεί οπωσδήποτε ομοιομορφία στη θέρμανση. Πέρα από την παστερίωση και αποστείρωση συσκευασμένων τροφίμων, τα μικροκύματα χρησιμοποιούνται για απόψυξη και ξήρανση (Jongen, 2002).

3.2.5. Θέρμανση με Υπερύθρους

Ακόμα μια θερμική μέθοδος επεξεργασίας είναι η υπέρυθη ακτινοβολία. Αυτή η ακτινοβολία εκπέμπεται από τα θερμά σώματα και ο ρυθμός μεταφοράς της εξαρτάται από τις επιφανειακές θερμοκρασίες του θερμαντικού και του θερμαινόμενου μέσου τις ιδιότητες και το σχήμα των δύο μέσων. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας καθορίζεται από τη θερμοκρασία της πηγής. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία τόσο μικρότερο το μήκος κύματος και συνεπώς η διείσδυση στο τρόφιμο. Η κυριότερη εμπορική εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας είναι για την ξήρανση προϊόντων με χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία (Fellows, 2000).

3.3. Μη Θερμικές Διεργασίες

Καθώς με τις θερμικές μεθόδους παστερίωσης πολλά θερμοευαίσθητα συστατικά καταστρέφονται ή αλλοιώνονται προέκυψε η ανάγκη για εναλλακτικές μη θερμικές

μεθόδους παστερίωσης. Από τις πιο δημοφιλείς μεθόδους επεξεργασίας είναι η επεξεργασία με υπερυψηλή πίεση (ΥΥΠ), η οποία θα αναλυθεί διεξοδικά ακολούθως, και η επεξεργασία με παλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο (Pulsed Electric Field-PEF) στην οποία θα γίνει μια σύντομη αναφορά. Άλλες μέθοδοι ελαφριάς επεξεργασίας των τροφίμων είναι η εφαρμογή υπερήχων, η ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία και η ιονίζουσα ακτινοβολία.

3.3.1. Τεχνολογία παλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου (PEF)

Η χρήση παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων είναι μια μη θερμική μέθοδος για την καταστροφή των μικροοργανισμών και την επέκταση του χρόνου ζωής στα τρόφιμα. Η μέθοδος εφαρμόζει σύντομους παλμούς (1-10 μ s) υψηλής τάσης (20-80 kV/cm) σε τρόφιμο που είναι τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο μεταλλικά, συνήθως ανοξείδωτα ελάσματα. Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στην ηλεκτρομηχανική αστάθεια των κυτταρικών μεμβρανών. Όταν σε ένα κύτταρο εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο στην κυτταρική μεμβράνη ασκείται μεγάλη τάση (διαμεμβρανική τάση) οδηγώντας στην ρήξη ή την αποσταθεροποίηση της λιποπρωτεϊνικής της στοιβάδας. Έτσι τα κύτταρα καταστρέφονται ή χάνουν την εκλεκτική ημιδιαπερατότητά τους προκαλώντας τελικά την καταστροφή τους (Barbosa-Cánovas et al., 1999; Hui et al., 2006).

Η τεχνολογία αυτή έχει χρησιμοποιηθεί εργαστηριακά για την επεξεργασία χυμών και γάλακτος όπου παρουσίασε πολλά πλεονεκτήματα έναντι της κλασσικής παστερίωσης με θέρμανση καθώς δεν παρατηρούνται σημαντικές αλλοιώσεις στο χρώμα, τη γεύση και τα θρεπτικά συστατικά των τροφίμων. Παρόλα αυτά η τεχνολογία αυτή δεν είναι εύκολο να εισαχθεί στη βιομηχανία λόγω του μεγάλου αρχικού κόστους του εξοπλισμού. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι ότι λόγω της εφαρμογής ηλεκτρικών παλμών στο τρόφιμο προκαλείται ωμική θέρμανση του τροφίμου οπότε απαιτείται ψυκτικός μηχανισμός για να διατηρηθεί σταθερή η θερμοκρασία του τροφίμου γεγονός που αυξάνει περαιτέρω το κόστος της τεχνολογίας αυτής (Jongen, 2002; Doona 2010) .

Πίνακας 3.2. Η επίπτωση της επεξεργασίας με παλμικά ηλεκτρικά πεδία σε μικροοργανισμούς που βρίσκονται σε χυμούς φρούτων (Foster et al., 2003).

Μέθοδος	Συνθήκες Επεξεργασίας	Δείγμα	Οργανισμο-Στόχος	Log10 Μείωση
Παλλόμενα Ηλεκτρικά Πεδία	270 J/pulse, 1.2 V/μm, 20 pulses, squarewave, <30 C	Χυμός Μήλου	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	4.2
	260 J/pulse, 1.2V/μm, 90 μs, 6 pulses exponential decay, 4-10 C	Χυμός Μήλου	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	4
	558 J/pulse, 2.5 V/μm, 5 pulses, <25C	Χυμός Μήλου		3-4
		Χυμός Μήλου		6
		Χυμός Μήλου		7
	28J/ml, 5.0 V/μm, 2.5 μs, 2 pulses 22-29.6 C	Χυμός Πορτοκαλιού	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	5
	-2.5V/μm, 2-20μs,+/- 150 pulses, exponential decay, <30 C		<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	
	0.675 V/μm, 5 pulses			
	<1 joule/ml Flow rate 20 gpm	Χυμός Πορτοκαλιού	<i>E.Coli</i> O15:H75	5-6
		Χυμός Πορτοκαλιού	Salmonela	7
Χυμός Grapefruit		<i>Typhimurium</i>	7	
Χυμός Καρότου		<i>Listeria monocytogenes</i>		

3.3.2 Η Τεχνολογία της Υπερυψηλής Πίεσης

Η τεχνολογία της υπερυψηλής πίεσης αναφέρεται στην εφαρμογή πίεσης που κυμαίνεται από 100 μέχρι περίπου 800 MPa σε υγρά ή στερεά τρόφιμα συσκευασμένα ή μη με στόχο την απενεργοποίηση αλλοιογόνων και παθογόνων μικροοργανισμών. Το τρόφιμο τοποθετείται σε ένα δοχείο πίεσης το οποίο περιέχει το ρευστό που λειτουργεί ως μέσο μεταφοράς της πίεσης. Αυτό είναι συνήθως νερό ή κάποιο άλλο αραιό υδατικό διάλυμα. Στη συνέχεια το ρευστό συμπιέζεται μέσω αντλίας ή κάποιου συμπιεστή με αποτέλεσμα την ομοιόμορφη κατανομή της υδροστατικής πίεσης σε όλο το χώρο του δοχείου και την επιφάνεια του τροφίμου. Από την στιγμή που επιτυγχάνεται η επιθυμητή πίεση οι χρόνοι παραμονής μπορεί να κυμαίνονται από παλμούς millisecond ως και χρόνους μεγαλύτερους των 20 λεπτών και οι θερμοκρασίες από 0 °C μέχρι και 90 °C. Γενικά, η παστερίωση με ΥΥΠ που συνδυάζεται με ταυτόχρονη θέρμανση στους 45-50 °C έχει παρατηρηθεί πως παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα στο τελικό προϊόν.

Έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί για την επίδραση της πίεσης στους μικροοργανισμούς και τα ένζυμα. Η ΥΥΠ ασκείται ισοστατικά και επηρεάζει τους μη ομοιοπολικούς δεσμούς (δεσμούς υδρογόνου, ιοντικούς και υδροφοβικούς). Οι μη ομοιοπολικοί δεσμοί όπως οι υδρόφοβοι είναι ασθενέστεροι των ομοιοπολικών και αν τους ασκηθεί πίεση δεν σπάνε αλλά αποσυντονίζονται και παραμορφώνονται. Τα μεγάλα μοριακού βάρους μόρια όπως πρωτεΐνες είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην πίεση καθώς η πίεση αλλάζει την τεταρτοταγή και πεμπτοταγή δομή τους εκθέτοντας τις υδροφοβικές τους περιοχές (Hoover et al., 1989; Hoover, 1993). Ως αποτέλεσμα αδρανοποιείται η δράση των ενζύμων και των μικροοργανισμών. Οι διεργασίες με πίεση ενώ παραμορφώνουν την τριτοταγή και τεταρτοταγή δομή των πρωτεϊνών αφήνουν σχεδόν ανεπηρέαστες τις κατώτερες δομές. Αντίθετα, οι θερμικές διεργασίες μπορούν να σπάσουν ακόμη και τους ομοιοπολικούς δεσμούς αλλάζοντας τελείως τη δομή των πρωτεϊνών (Zhang et al., 1995).

Θερμοδυναμικά η διαταραχή της δομής των πρωτεϊνών μπορεί να εξηγηθεί με την ακόλουθη εξίσωση Gibbs που ισχύει για κάθε χημική αντίδραση αν K είναι η σταθερά της χημικής αντίδρασης:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3.9)$$

Καθώς η εξάρτηση της πίεσης από την ελεύθερη ενέργεια Gibbs προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$(d\Delta G/dP)_T = \Delta V \quad (3.10)$$

όπου ΔV η διαφορά στον όγκο, προκύπτει ότι:

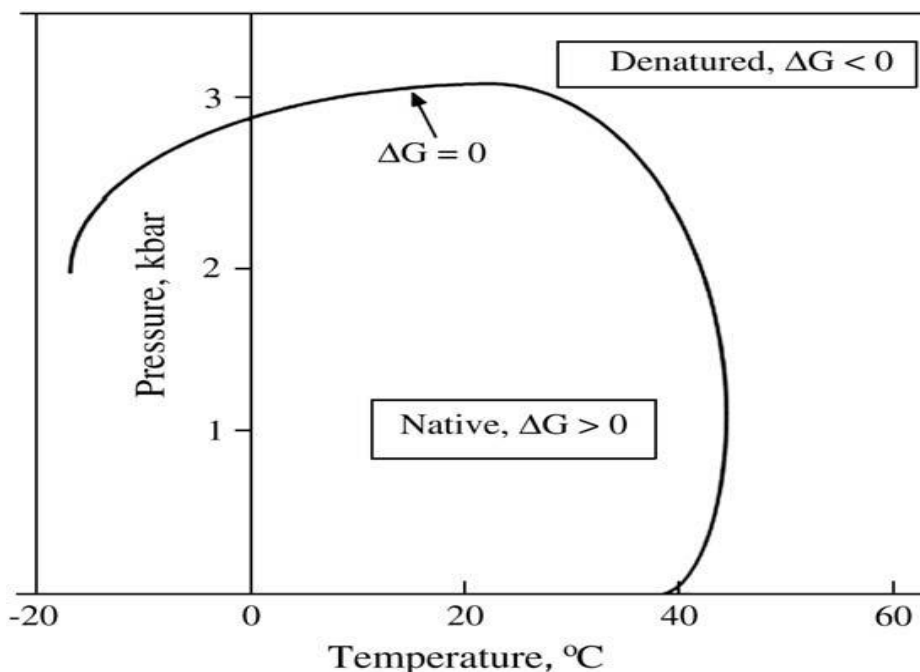
$$(d\Delta G/dP)_T = -\Delta V/RT \quad (3.11)$$

Η φυσική σημασία της εξίσωσης αυτής δηλώνει πως η πίεση τείνει να μεταφέρει την ισορροπία του συστήματος στην κατάσταση που χαρακτηρίζεται από τον μικρότερο δυνατό όγκο. Από τους δεσμούς που διαμορφώνουν τη δομή των πρωτεϊνών οι υδροφοβικοί δεσμοί είναι οι ασθενέστεροι και έχουν την μικρότερη τιμή ΔV κατά συνέπεια είναι και οι πιο ευαίσθητοι (Rivalain. et al., 2010). Ακολουθεί ο πίνακας 3.3 όπου συνοψίζεται η ευαισθησία των δεσμών στην εφαρμογή ΥΥΠ.

Πίνακας 3.3. Ευαισθησία των δεσμών στην πίεση (Federighi et al., 1995).

Είδος Δεσμού	Μεταβολή ΔV (ml/mol)	Επίδραση ΥΥΠ
Ομοιοπολικός	10	Σταθερότητα
Ιοντικός	-10	Αποσταθεροποίηση
Υδρογόνου	-1 ως +3	Ελαφρά αποσταθεροποίηση
Υδροφοβικός	-10 ως -20	Αποσταθεροποίηση

Η διαταραχή των μη πολικών δεσμών οδηγεί σε σημαντική καταστροφή των ενζύμων συμπεριλαμβανομένων και εκείνων που ευθύνονται για την αντιγραφή του DNA και των μεμβρανών των μικροοργανισμών προκαλώντας έτσι τον θάνατό τους. Αντίθετα, μικρότερου μοριακού βάρους ουσίες όπως βιταμίνες, χρωστικές, αρωματικές και γευστικές ουσίες διατηρούνται αναλλοίωτα.



Διάγραμμα 3.3 Γράφημα πίεσης - θερμοκρασίας για την μετουσίωση των πρωτεϊνών (Balny et al., 1997).

Έτσι το τελικό προϊόν που φτάνει στον καταναλωτή πλησιάζει το φρέσκο, πράγμα πολύ σημαντικό στην περίπτωση των χυμών που επιδιώκεται η μέγιστη δυνατή πρόσληψη ευεργετικών συστατικών (Yang et al., 2002; Bates 2001; Oreopoulou 2008).

Ιστορικά, οι δυνατότητες της ΥΥΠ για την παστερίωση των τροφίμων επισημάνθηκαν από τον Bert Hite (1899) στο πανεπιστήμιο West Virginia University της Αμερικής που παρατήρησε πως η αλλοιογόνοι μικροοργανισμοί στο γάλα και το κρέας μειώνονταν μετά από επεξεργασία σε ΥΥΠ και στη συνέχεια επέκτεινε την έρευνά του στα φρούτα και τα λαχανικά. Το 1914 ο Bridgman παρατήρησε πως κάτω από ορισμένες συνθήκες το ασπράδι του αυγού έπηξε συμπεραίνοντας πως η πίεση πέρα από το γεγονός ότι λειτουργούσε καταστροφικά στους μικροοργανισμούς μπορούσε να αλλάξει τη δομή των πρωτεϊνών. Παρόλα αυτά η τεχνολογία της ΥΥΠ για την παστερίωση τροφίμων δεν εισήλθε στη βιομηχανία παρά τις τελευταίες δεκαετίες καθώς αντιμετώπιζονταν προβλήματα και τεχνικές δυσκολίες στις μονάδες ΥΥΠ. Η πρόοδος στο τεχνολογικό σχεδιασμό των μονάδων το 1970 αναζωπύρωσε το ερευνητικό ενδιαφέρον για αυτή τη μέθοδο επεξεργασίας. Για εμπορικούς σκοπούς χρησιμοποιήθηκε αρχικά κυρίως από βιομηχανίες τροφίμων στην Ιαπωνία. Όπου παράχθηκαν μαρμελάδες και χυμοί φρούτων. Πλέον προϊόντα επεξεργασίας ΥΥΠ διατίθενται στην Αμερική αλλά και στην Ευρώπη τα

οποία όμως λόγω του κόστους παραγωγής τους είναι συνήθως πιο ακριβά από τα συμβατικά (Fellows, 2000; Richardson, 2001).

3.3.1.1 Εξοπλισμός και Λειτουργία Μονάδας Υπερυψηλής Πίεσης

Μια τυπική μονάδα υπερυψηλής πίεσης αποτελείται από τα δοχεία πίεσης, το σύστημα παραγωγής πίεσης, θερμοστοιχεία στο κάθε δοχείο για έλεγχο της θερμοκρασίας, και ένα κύκλωμα χειρισμού του συστήματος.

Τα περισσότερα δοχεία πίεσης είναι φτιαγμένα από μονόλιθους (ενιαίο κομμάτι υλικού) υψηλής αντοχής κράματα ατσάλιού ώστε να αντέχουν πιέσεις 400-600 MPa ενώ για μεγαλύτερες πιέσεις χρησιμοποιούνται ειδικά πολυστρωματικά προστρεσαρισμένα δοχεία. Τα δοχεία κλείνονται με πώματα φτιαγμένα από ατσάλι. Κατά τη λειτουργία αφού απομακρυνθεί ο αέρας, το μέσο μεταφοράς πίεσης είτε αντλείται προς τα δοχεία πίεσης μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή πίεση (έμμεση συμπίεση), είτε με τη βοήθεια πιστονιού για άμεση συμπίεση του δοχείου. Υπάρχει και μια τρίτη μέθοδος που αξιοποιεί την διαστολή του μέσου πίεσης με τη θερμοκρασία αλλά αυτή μπορεί να



Εικόνα 3.4. Εγκατάσταση Υπερυψηλής Πίεσης σε εργοστασιακή μονάδα

χρησιμοποιηθεί μόνο σε εφαρμογές που απαιτείται σύγχρονη εφαρμογή πίεσης και θερμοκρασίας (Farkas & Hoover, 2001) με τη βοήθεια ενός ενισχυτή πίεσης.

Σε αυτή τη μέθοδο επεξεργασίας εφαρμόζεται συνήθως σύστημα ασυνεχούς λειτουργίας. Στο δοχείο εισάγεται το τρόφιμο, κλείνει το πώμα, ασκείται η πίεση, στη συνέχεια αποσυμπιέζεται και εξέρχεται από το δοχείο. Η ΥΥΠ έχει εφαρμοστεί και σε παλμικά συστήματα όπου ο κάθε κύκλος συμπίεσης διαρκεί για πολύ μικρό χρονικό διάστημα (Farkas & Hoover 2000). Υπάρχουν δύο τρόποι επεξεργασίας των τροφίμων στις μονάδες ΥΥΠ. Είτε το τρόφιμο είναι συσκευασμένο, είτε συσκευάζεται στη συνέχεια

ασηπτικά. Στην πρώτη περίπτωση ασκείται μεγάλη πίεση στα τοιχώματα της συσκευασίας γι' αυτό ενδείκνυνται οι πλαστικές συσκευασίες και οι έρευνες συνεχίζονται για τη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού συσκευασιών για επεξεργασία με αυτή τη μέθοδο.

Ο έλεγχος της θερμοκρασίας μπορεί να επιτευχθεί με κάποιο θερμικό ή ψυκτικό μέσο που διέρχεται μέσα από μανδύα που περικλείει το δοχείο πίεσης. Σε περίπτωση που δεν επιθυμείται σταθερή θερμοκρασία αλλά μεταβολή της κατά τη διάρκεια επεξεργασίας τοποθετείται εναλλάκτης εσωτερικά του δοχείου (Jongen, 2002).

3.3.1.2. Αρχές λειτουργίας της ΥΥΠ

Οι συμβατικές θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας των τροφίμων συνήθως επηρεάζουν αρνητικά τις οργανοληπτικές, φυσικές και θρεπτικές ιδιότητες των προϊόντων λόγω της μη ομοιομορφίας στην εφαρμογή τους. Αντίθετα η μέθοδος την υπερυψηλής πίεσης το προϊόν συμπιέζεται ομοιόμορφα. Το έργο συμπίεσης κατά την διεργασία οδηγεί σε αντιστρεπτή αύξηση της θερμοκρασίας ΔT του συστήματος (εν προκειμένω στο τρόφιμο) συνεπώς για την παραγωγή υψηλής ποιότητας τροφίμων μας ενδιαφέρει η το δυνατόν γρηγορότερη αντιστρεπτή μεταβολή της διαφοράς θερμοκρασίας. Σε όλα τα συμπιεστά υλικά αν τους ασκηθεί πίεση παρατηρείται μεταβολή της θερμοκρασίας. Το μέγεθος αυτής της μεταβολής εξαρτάται από τη συμπιεστότητα και ειδική θερμότητα του υλικού καθώς και από το μέσο συμπίεσης, το σχεδιασμό του δοχείου πίεσης και το ρυθμό συμπίεσης. Μετά την αποσυμπίεση παρατηρείται πρακτικά άμεση επαναφορά του συστήματος στην αρχική του κατάσταση. Τα περισσότερα δοχεία που χρησιμοποιούνται στην έρευνα αλλά και στην παραγωγή έχουν μεγάλους ρυθμούς αποσυμπίεσης και δυνατότητα ταχείας ψύξης. Κατά τη διάρκεια του χρόνου επεξεργασίας (holding time) η μεταβολή της θερμοκρασίας μπορεί να επηρεαστεί από εξωτερικούς παράγοντες όπως η απώλεια θερμότητας μέσω των τοιχωμάτων του δοχείου (Patazca et al., 2007).

Πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει την μεταβολή στη θερμοκρασία του τροφίμου με την αύξηση της πίεσης. Γενικά έχει βρεθεί ότι για λιπαρά τρόφιμα η αύξηση στη θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από αυτή των τροφίμων που περιέχουν νερό. Συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί αύξηση 3 °C ανά 100 MPa στο νερό και 8 °C για τα λίπη (Rasanayagam et al., 2003). Για τα τρόφιμα καθώς έχουν πολύ σύνθετη χημική δομή είναι δύσκολη η

μοντελοποίηση τους για την πρόβλεψη της ομοιομορφίας στην αύξηση της θερμοκρασίας. Κατά τη διάρκεια της συμπίεσης η θερμοκρασία μεταβάλλεται αδιαβατικά. Η επί της 100 αδιαβατική αυτή μεταβολή της θερμοκρασίας εκφράζεται ως συνάρτηση της πίεσης από την ακόλουθη εξίσωση:

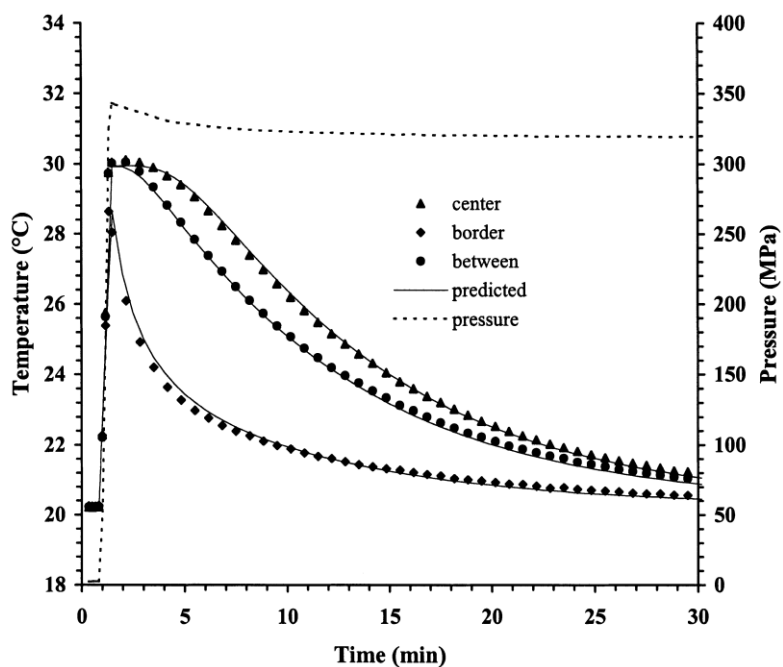
$$\Delta T = 100 \cdot (T_f - T_i) / (P - P_{atm}) \quad (3.12)$$

Όπου, T_f η θερμοκρασία του δείγματος κατά την εφαρμογή της πίεσης, T_i η αρχική θερμοκρασία του δείγματος και P η ασκούμενη πίεση. Σε πειράματα που έγιναν σε πραγματικά τρόφιμα διαπιστώθηκε πως για φυτικά έλαια και τρόφιμα με σύσταση μέχρι 34 % σε λιπαρά η αύξηση της αδιαβατικής θερμοκρασίας έφτασε μέχρι και τους 9.2 °C/ 100 MPa. Επίσης το μέγεθος της μεταβολής θερμοκρασίας διαπιστώθηκε πως μειώνεται με αύξηση της πίεσης. Για τρόφιμα με μεγάλη περιεκτικότητα σε νερό (90 %) παρατηρήθηκαν μεταβολές στη θερμοκρασία ως και 3.2 °C/100 MPa και δε παρουσιάστηκε αξιόλογη μεταβολή της αδιαβατικής θερμοκρασίας με αύξηση της πίεσης. Η παρουσία του νερού σε αυτά τα προϊόντα φάνηκε να παίζει καθοριστικό ρόλο στη θερμοδυναμική τους συμπεριφορά. Επίσης σε τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες (84 %) όπως το μέλι οι τιμές ΔT κυμαίνονταν στο ίδιο εύρος με αυτές λιπαρών ουσιών όπως το τυρί και παρουσίασαν μια μη γραμμική τάση μείωσης με αύξηση της πίεσης. Τέλος, προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη όπως το κρέας παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά με τρόφιμα που περιέχουν πολύ νερό. Παρόλα αυτά πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι η δομή των πρωτεϊνών αλλάζει με την άσκηση της πίεσης (Patazca et al., 2007). Η μεταβολή της αδιαβατικής θερμοκρασίας στο δείγμα λοιπόν αποδείχθηκε ότι επηρεάζεται από τη συμπιεστότητα του (α), την αρχική του θερμοκρασία (T), τον ειδικό όγκο (V) και την θερμοχωρητικότητά του (C_p). Ο ακόλουθος μαθηματικός τύπος έχει προταθεί για να περιγράψει την εξάρτηση αυτή (Zemansky, 1957 a,b).

$$\Delta T = (TV \alpha / C_p) dP \quad (3.13)$$

Σε ότι αφορά την ομοιομορφία της κατανομής της θερμοκρασίας στα δοχεία πίεσης έχουν γίνει πειράματα με χρήση θερμοευαίσθητων ενζύμων- δεικτών ή σπορίων (Denys et

al., 2000; Grauwet et al., 2001). Για δείγματα που τοποθετήθηκαν σε διάφορες θέσεις του δοχείου πίεσης φάνηκε πως υπάρχουν διαφορές στη θερμοκρασία κατά τον χρόνο επεξεργασίας. Ακολουθεί ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα με το προφίλ πίεσης θερμοκρασίας κατά την επεξεργασία σάλτσας από ντομάτα.



Διάγραμμα 3.4 Προφίλ πίεσης - θερμοκρασίας από δείγματα σάλτσας ντομάτας που είχαν τοποθετηθεί σε διαφορετικές θέσεις στο δοχείο πίεσης. Αρχική θερμοκρασία δείγματος 20,2°C, μέγιστη πίεση 342 MPa (Denys et al., 2000).

Η ομοιομορφία της επεξεργασίας με ΥΥΠ σε ότι αφορά την απενεργοποίηση ενζύμων και ανεπιθύμητων παθογόνων μικροοργανισμών και σπορίων πέρα από τους παράγοντες που αναλύθηκαν προηγουμένως εξαρτάται και από την ίδια την κινητική απενεργοποίησής τους. Συνήθως οι κινητικές απενεργοποίησης ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης:

$$(dA/dt)_{T,P} = -kA \quad (3.14)$$

Αντικαθιστώντας τη σταθερά αντίδρασης k με την σχέση εξάρτησής της από την πίεση και τη θερμοκρασία προκύπτει το προφίλ απενεργοποίησης των ενζύμων.

Αποδείχθηκε πως κατά τις επεξεργασίες όπου τα δείγματα έμειναν υπό πίεση για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα υπήρχε και μεγαλύτερη ομοιομορφία απενεργοποίησης των ενζύμων. Για παράδειγμα σε σχετική μελέτη που έγινε για δύο ένζυμα, της α-αμυλάσης που απομονώθηκε από τον *Bacillus subtilis* και της λιποξυγενάσης από σόγια, προσδιορίστηκαν οι συνθήκες (αρχική θερμοκρασία και πίεση) για τις οποίες σε σταθερό χρόνο (μετά από 1500 s) η δραστηριότητα των ενζύμων μειώθηκε στο 50 %. Ακολουθούν οι δύο πίνακες με τα αποτελέσματα (Denys et al., 2000).

Πίνακας 3.4. Συνθήκες επεξεργασίας που είχαν ως αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του ενζύμου BSAA στο 50% μετά από χρόνο 1500s (Denys et al., 2000).

Διεργασία	Αρχική Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (Μρα)	Χρόνος Διεργασίας (s)
BSAA1	25	568.8	1500.6
BSAA2	30	526.2	1500.1
BSAA3	35	485	1498.9
BSAA4	40	444	1500.6
BSAA5	45	402.3	1498.2
BSAA6	50	358.5	1499.7
BSAA7	55	311.5	1499.8
BSAA8	60	259.8	1499.8
BSAA9	65	259.8	1497.1
BSAA10	70	126.9	1499.2

Πίνακας 3.5. Συνθήκες επεξεργασίας που είχαν ως αποτέλεσμα την απενεργοποίηση του ενζύμου LOX στο 50% μετά από χρόνο 1500s (Denys et al., 2000).

Διεργασία	Αρχική Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (MPa)	Χρόνος Διεργασίας (s)
LOX1	5	518.4	1498.5
LOX2	10	528.8	1498.4
LOX3	15	539	1500
LOX4	20	549.2	1499
LOX5	25	557.9	1501
LOX6	30	561.7	1500
LOX7	35	553.3	1499
LOX8	40	521.3	1498.8
LOX9	45	455.3	1500
LOX10	50	354.9	1499
LOX11	55	227.2	1500
LOX12	60	76.3	1500

3.3.3. Επίδραση της Υπερψηλής πίεσης στα συστατικά των τροφίμων

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της παστερίωσης με ΥΥΠ έναντι της κλασσικής παστερίωσης με θέρμανση είναι ότι επιδρά καταστρεπτικά σε μεγάλου μοριακού βάρους μόρια όπως τα ένζυμα και οι πρωτεΐνες ενώ αφήνει ανεπηρέαστα μικρότερα μόρια.

Αναλυτικότερα σε ότι αφορά τους μικροοργανισμούς που βρίσκονται συνήθως στα προϊόντα φυτών έχει αποδειχθεί πως αν και η σταθερότητά τους στη πίεση εξαρτάται από το είδος του οργανισμού, πιέσεις μεταξύ 200 και 600 MPa σε θερμοκρασία δωματίου είναι συνήθως επαρκείς ώστε να μειωθεί σημαντικά ο πληθυσμός τους. Προκαριωτικά κύτταρα όπως ζύμες και μύκητες είναι τα πιο ευαίσθητα στην πίεση και απενεργοποιούνται σε πιέσεις μεταξύ 200 και 300 MPa. Τα αρνητικά Gram- βακτήρια απενεργοποιούνται συνήθως σε πιέσεις γύρω στα 300 MPa και είναι λιγότερο σταθερά στην πίεση από τα

θετικά Gram+ βακτήρια τα οποία απαιτούν πιέσεις μεγαλύτερες των 400 MPa για την καταστροφή τους.

Παρόλα αυτά υπάρχουν και εξαιρέσεις βακτηρίων που έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα ανθεκτικά στην πίεση. Ένα παράδειγμα ενός ιδιαίτερα ανθεκτικού στελέχους είναι το βακτήριο *E.coli* O157:H7 αλλά ακόμη και σε αυτήν την περίπτωση, με συνδυασμό της κατάλληλης πίεσης και ελαφριάς θέρμανσης μπορούμε να επιτύχουμε το επιθυμητό αποτέλεσμα στο τελικό προϊόν (Richardson, 2001). Σε συνθήκες 550 MPa για 5 λεπτά και θερμοκρασία 20 °C σε υπόστρωμα με pH 3.5 μπορεί να επιτευχθεί η βέλτιστη μείωση (6 log) στον πληθυσμό του βακτηριδίου. Για μεγαλύτερο pH=5.0 απαιτήθηκε θερμοκρασία 30 °C (Doona et al., 2010).

Η σταθερότητα των οργανισμών λοιπόν εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το περιβάλλον με αποτέλεσμα οι μικροοργανισμοί να παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή όταν βρίσκονται σε πραγματικά συστήματα τροφίμων παρά σε αντίστοιχες εργαστηριακές προσομοιώσεις (Styles et al., 1991; Metrick et al., 1989; Shigehisa et al., 1991). Η προστατευτική αυτή επίδραση του συστήματος του τροφίμου έχει αποδοθεί στην παρουσία σακχάρων και πρωτεϊνών. Συγκεκριμένα για τους χυμούς φρούτων λόγω του χαμηλού τους pH δεν έχουν μεγάλο μικροβιολογικό φορτίο. Παρόλα αυτά κάποια στελέχη της *E.coli*, η *Salmonella* και η *Shigella* είναι ανθεκτικά στη οξύτητα και γι' αυτό πρέπει να εξασφαλιστεί σωστή παστερίωση του χυμού. Η αντοχή ορισμένων στελεχών στην οξύτητα πιθανόν να οφείλεται σε διαφοροποίηση στη σύνθεση της μεμβράνης τους και στην ικανότητά τους να επιδιορθώνουν τη βλάβη που υφίστανται λόγω του όξινου περιβάλλοντος. Επίσης γενετικοί παράγοντες όπως η έκφραση ορισμένων γονιδίων που σχετίζονται με το στρες μπορεί να παίζουν ρόλο (Teo et al., 2001; Whitney et al., 2007).

Ένα άλλο είδος βακτηρίων που απαντάται συχνά σε χυμούς φρούτων είναι οι λακτοβάκυλοι. Σε σχετική μελέτη που έγινε για το βακτήριο *Leuconostoc mesenteroides* εφαρμόστηκε αρχικά παλμική πίεση και στη συνέχεια σταθερή πίεση. Η καμπύλη απενεργοποίησης του βακτηρίου ακολούθησε αρχικά απότομη πτώση ενώ κατά την σταθερή άσκηση πίεσης ακολούθησε κινητική πρώτης τάξης επιβεβαιώνοντας πως η επιλογή μεταξύ παλμικής και σταθερής άσκησης της πίεσης φέρνει διαφορετικά αποτελέσματα. Επίσης έγινε σύγκριση αποτελεσμάτων από δείγματα συμπυκνωμένου και απλού χυμού. Η αντίσταση των βακτηρίων στον συμπυκνωμένο χυμό με μεγαλύτερο

βαθμό ολικών στερεών (42 ° Brix) και μικρότερη ενεργότητα ήταν μεγαλύτερη από αυτή του φρέσκου χυμού (Basaka et al., 2002; Doona, et al., 2010).

Πίνακας 3.6. Επίδραση της υπερυψηλής πίεσης σε διάφορους μικροοργανισμούς (Palou et al., 1999).

Μικροοργανισμός	Συνθήκες διεργασίας		Δεκαδική μείωση	Μέσο
	MPa	Χρόνος (min)		
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	330	5	5	Χυμός μανταρινιού
<i>Aspergillus awamori</i>	330	5	5	Χυμός μανταρινιού
<i>Listeria innocua</i>	360	5	1	Κρέας
<i>Listeria monocytogenes</i>	350	10	4	Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού άλατος
<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	172	10	2.5	Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού άλατος
<i>Salmonella typhimurium</i>	345	10	1.8	Ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού άλατος
Ολικό μικροβιακό φορτίο	340	5	1.9	Ανανάς

Για τα σπόρια βακτηρίων τα οποία είναι πολύ ανθεκτικά στη πίεση πρέπει να ακολουθηθούν άλλες μέθοδοι καθώς σε θερμοκρασίες δωματίου ακόμα και πιέσεις που ξεπερνούν τα 1000 MPa μπορεί να μην είναι ικανές για την καταστροφή τους (Larson et al., 1918; Richardson, 2001). Σε έρευνες που είχαν γίνει πάνω σε σπόρια βακτηρίων παρατηρήθηκε πως μικρές πιέσεις κάτω των 200 MPa μπορούν να προκαλέσουν τη βλάστηση των σπορίων οπότε στη συνέχεια με επεξεργασία ΥΥΠ να εξοντωθούν. Αυτή η λύση παρόλα αυτά μειονεκτεί καθώς οι συνθήκες για τη βλάστηση των σπορίων διαφέρουν πολύ ακόμη και για το ίδιο είδος και η έλλειψη πληροφοριών για την κινητική της βλάστησης δεν προωθεί αυτήν την προσέγγιση (Heinz, 1997; Wuytack, 1999). Ως πιο αποτελεσματικός τρόπος έχει αποδειχθεί πως ο συνδυασμός πίεσης με θερμοκρασία μπορεί

να μειώσει στα επιθυμητά όρια τον πληθυσμό των βακτηρίων. Μάλιστα όσο μεγαλύτερη πίεση ασκείται τόσο μικρότερη μπορεί να είναι η θερμοκρασία επιτυγχάνεται λοιπόν καταστροφή των σπορίων σε μικρότερη θερμοκρασία από ότι με τις συμβατικές μεθόδους παστερίωσης με θέρμανση. Ένα παράδειγμα είναι για τα σπόρια των βακτηρίων *Clostridium sporogenes* και *Bacillus coagulans* για τα οποία επετεύχθει μείωση τριών λογαριθμικών κύκλων σε θερμοκρασία 60 °C και πίεσης 400 MPa (Roberts and Hoover, 1996; Mills et al., 1998).

Ότι αφορά τη επίδραση της τεχνολογίας της ΥΥΠ στα ένζυμα, όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα, η ευαισθησία τους στην πίεση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες με κυριότερους το είδος του ενζύμου (δομή), την πηγή του ενζύμου δηλαδή σε ποιο σημείο του φυτού βρίσκεται (πχ. εντός ή εκτός των φυτικών κυττάρων), από τη φύση του συστήματος του τροφίμου και τέλος από τις συνθήκες πίεσης. Τα πιο σημαντικά, αλλοιογόνα ένζυμα στους χυμούς είναι η πεκτινμεθυλεστεράση (PME), η περοξειδάση (POD) και η πολυφαινολική οξειδάση (PPO) οπότε είναι σκόπιμο να αναφερθούμε στην συμπεριφορά τους κατά την επεξεργασία με ΥΥΠ.

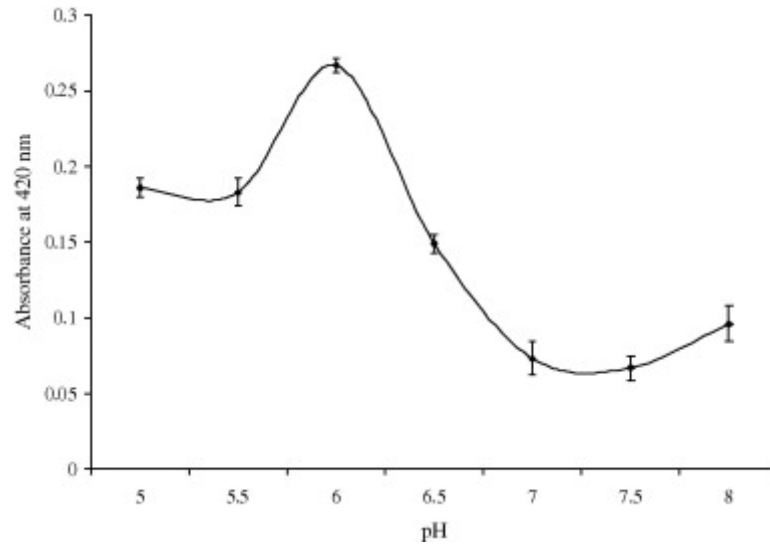
Η πηκτινομεθυλεστεράση είναι ένα ένζυμο που συνδέεται με την υφή των χυμών καθώς αν δεν απενεργοποιηθεί αποσταθεροποιεί την αιώρηση σωματιδίων που σχηματίζουν τα μυκύλλια πηκτίνης στο χυμό με αποτέλεσμα να διαχωρίζεται η πούλπα από τον καθαρό υγρό. Το φαινόμενο παρατηρείται κυρίως στους χυμούς εσπεριδοειδών. Για την μελέτη της επίδρασης της πίεσης στην δραστηριότητα του ενζύμου έχουν γίνει πολλές μελέτες. Η επεξεργασία σε θερμοκρασία δωματίου για πιέσεις κάτω των 500 MPa δεν φάνηκε να επηρεάζουν την ενεργότητα του ενζύμου ενώ η επεξεργασία σε λίγο μεγαλύτερες πιέσεις (600-700 MPa) και σχετικά ήπιες θερμοκρασίες 50-60 °C για χρόνους 1-3 λεπτά οδήγησε σε αποτελεσματική απενεργοποίησή του (Nienaber et al., 2001). Σε χαμηλά pH βοηθείται η απενεργοποίηση ενώ η αύξηση των ολικών στερεών φαίνεται πως μειώνει την αποτελεσματικότητα της υπερυψηλής πίεσης (Basak et al., 1996).

Η απενεργοποίηση της περοξειδάσης που συμβάλει στην οξειδωση διαφόρων ουσιών που βρίσκονται στα φρούτα και κυρίως αρωματικών ουσιών αλλοιώνοντας την γεύση, έχει γίνει επίσης αντικείμενο πολλών μελετών. Οι έρευνες έχουν δείξει ότι η περοξειδάση είναι αρκετά ανθεκτική στην πίεση. Σε πείραμα για παράδειγμα που έγινε σε φράουλες επετεύχθει μόνο 25 % απενεργοποίηση του ενζύμου (230 MPa, 15 min, 43 °C)

ενώ σε δείγμα χυμού από πορτοκάλι παρατηρήθηκε απενεργοποίηση 50% (400 MPa, 15 min, 32 °C) (Cano et al., 1997). Ενώ σε μεγαλύτερες πιέσεις και χρόνους έχουν επιτευχθεί και καλύτερα αποτελέσματα. Τέλος, η περοξειδάση φαίνεται να παρουσιάζει μεγαλύτερη ενεργότητα με αύξηση του pH (Doona et al., 2010).

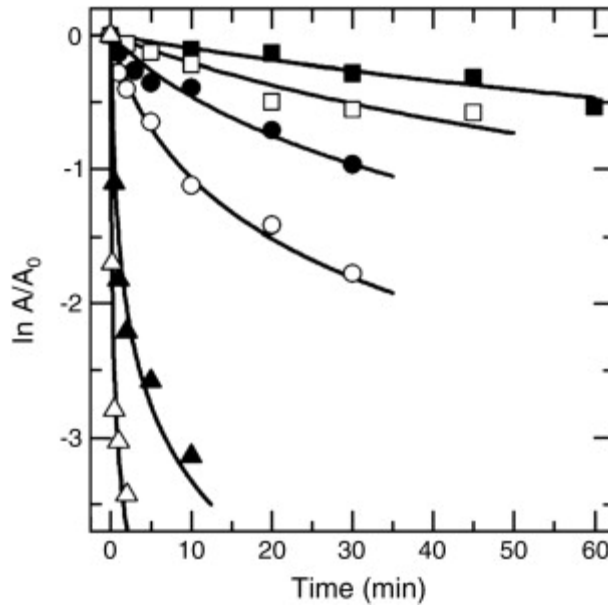
Η πολυφαινολική οξειδάση που βρίσκεται στους χυμούς φρούτων, είναι ένα ακόμη σημαντικό ένζυμο καθώς ευθύνεται για την απώλεια χρώματος, θρεπτικών συστατικών και την αλλοίωση της γεύσης. Η πολυφαινολική οξειδάση έχει αποδειχθεί αρκετά ανθεκτική στην πίεση. Σε πειράματα που έγιναν σε πολύ μπανάνας σε θερμοκρασία δωματίου, πίεση 689 MPa και χρόνο επεξεργασίας 10 λεπτά η απενεργοποίηση του ενζύμου ήταν μόνο 20 % (Palou et al., 1999). Σε άλλη έρευνα αποδείχθηκε πως η PPO στα κόκκινα βατόμουρα είναι πιο ανθεκτική από ότι στις φράουλες και φάνηκε πως η ενεργότητα του ενζύμου επιδρά στην σταθερότητα των ανθοκυανών. Η υψηλή ενεργότητα του ενζύμου μειώνει τη σταθερότητα των ανθοκυανών. Καθώς τα βατόμουρα διατηρούν υψηλή ενεργότητα πολυφαινολικής οξειδάσης μετά την επεξεργασία με ΥΥΠ οι απώλειες σε ανθοκυανίνες είναι μεγαλύτερες (Palazzo et al., 2004).

Η πολυφαινολική οξειδάση βρίσκεται και στο χυμό του ροδιού και η απενεργοποίησή της είναι απαραίτητη ώστε να διασφαλιστεί η σταθερότητα των ανθοκυανών και άλλων αντιοξειδωτικών. Η πολυφαινολική οξειδάση του ροδιού έχει μελετηθεί ως προς τη δραστηριότητά της ανάλογα με το pH και έχει βρεθεί πως έχει μέγιστη δραστηριότητα για pH ίσο με 6 (Jaiswal et al., 2010).



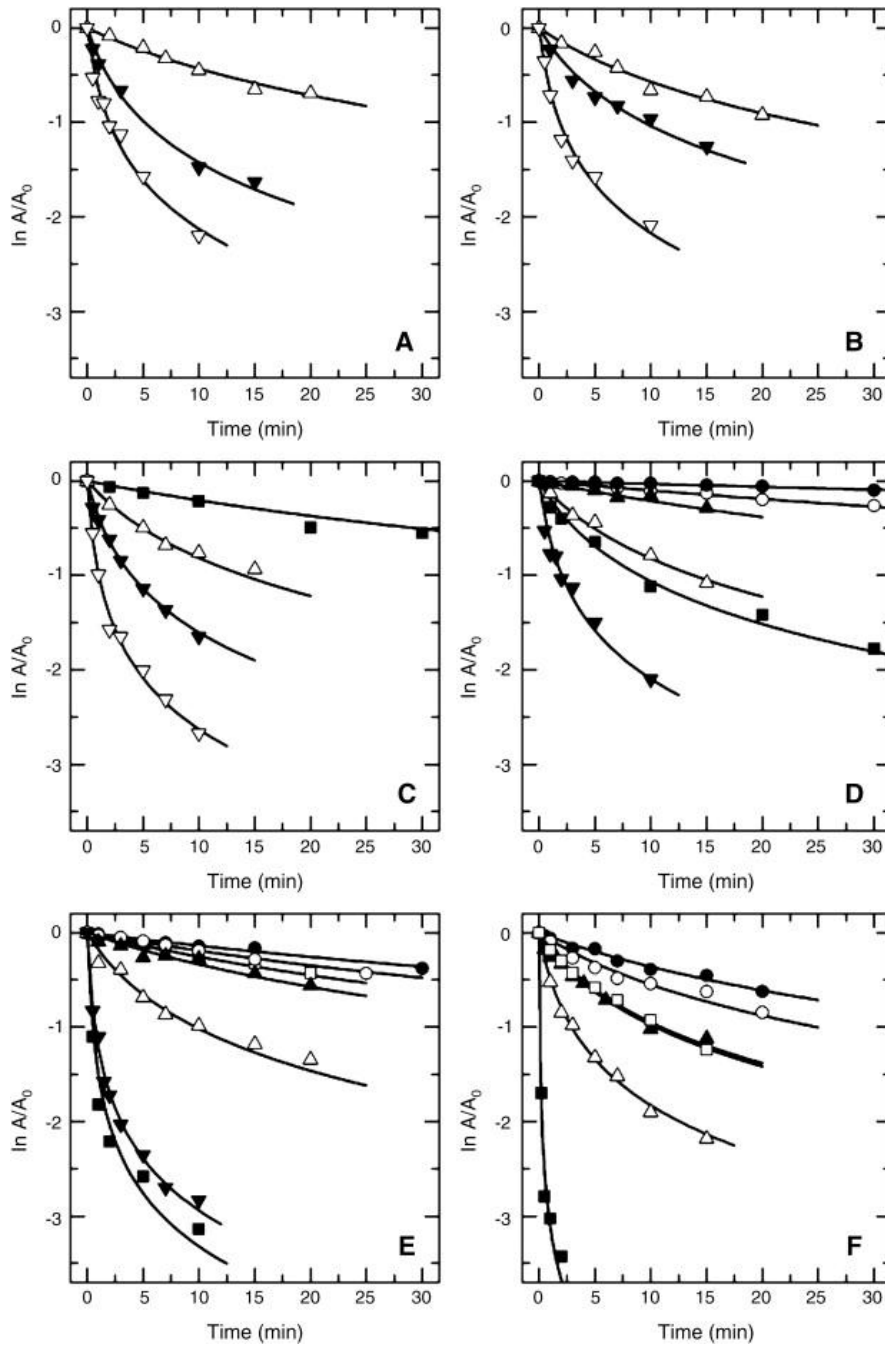
Διάγραμμα 3.5. Η επίδραση του pH στη δραστικότητα της πολυφαινολικής οξειδάσης (Jaiswal et al., 2010).

Επίσης η δράση της πολυφαινολικής οξειδάσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία και σε έρευνες που έχουν γίνει παρατηρήθηκε πως το ένζυμο είναι αρκετά ευαίσθητο στη θερμοκρασία καθώς παρατηρήθηκε πως με θέρμανση πάνω από τους 50 °C η απενεργοποίηση του ενζύμου έφτανε το 73 % (Chen et al., 1971). Η θερμική αντοχή της πολυφαινολικής οξυγάσης εξαρτάται και από το υπόστρωμα συνεπώς μπορεί να διαφέρει για κάθε ποικιλία ροδιού.



Διάγραμμα 3.6. Κινητική θερμικής απενεργοποίησης της πολυφαινολικής οξειδάσης σε δείγματα χυμού μήλου. 47 °C (■), 50 °C (□), 55 °C (●), 60 °C (○), 65 °C (▲) and 70 °C (Δ) (Buckow et al., 2009).

Στο διάγραμμα φαίνεται πως η απενεργοποίηση της PPO είναι πιο έντονη όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Επίσης φαίνεται πως η απενεργοποίηση του ενζύμου δεν ακολουθεί πάντα κινητική πρώτης τάξης, γεγονός που έχει αποδοθεί στην παρουσία ισομερών μορφών του ενζύμου με διαφορετική θερμική αντοχή (Yoruk & Marshall, 2003). Η αντοχή της πολυφαινολικής οξειδάσης στην πίεση διαφέρει σημαντικά ανάλογα με το υπόστρωμα. Έχουν γίνει πολλές μελέτες σε διάφορα φρούτα όπου για να επιτευχθεί ικανοποιητική απενεργοποίηση του ενζύμου, εφαρμόστηκαν πιέσεις από 600 μέχρι και 900 MPa. Αντίθετα σε ήπιες θερμοκρασίες (20-45 °C) και πιέσεις (200-500 MPa) για μικρό χρόνο επεξεργασίας (<10 min) έχει παρατηρηθεί αύξηση της ενεργότητας του ενζύμου μέχρι και κατά 65 % (Buckow et al., 2009). Η αύξηση αυτή μπορεί να οφείλεται στη μετουσίωση ορισμένων πρωτεϊνών, σε αλληλεπιδράσεις με άλλα συστατικά και στην απελευθέρωση ενζύμων που βρίσκονται στις κυτταρικές μεμβράνες.



Διάγραμμα 3.7. Κινητικές απενεργοποίησης της πολυφαινολικής οξειδάσης σε χυμό μήλου για διαφορετικές πιέσεις και θερμοκρασίες. 20 °C (A), 35 °C (B), 50 °C (C), 60 °C (D), 65 °C (E), 70 °C (F). The symbols denote the applied pressure as follows: 0.1 MPa (■), 100 MPa (□), 200 MPa (●), 300 MPa (○), 400 MPa (▲), 500 MPa (Δ), 600 MPa (▼) and 700 MPa (▽) (Buckow et al., 2009).

Έχει παρατηρηθεί πως και για την επεξεργασία με ΥΥΠ ο ρυθμός απενεργοποίησης του ενζύμου αυξάνει με την πίεση και τη θερμοκρασία ενώ σε χαμηλότερες πιέσεις το ένζυμο έχει μεγαλύτερη σταθερότητα.

Σχετικά με την επίδραση της πίεσης στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των χυμών από φρούτα έχουν γίνει πολλές μελέτες καθώς οι καταναλωτές επιθυμούν οι χυμοί να είναι σαν φρεσκοστυμένοι συνεπώς δίνουν μεγάλη σημασία στο χρώμα και τη γεύση. Στο χυμό ροδιού το χρώμα οφείλεται στην παρουσία ανθοκυανινών. Σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει επηρεάζονται από το pH καθώς σε δείγματα από φράουλες παρουσίασαν αστάθεια σε τιμές pH 5-7. Γενικά τα προϊόντα υπερυψηλής πίεσης παρουσίασαν καλύτερα αποτελέσματα χρώματος σε σχέση με αυτά της θερμικής παστερίωσης (Doona et al., 2010). Συγκεκριμένα σε πειράματα ΥΥΠ σε βατόμουρα ο ρυθμός μείωσης των ανθοκυανινών παρουσίασε αύξηση με αύξηση της πίεσης και η κινητική τους περιγράφεται ικανοποιητικά από κινητική πρώτης τάξης (Verbeyst et al., 2011). Επίσης σε έρευνα στο χυμό ροδιού σε θερμοκρασία δωματίου η πίεση συνέβαλε στην αύξηση της παραμέτρου a^* του χρώματος ενώ ο χρόνος επεξεργασίας δεν φάνηκε να το επηρεάζει σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 45 °C όμως η πίεση επιδρούσε αρνητικά στο χρώμα (Ferrari et al., 2010). Σε ότι αφορά τη γεύση και το άρωμα η ΥΥΠ έχει βρεθεί πως δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τις θερμικές επεξεργασίες. Σε δείγματα χυμού από πορτοκάλι που επεξεργάστηκαν με ΥΥΠ και μελετήθηκε η διατηρησιμότητά τους μεγαλύτερη απώλεια ως προς τα επιθυμητά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά παρουσίασαν τα πτητικά συστατικά. Σε πειράματα που έγιναν σε χυμό πορτοκαλιού περισσότερο επηρεάστηκαν η οκτανάλη, η κιτράλη, η (ethyl butanoate) και η λιμονίνη. Αυτό μπορεί να οφείλεται και σε αντιδράσεις οξειδωσης και υδρόλυσης (Baxter et al., 2005). Σε μελέτη για το άρωμα στο χυμό ροδιού η πίεση για μικρούς χρόνους και θερμοκρασίες δεν φάνηκε να επηρεάζει το άρωμα. Αντίθετα σε μεγαλύτερους χρόνους και θερμοκρασίες παρατηρήθηκαν κάποιες μεταβολές (Ferrari et al., 2010).

Οι χυμοί των φρούτων εμπεριέχουν πληθώρα θρεπτικών και ευεργετικών για την υγεία συστατικών που προστατεύουν από καρδιαγγειακές ασθένειες και ορισμένες μορφές καρκίνου. Αυτό οφείλεται στις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες.

Σημαντικό συστατικό των χυμών είναι η βιταμίνη C για την οποία από μελέτες που έγιναν στο χυμό πορτοκαλιού έχει βρεθεί πως σε επεξεργασίες 400 MPa για ένα λεπτό και

θερμοκρασία 40 °C και 600 MPa, 5 min και 60 °C παρουσιάστηκε απώλεια μόνο 10 %. Η υψηλή συγκέντρωση βιταμίνης στο τελικό προϊόν φαίνεται να οφείλεται στο γεγονός ότι απενεργοποιήθηκαν ένζυμα όπως η περοξειδάση που ευθύνονται για την οξειδωτική αλλοίωση της βιταμίνης C (Sánchez-Moreno C. 2003; Plaza et al., 2006).

Η επίδραση στη συγκέντρωση των ολικών φαινολικών συστατικών από έρευνα που έγινε στο χυμό ροδιού ήταν παρόμοια με αυτή των ανθοκυανινών καθώς η συγκέντρωσή τους σε επεξεργασία σε θερμοκρασία δωματίου έδειξε να εξαρτάται από το χρόνο επεξεργασίας και την πίεσης (μεγάλη πίεση, χρόνος-μικρότερη συγκέντρωση). Από την άλλη σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 45 °C και ενδιάμεσες πιέσεις (400 MPa) σημειώθηκε αύξηση των φαινολικών συστατικών ενώ σε ακόμη μεγαλύτερες πιέσεις η συγκέντρωσή τους ήταν συγκρίσιμη με αυτή του φρέσκου ανεπεξέργαστου χυμού. Όπως στην περίπτωση των ανθοκυανινών αυτή η αλλαγή συμπεριφοράς με την αύξηση θερμοκρασίας εξηγείται αν ληφθεί υπ' όψιν η μικρή εναπομείνασα ενεργότητα ενζύμων (Ferrari et al., 2010).

Πίνακας 3.7. Μέθοδοι επεξεργασίας και επίπτωσή τους σε μικροοργανισμούς που βρίσκονται σε χυμούς φρούτων (Foster et al., 2003).

Μέθοδος	Συνθήκες Επεξεργασίας	Δείγμα	Οργανισμο-Στόχος	Log10 Μείωση
Υψηλή Πίεση	303-507MPa (44,000-73,500 lb/in2 for 20 sec/min	Κατεψυγμένοι Χυμοί		Διάρκεια ζωής αυξήθηκε 30 ημέρες
	551MPa (80,000 lb/in2) for 30 sec	Φυσικοί Χυμοί	<i>E. Coli</i> O157:H7 Salmonela	5
	615MPa, 15 C, 21 min	Χυμός Μήλου	<i>E. Coli</i> O157:H7 (Coctail)	0.41
		Χυμός Πορτοκαλιού		2.16
		Χυμός Grapefruit		8.34
Χυμός Καρότου	6.40			

	615MPa, 15 C, 2 min	Χυμός Μήλου	Salmonela Serovars	3.92-8.62
		Χυμός Πορτοκαλιού	Salmonela Serovars	6.91-8.73
		Χυμός Grapefruit	Salmonela Serovars	8.09-8.66
		Χυμός Καρότου	Salmonela Serovars	5.06-7.81
UV	Wavelength 253.7 nm mercury lamps	Χυμός Μήλου, Πορτοκαλιού, Καρότου	<i>E.Coli</i> O15:H75 Salmonela <i>Listeria monocytogenes</i>	5.0
Ακτινοβόληση	1.8kGY	Χυμός Μήλου	<i>E.Coli</i> O15:H75	5.0

3.3.3. Εφαρμογή της τεχνολογίας ΥΥΠ στο ρόδι

Το ρόδι είναι ένα φρούτο με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά καθώς περιέχει πληθώρα θρεπτικών και ευεργετικών για την υγεία συστατικών. Παρότι οι πρόσφατες έρευνες το καθιστούν πλέον ένα λειτουργικό τρόφιμο, η ζήτηση του στην αγορά έχει αυξηθεί σημαντικά τελευταία ενώ παράλληλα όλο και περισσότερα προϊόντα εκμεταλλεύονται τις ιδιότητες του, η βιβλιογραφία σε σχέση με την επεξεργασία του ροδιού ως τρόφιμο είναι αρκετά περιορισμένη. Οι έρευνες μέχρι στιγμής επικεντρώνονται στις θεραπευτικές ιδιότητες των συστατικών του και στη διατηρησιμότητά του. Είναι λοιπόν σκόπιμο σε αυτό το σημείο να αναφέρουμε τα στοιχεία από σχετικές έρευνες που έχουν γίνει για την επεξεργασία του ροδιού με ΥΥΠ.

Η επίδραση της ΥΥΠ σε χυμό από ρόδι έχει μελετηθεί από τους (Ferrari et al., 2010) οι οποίοι χρησιμοποίησαν συνθήκες πίεσης από 400-600 MPa και θερμοκρασίας από 25-50 °C και χρόνους παραμονής 5 και 10 λεπτά. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση στο μικροβιακό φορτίο για το οποίο φάνηκε πως η τεχνολογία ΥΥΠ είναι πολύ αποδοτική

καθώς ενώ το αρχικό φορτίο ήταν υψηλό (10^4 cfu/mL) μετά την επεξεργασία με ΥΥΠ μειώθηκε σε λιγότερο από 1 cfu/mL για κάθε συνθήκη επεξεργασίας.

Ότι αφορά το χρώμα του χυμού φάνηκε να μην επηρεάζεται από την πίεση και τις χαμηλές θερμοκρασίες αλλά για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 45 °C παρατηρήθηκε υποβάθμιση της φωτεινότητας και της χρωματικής παραμέτρου a^* . Η παράμετρος αυτή είναι χαρακτηριστική των ανθοκυανινών που βρίσκονται στο χυμό ροδιού και έχει παρατηρηθεί πως για χαμηλές πιέσεις και ήπιες θερμοκρασίες το χρώμα των δειγμάτων παρουσιάζει βελτίωση που είναι ανεξάρτητη του χρόνου επεξεργασίας. Τα αποτελέσματα αυτά φαίνονται και με την εκτίμηση του δείκτη μεταβολής χρώματος ΔΕ. Σε υψηλότερες των 45 °C θερμοκρασίες το χρώμα υποβαθμίζεται σημαντικά καταδεικνύοντας τη θερμοκρασία ως τον καθοριστικό παράγοντα για τη διατήρηση του χρώματος. Από τη μελέτη του δείκτη αμαύρωσης τα αποτελέσματα έδειξαν πως όσο πιο έντονες είναι οι συνθήκες τόσο αυξάνεται η αμαύρωση του χυμού και μειώνεται η φωτεινότητά του.

Η επίδραση της ΥΥΠ στις ανθοκυανίνες και τις πολυφαινόλες. Οι ανθοκυανίνες μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης αλλά δεν επηρεάζονται από το χρόνο επεξεργασίας. Αντίθετα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρατηρείται εξάρτηση της συγκέντρωσής τους από το χρόνο παραμονής. Σε αυτό το πείραμα δεν παρατηρήθηκε αύξηση των ανθοκυανινών με την εφαρμογή πίεσης όπως έχει αναφερθεί σε άλλες μελέτες. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία μη απενεργοποιημένων ενζύμων και στην οξείδωση από το οξυγόνο. Όπως και οι ανθοκυανίνες, οι πολυφαινόλες παρουσίασαν αντίστοιχη συμπεριφορά.

Πίνακας 3.8. Συγκέντρωση πολυφαινολικών συστατικών σε (g/L γαλλικού οξέος) του χυμού ροδιού σε συνάρτηση με την πίεση τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής. (Ferrari et al., 2010)

Reference	<i>T</i> = 25 °C, <i>t</i> = 5 min	<i>T</i> = 45 °C, <i>t</i> = 5 min	<i>T</i> = 50 °C, <i>t</i> = 5 min
	Total polyphenol content(g/L of gallic acid)	Total polyphenol content(g/L of gallic acid)	Total polyphenol content(g/L of gallic acid)
	1,36	1,36	1,36
400 MPa	1,04	1,15	1,48
500 MPa	1,14	1,18	1,30
600 MPa	1,19	1,02	1,15
	<i>T</i> = 25 °C, <i>t</i> = 10 min	<i>T</i> = 45 °C, <i>t</i> = 10 min	<i>T</i> = 50 °C, <i>t</i> = 10 min
	1,36	1,36	1,36
400 MPa	1,27	0,95	1,92
500 MPa	0,89	1,13	1,38
600 MPa	0,79	1,08	1,32

Στην ίδια έρευνα μελετήθηκε και η επίδραση στο άρωμα του ροδιού και βρέθηκε πως οι κύριοι παράγοντες που το επηρεάζουν είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής. Η πίεση για μικρούς χρόνους παραμονής και θερμοκρασίες δεν φαίνεται να επηρεάζει το άρωμα. Αντίθετα, με αύξηση των δύο αυτών παραγόντων η πίεση μπορεί να υποβαθμίσει τα αρωματικά συστατικά του χυμού.

Μέχρι στιγμής δεν έχουν γίνει άλλες έρευνες πάνω στην επίδραση ΥΥΠ στα χαρακτηριστικά του ροδιού. Παρόλα αυτά υπάρχουν μελέτες για την εφαρμογή της ΥΥΠ σε άλλα φρούτα που έχουν κοινά χαρακτηριστικά με αυτά του ροδιού. Οι (Ferrari et al., 2011) μελέτησαν τη διατηρησιμότητα των πολυφαινολικών συστατικών και των ανθοκυανίνων σε πολτό από φράουλες σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας 500 MPa, 50°C, 10 min. Στα 500 MPa παρατηρήθηκε αύξηση των περιεχόμενων πολυφαινολικών συστατικών λογο καλύτερης απομόνωσής τους από το εσωτερικό των κυττάρων. Κατά την συντήρηση υπό ψύξη παρατηρήθηκαν μεγάλες απώλειες των φαινολικών συστατικών

ανάλογα με το χρόνο συντήρησης. Οι ανθοκυανίνες δείχνουν πως δεν επηρεάζονται από τη υπερψηφή πίεση αλλά κατά τη συντήρησή τους παρουσίασαν απώλειες.

Σε άλλη έρευνα μελετήθηκε η αντιοξειδωτική δράση, τα φαινολικά συστατικά οι συγκέντρωση ανθοκυανινών και το χρώμα σε πολτό από φράουλες και αγριοκέρασο για συνθήκες (400, 500, 600 MPa/15 min/10–30 °C) (Patras et al., 2009a). Άλλες έρευνες για την αντιοξειδωτική δράση έχουν γίνει σε λαχανικά σε συνθήκες (400 MPa, 600 MPa) (McInerney et al., 2007) ενώ έρευνες για τα αντιοξειδωτικά και το χρώμα των καρότων και της ντομάτας μετά από επεξεργασία σε ΥΥΠ έχουν γίνει από τους (Patras et al., 2009b) για συνθήκες (400–600 MPa/15 min/20 °C). Ακόμη την αντιοξειδωτική δράση σε χυμό πορτοκαλιού Navel έχουν μελετήσει οι (Polydera et al., 2005) σε συνθήκες (600 MPa, 40 °C, 4 min) Οι έρευνες αυτές κατέληξαν στο συμπέρασμα πως η μέθοδος επεξεργασίας με ΥΥΠ οδηγεί σε καλύτερη διατήρηση των αντιοξειδωτικών συστατικών των φρούτων και λαχανικών ενώ παράλληλα δεν υποβαθμίζει το χρώμα τους.

Πίνακας 3.9. Συγκεντρωτικά στοιχεία για την υπάρχουσα βιβλιογραφία πάνω στην υπερψηφή πίεση την επίδρασή της σε συστατικά που περιέχονται στο ρόδι.

Προϊόν	Συνθήκες	Ποιοτικοί δείκτες	Βιβλιογραφική Αναφορά
Χυμός Ροδιού	400-600 MPa 25-50 °C, 5,10 min	Μικροβιολογικό φορτίο, Μεταβολή χρώματος, ολικά φαινολικά, άρωμα	Ferrari et al., 2010
Πολτός Φράουλας	500 MPa, 50°C, 10 min	Πολυφαινόλες, Ανθοκυανίνες	Ferrari et al., 2011
Καρότα, Φασόλια, Μπρόκολο	400, 600 MPa, 2 min	Αντιοξειδωτική Δραση, Καροτενοειδή	McInerney et al., 2007
Πολτός Φράουλας και αγριοκέρασο	400, 500, 600 MPa/15 min/10–30 °C	Αντιοξειδωτική Δραση, Φαινολικά συστατικά, Ασκορβικό οξύ, Ανθοκυανίνες, Χρώμα	Patras et al., 2009a
Καρότα, Ντομάτες	400–600 MPa/15 min/20 °C	Αντιοξειδωτική Δραση, Χρώμα	Patras et al., 2009b
Χυμός Πορτοκαλιού	(600 MPa, 40 °C, 4 min)	Αντιοξειδωτική Δραση	Polydera et al., 2005

Βιβλιογραφία 3^{ου} Κεφαλαίου

- Ahmed, J., Shivhare, U. S., Sandhu, K. S. (2002). Thermal degradation kinetics of carotenoids and visual color of papaya puree. *Journal of Food Science*, 67(7), 2692–2695.
- Barbosa-Cánovas, G. V., Gongora-Nieto, M. M., Pothakamury, U. R., Swanson, B. G. (1999). Preservation of foods with pulsed electric fields. 1-9, 76-107, 108-155. Academic Press Ltd. London.
- Basak S., Ramaswamy H. S. (1996). Ultra high pressure treatment of orange juice: a kinetic study on inactivation of pectin methyl esterase, *Food Research International* 29(7), 601-607.
- Basaka S., Ramaswamy H. S. , Piette J. P. G.(2002) High pressure destruction kinetics of *Leuconostoc mesenteroides* and *Saccharomyces cerevisiae* in single strength and concentrated orange juice, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 3(3), 223-231.
- Bates R. P., Morris J. R., Philip Crandall G. (2001). Principles and practices of small- and medium-scale fruit juice processing, Food and Agriculture Organization of the United Nations, ISBN 9251046611, 9789251046616 (page 70).
- Baxter I. A., Easton K, Schneebeli K., Whitfield F. B.(2005). High pressure processing of Australian navel orange juices: Sensory analysis and volatile flavor profiling, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6(4), 372-387.
- Buckow R., Weiss U., Knorr D. (2009). Inactivation kinetics of apple polyphenol oxidase in different pressure–temperature domains, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 10(4), 441-448.
- Chen S.C., Collins J.L., McCarty I.E., Johnston M.R. (1971). Blanching of white potatoes by microwave energy followed by boiling water, *Journal of Food Science*, 36, 742–743.
- Denys S., Van Loey A.M., Hendrickx M., (2000). A modeling approach for evaluating process uniformity during batch high hydrostatic pressure processing: combination of a numerical heat transfer model and enzyme inactivation kinetics, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 1(1), 5-19.
- Doona C., Kustin K., Feeherry F. (2010). Case Studies in Novel Food Processing Technologies: Innovations in Processing, Packaging, and Predictive Modelling, Woodhead Publishing, ISBN1845695518, 9781845695514 (chapter 3).

- Farkas, D.F., Hoover, D.G. (2000). High Pressure Processing. In Kinetics of microbial inactivation for alternative food processing technologies. Journal of Food Science Supplement 65: 47-64.
- Federighi M., Vidon M., Mescle J.F., Pilet M.F. (1995). Traitements hautes pressions et denrées alimentaires: revue bibliographique. Microbiol Aliments Nutr 13, 115–25.
- Fellows P. (2000). Food Processing Technology, Principles and Practice Second edition, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC (chapter 8, 9, 18).
- Ferrari G., Maresca P., Ciccarone R. (2011). The effects of high hydrostatic pressure on the polyphenols and anthocyanins in red fruit products, Procedia, 11th International Congress on Engineering and Food.
- Ferrari G., P. Maresca, R. Ciccarone. (2010). The application of high hydrostatic pressure for the stabilization of functional foods: Pomegranate juice Original Research Article Journal of Food Engineering, 100(2), 245-253.
- Foster T., Vasavada P.C. (2003). Beverage quality and safety. CRC Press LLC, ISBN 0-58716-011-0 (chapters 5, 7).
- Garcia-Palazona A., Suthanthangjaia W., Kajdaa P., Zabetakis I.(2004) The effects of high hydrostatic pressure on β -glucosidase, peroxidase and polyphenoloxidase in red raspberry (*Rubus idaeus*) and strawberry (*Fragaria × ananassa*). Food Chemistry 88(1), 7-10.
- Garrote R. L., Silva E. R., Bertone R.A., Roa R. D. (2004). Predicting the end point of a blanching process. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie, 37, 309–315.
- Grauweta T., Van der Planckena I., Vervoorta L., Matserb A., Hendrickx M., Van Loey A. (2011). Temperature uniformity mapping in a high pressure high temperature reactor using a temperature sensitive indicator, Journal of Food Engineering 105(1), 36-47.
- Heinz V. (1997). Wirkung hoher hydrostatischer Dru"cke auf das Absterbe- und Kiemungsverhalten sporenbildender Bakterien am Beispiel von *Bacillus subtilis* ATCC 9372. Ph.D. Dissertation, Technische Universita"t, Berlin.
- Hoover, D.G.(1993). Pressure effects on biological systems. Food Technology. 47(6), 150–155.
- Hoover, D.G., Metrick, C., Papineau, A.M., Farkas, D.F. and D. Knorr. (1989). Biological Effects of High Hydrostatic Pressure on Food Microorganisms. Food Technology. 43(3), 99-107.

- Hui Y. H., Barta J.(2006). Handbook of fruits and fruit processing, Wiley-Blackwell Publishing, ISBN: 0813819814, (page 95).
- Jaiswal V, DerMarderosian A., Porter J. R. (2010) . Anthocyanins and polyphenol oxidase from dried arils of pomegranate (*Punica granatum L.*), Food Chemistry 118, 11–16.
- Joffe, F. M., Ball, C. O. (1962). Kinetics and energetics of thermal inactivation and the regeneration rate of a peroxidase system. Journal of Food Science, 27, 587– 592.
- Jongen W. (2002). Fruit and vegetable processing Improving quality, Woodhead Publishing Ltd and CRC Press LLC (chapter 10, 17).
- Labuza T. P. (1982) ‘Application of chemical kinetics to deterioration of foods’, J Chem Ed, 61 (4) 348.
- Labuza T. P., Riboh D. (1983) ‘Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient losses in foods’, Food Technol, 37 (10) 66.
- Larson W.P., Hartzell T.B., Diehl H.S. (1918). The effect of high pressure on bacteria. J. Infectious Dis. 22 271–9.
- Lopez P., Burgos J. (1995). Peroxidase stability and reactivation after heat treatment and manothermosonication. Journal of Food Science, 60, 451–455.
- Lund D. B. (1975) ‘Heat processing’, in Principles of Food Science, Part II: Physical Principles of Food Preservation, Karel M, Fennema O R and Lund D B, New York, Marcell Dekker.
- McInerney J. K., Seccafien C. A., Stewart C. M., Bird A. R. (2007) Effects of high pressure processing on antioxidant activity, and total carotenoid content and availability, in vegetables. Innovative Food Science and Emerging Technologies 8 543–548.
- Metrick C., Hoover D.G., Farkas D. F. (1989). Effects of high hydrostatic pressure on heat-resistant and heat-sensitive strains of Salmonella. J. Food Sci. 54(6), 1547–64.
- Mills G., Earnshaw R., Patterson M.F. (1998). Effects of high hydrostatic pressure on *Clostridium sporogenes* spores. Lett. Appl. Microbiol. 26, 227–30.
- Nienaber U, Shellhammer T. H. (2001). High-Pressure Processing of Orange Juice: Kinetics of Pectinmethylesterase Inactivation, Journal of Food Science 66(2) 328–331.
- Palou E., López-Malo A., Barbosa-Cánovas G. V., Welti-Chanes J., Swanson G. B. (1999). Polyphenoloxidase Activity and Color of Blanched and High Hydrostatic Pressure Treated Banana Puree, Journal of Food Science, 64(1), 42–45.

- Palou, E., Lopez-Malo, A., Barbosa-Canovas, G. V., Swanson, B. G. (1999). High pressure treatment in food preservation. In: M. S. Rahman (ed.) Handbook of Food Preservation. Marcel Dekker, New York, pp. 533–576.
- Park, K. H., Fricker, A. (1977). Thermische Inaktivierung und Lagerungsverhalten technologisch wichtiger Enzyme: I. Peroxidase aus Meerrettich und Spinat. Zeitschrift für Ernährungswissenschaft, 16, 81–91.
- Patazca E., Koutchma T., Balasubramaniam V. M. (2007). Quasi-adiabatic temperature increase during high pressure processing of selected foods, Journal of Food Engineering, Volume 80, Issue 1, 199-205.
- Patras A., Brunton N. P., Da Pieve S., Butler F. (2009 b). Impact of high pressure processing on total antioxidant activity, phenolic, ascorbic acid, anthocyanin content and colour of strawberry and blackberry purées, Innovative Food Science & Emerging Technologies 10(3), 308-313
- Patras A., Brunton N. P., Da Pieve S., Butler F. (2009a). Impact of high pressure processing on total antioxidant activity, phenolic, ascorbic acid, anthocyanin content and colour of strawberry and blackberry purées, Innovative Food Science & Emerging Technologies 10(3), 308-313
- Plaza L., Sánchez-Moreno C., Elez-Martínez P., Begoña de Ancos, Martín-Belloso O., Cano M. P. (2006). Effect of refrigerated storage on vitamin C and antioxidant activity of orange juice processed by high-pressure or pulsed electric fields with regard to low pasteurization, Eur Food Res Technol 223, 487-493.
- Polydera A.C., Stoforos N.G. Taoukis P.S. (2005). Effect of high hydrostatic pressure treatment on post processing antioxidant activity of fresh Navel orange juice, Food Chemistry 91, 495–503
- Rasanayagam V., Balasubramaniam, V. M., Ting, E., Sizer, C. E., Anderson, C., & Bush, C. (2003). Compression heating of selected fatty food substances during high pressure processing. Journal of Food Science, 68(1), 254–259.
- Resende, R., Francis, F. J., Stumbo, C. R. (1969). Thermal destruction and regeneration of enzymes in green bean and spinach puree. Food Technology, 23, 63–66.
- Richardson P. S. (2001). Thermal technologies in food processing, CRC Press, ISBN185573558X, 9781855735583 (Chapters 3, 9, 10, 11 13).

- Rivalain N., Roquain J., Demazeau G. (2010). Development of high hydrostatic pressure in biosciences: Pressure effect on biological structures and potential applications in Biotechnologies, *Biotechnology Advances*, 28(6), 659-672.
- Roberts C.M., Hoover D.G. (1996). Sensitivity of *Bacillus coagulans* spores to combinations of high hydrostatic pressure, heat, acidity and nisin. *J. Appl. Bacteriol.* 81 363–8.
- Rodrigo D., Van Loey A., Hendrickx M. (2007). Combined thermal and high pressure colour degradation of tomato puree and strawberry juice, *Journal of Food Engineering* 79(2), 553-560.
- Sánchez-Moreno C, Plaza L, De Ancos B, Cano MP. (2003). Vitamin C, provitamin A carotenoids, and other carotenoids in high-pressurized orange juice during refrigerated storage. *J Agric Food Chem.* 51(3):647-53.
- Schweiggert U., Schieber A., Carle R., Inactivation of peroxidase, polyphenoloxidase, and lipoxygenase in paprika and chili powder after immediate thermal treatment of the plant material, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6(4), 403-411.
- Severini C., Baiano A., De Pilli T., Romaniello R., Derossi A.(2003). Prevention of enzymatic browning in sliced potatoes by blanching in boiling saline solutions. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 36, 657–665.
- Shigehisa T., Ohmori T., Saito A., Taji S., Hayashi R. (1991) Effects of high hydrostatic pressure on characteristics of pork slurries and inactivation of microorganisms associated with meat and meat products. *Int. J. Food Microbiol.* 12, 207–16.
- Styles M.F., Hoover D.G., Farkas D.F. (1991). Response of *Listeria monocytogenes* and *Vibrio parahaemolyticus* to high hydrostatic pressure. *J. Food Sci.* 56(5), 1404–7.
- Sun D-W., *Thermal food processing- New technologies and quality issues*, CRC Press Taylor & Francis Group 2006, ISBN 1574446282, 9781574446289 (chapter 13).
- Tempest P. (1996) *Electroheat Technologies for Food Processing*, Bulletin of APV processed food sector, Crawley, W. Sussex, England.
- Teo A.Y., Ravishankar S., Sizer C.E.(2001). Effect of low-temperature, high-pressure treatment on the survival of *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella* in unpasteurized fruit juices, *J Food Prot.*, 64(8)1122-7.

- Verbeyst L., Van Crombruggen K, Van der Plancken I, Hendrickx M, Van Loey A. (2010). Anthocyanin degradation kinetics during thermal and high pressure treatments of raspberries, *Journal of Food Engineering*, 105(3), 513-521.
- Verbeyst L., Van Crombruggen K., Van der Plancken I., Hendrickx M., Van Loey A. (2011). Anthocyanin degradation kinetics during thermal and high pressure treatments of raspberries, *Journal of Food Engineering* 105 513–521.
- Whitney B. M., Williams R. C., Eifert J., Marcy J.(2007) High-pressure resistance variation of *Escherichia coli* O157:H7 strains and Salmonella serovars in tryptic soy broth, distilled water, and fruit juice., *J Food Prot.*70(9):2078-83.
- Winter, E. (1971). Hitzebeständigkeit der Peroxydase. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, 145, 3–6.
- Wuytack EY. (1999). Pressure-induced germination and inactivation of *Bacillus subtilis* spores. Ph.D. Dissertation. Katholieke Universiteit Leuven.
- Yang X. H., Tang J. (2002) *Advances in bioprocessing engineering*, World Scientific, ISBN 9810246978, 9789810246976 (page 46).
- Yang Z., Han Y., Gu Z, Fan G, Chen Z.. (2008) Thermal degradation kinetics of aqueous anthocyanins and visual color of purple corn (*Zea mays* L.) cob, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 9(3), 341-347 .
- Yoruk R., Marshall M. R., (2003). Physicochemical properties and function of plant polyphenol oxidase: A review, *Journal of Food Biochemistry* 27 (5), 361–422
- Zemansky, M. W. (1957 a). Applications of thermodynamics to pure substances. In *Heat and thermodynamics*. 4th ed., New York: McGraw-Hill Book Company, 243–279.
- Zemansky, M. W. (1957 b). *Heat and thermodynamics*. McGraw-Hill Book Company, New York, 248-253.
- Zhang J., Peng X., Jonas A., Jonas J. NMR study of the cold, heat and pressure unfolding of RNA. *Biochemistry* 34, 8631–41.
- Ωραιοπούλου Β. (2008). Μηχανική Διεργασιών Τροφίμων, Σχεδιασμός Βιομηχανιών Τροφίμων- Επεξεργασία και Συντήριση Τροφίμων, Αθήνα ΕΜΠ.

Μέρος Β'

Πειραματικό Μέρος



© www.123rf.com

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Υλικά και Πειραματική Μέθοδος

4.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση δύο μεθόδων παστερίωσης στις ιδιότητες φρέσκου χυμού από ρόδι. Συγκεκριμένα, δείγματα χυμού παστεριώθηκαν με θέρμανση σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασίες 80 και 90 °C και διαφορετικούς χρόνους παραμονής. Επιπλέον, έγινε μελέτη της επίδρασης της υπερυψηλής πίεσης (ΥΥΠ) σε δείγματα χυμού για συνδυασμό πιέσεων από 100 έως 800 MPa και θερμοκρασιών από 25 έως 45 °C) για διαφορετικούς χρόνους παραμονής. Οι ποιοτικοί δείκτες που εξετάστηκαν πριν και μετά από κάθε συνθήκη επεξεργασίας ήταν η συνολική αντιοξειδωτική δράση του χυμού, η περιεκτικότητά του σε L-ασκορβικό οξύ και το χρώμα του.

4.2.Υλικά και Εξοπλισμός

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν υλικά και εξοπλισμός του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Ε.Μ.Π. και του Εθνικού Ιδρύματος Αγροτικών Ερευνών (ΕΘΙΑΓΕ).

4.2.1. Χυμός Ροδιού και Υλικά.

Τα ρόδια που χρησιμοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο πείραμα ήταν ποικιλίας *Wonderful* από την περιοχή της Ερμιόνης. Η εκχύμωσή τους έγινε στην εταιρία ΓΕΩΔΗ Α.Ε. με χρήση πρέσας εκχύμωσης. Μετά την παραλαβή ο χυμός αποθηκεύτηκε υπό κατάψυξη (-40 °C) καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Όλα τα δείγματα χυμού πριν τη επεξεργασία με θέρμανση συσκευάζονταν σε περιέκτες πολυστρωματικού υλικού, (PE, αλουμίνιο, PP) και σφραγίζονταν με θερμοκόλληση. Τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με

ΥΥΠ συσκευάστηκαν σε περιέκτες δύο στρωμάτων (πολυπροπυλένιο, πολυαιθυλένιο) με δεύτερη συσκευασία εξωτερικά για μεγαλύτερη ασφάλεια. Τα υλικά συσκευασίας προήλθαν από την εταιρία ΛΙΡΑΣ Α.Ε. Τα δείγματα συσκευάστηκαν αεροστεγώς με τη βοήθεια μηχανήματος MAP.

4.2.2. Διαλύτες και Αντιδραστήρια.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις ήταν μεθανόλη (analytical grade) Fisher Scientific, UK Limited (Loughboroug, Leicestershire, UK) και νερό (HPLC grade) Fisher Scientific, UK Limited (Loughboroug, Leicestershire, UK). Επίσης χρησιμοποιήθηκε μεταφοσφορικό οξύ, Laboratory reagent grade, Fisher Scientific, UK Limited (Loughboroug, Leicestershire, UK) και DPPH (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) Sigma-Aldrich, GmbH, (Steinheim, Germany). Για τα πρότυπα διαλύματα L- ασκορβικού οξέος χρησιμοποιήθηκε L-ascorbic acid (Merck, Darmstadt, Germany)

4.2.3 Υδατόλουτρο

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την παστερίωση με θέρμανση ήταν υδατόλουτρο τύπου WB/OB 7-45, MEMMERT (GmbH & Co. KG, Schwabach, Germany). Τα δείγματα παρέμειναν στο υδατόλουτρο για διαφορετικούς χρόνους επεξεργασίας. Το πρώτο δείγμα παρέμεινε στο υδατόλουτρο για ένα λεπτό αφότου διαπιστώθηκε με θερμοστοιχείο ότι ο χυμός είχε πιάσει τη επιθυμητή θερμοκρασία.

4.2.4 Μονάδα Υπερυψηλής Πίεσης.

Για την παστερίωση με ΥΥΠ χρησιμοποιήθηκε η μονάδα υπερυψηλής πίεσης Food Pressure Unit 1.01, Resato International BV (Roden Holland) που αποτελεί συνιδιοκτησία του Ε.Μ.Π και του Εθνικού Ιδρύματος Αγροτικών Ερευνών (ΕΘΙΑΓΕ). Ο συγκεκριμένος εξοπλισμός περιλαμβάνει μια μονάδα ΥΥΠ, η οποία συνδέεται με δύο τύπους θαλάμων υπερυψηλών πιέσεων που λειτουργούν ανεξάρτητα μεταξύ τους. Ο πρώτος περιλαμβάνει μια συστοιχία 6 κυλινδρικών μικροθαλάμων υπερυψηλής πίεσης όγκου 42 mL ο καθένας,

με τη δυνατότητα ανεξάρτητου χειρισμού. Ο δεύτερος τύπος περιλαμβάνει ένα θάλαμο υπερυψηλής πίεσης όγκου 1,5L, ο οποίος χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεγαλύτερων ποσοτήτων προϊόντων επεξεργασμένων με την τεχνολογία της ΥΥΠ. Για τη δημιουργία των υπερυψηλών πιέσεων χρησιμοποιείται ενισχυτής πίεσης (pressure intensifier). Μια σχετικά χαμηλή πίεση λαδιού χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει την επιθυμητή υψηλή πίεση εξόδου. Αυτό επιτυγχάνεται με τη σύνδεση ενός μικρού εμβόλου με ένα έμβολο λαδιού μεγαλύτερης επιφάνειας. Η πίεση του υγρού μεταφοράς της πίεσης που δρα στη μικρή επιφάνεια αντισταθμίζει την πίεση του λαδιού που δρα στην μεγάλη επιφάνεια. Η πίεση του υγρού μεταφοράς της πίεσης είναι μεγαλύτερη από την πίεση του λαδιού λόγω της αναλογίας των επιφανειών των εμβόλων του λαδιού και του υγρού. Η ρύθμιση έτσι της πίεσης εξόδου του ενισχυτή πίεσης μπορεί να γίνει ρυθμίζοντας τη πίεση εισόδου του λαδιού. Ο ενισχυτής πίεσης της συγκεκριμένης μονάδας είναι διπλής δράσης και λειτουργεί με τη βοήθεια μιας υδραυλικής αντλίας η οποία διοχετεύει το απαιτούμενο λάδι στον ενισχυτή ισοσταθμίζοντας την πίεση. Μια μικρότερη αντλία χρησιμοποιείται για τη κυκλοφορία του λαδιού μέσω ενός συστήματος ψύξης (για τον έλεγχο θερμοκρασίας του) και ενός φίλτρου λαδιού χαμηλής πίεσης. Ο ενισχυτής πίεσης διαθέτει βαλβίδες ελέγχου εισόδου και εξόδου λειτουργώντας έτσι ως παλινδρομική αντλία. Όταν το υδραυλικό έμβολο του ενισχυτή φτάσει στο τέλος, ενεργοποιεί έναν ηλεκτρονικό διακόπτη και η ροή του λαδιού αντιστρέφεται, καθώς πλέον το έμβολο κινείται στην αντίθετη κατεύθυνση. Νερό ή κάποιο άλλο υγρό χαμηλής πίεσης εισέρχεται στον ενισχυτή. Η πίεση του υγρού αυξάνεται σύμφωνα με την παραπάνω αρχή και μεταβιβάζεται προς τους θαλάμους υπερυψηλής πίεσης μέσω της ροής του υγρού σε σωλήνες από ανοξείδωτο χάλυβα.



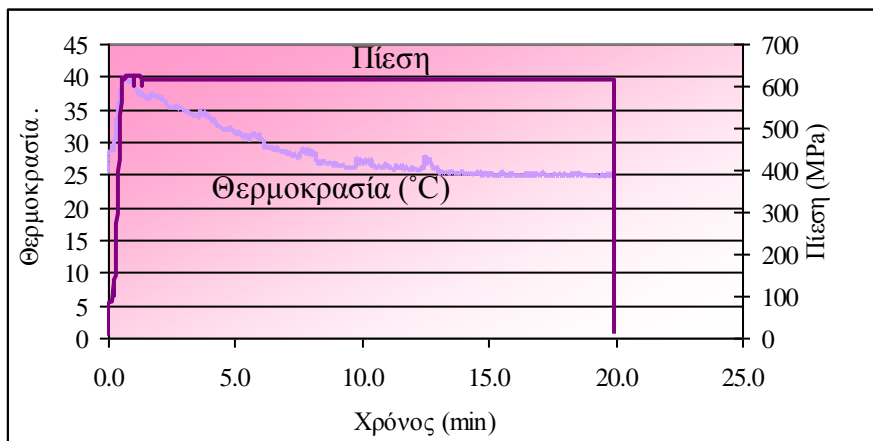
Εικόνα 4. 2 Δοχεία πίεσης της μονάδας ΥΥΠ



Εικόνα 4. 2 Μονάδα υπερυψηλής υδροστατικής πίεσης.

Πνευματικές χειροκίνητες βαλβίδες ρυθμίζουν την εισαγωγή ή όχι του υγρού σε καθένα από τους θαλάμους. Για λόγους ασφάλειας το σύστημα περιλαμβάνει ειδικούς δακτυλίους, οι οποίοι διαρρηγνύονται σε περίπτωση προβλήματος, για την εκτόνωση της πίεσης. Στα γενικά τεχνικά χαρακτηριστικά της μονάδας ΥΥΠ αναφέρεται η μέγιστη λειτουργία, που είναι 1000 MPa και το εύρος θερμοκρασίας της διεργασίας που είναι από -40 ως 100 °C. Το μέσο μεταφοράς πίεσης του συστήματος είναι πολυγλυκόλη ISO viscosity class VG 15 (Resato International BV, Roden Holland). Για την προστασία του μηχανήματος και αποφυγή μόλυνσης των τροφίμων, τα τρόφιμα συσκευάζονται κατάλληλα. Η πίεση του συστήματος καθώς και η πίεση στο εσωτερικό του μεγάλου θαλάμου ελέγχονται και καταγράφονται μέσω δύο μετατροπέων σήματος (transducers) ενώ εμφανίζονται κατά τη διάρκεια λειτουργίας του συστήματος σε PLC οθόνη της μονάδας ΥΥΠ καθώς και σε ηλεκτρονικό υπολογιστή συνδεδεμένο με τη μονάδα μέσω κατάλληλου λογισμικού. Η καταγραφή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό κάθε θαλάμου πίεσης γίνεται μέσω θερμοστοιχείων και παρακολουθείται από τον υπολογιστή. Η ρύθμιση της πίεσης λειτουργίας γίνεται μέσω πλήκτρων του PLC με βήμα αύξησης και μείωσης τα 25 MPa. Για την επίτευξη ταχύτερης ανόδου της πίεσης υπάρχει δυνατότητα άμεσης συμπίεσης στο 250, 500 και 750 MPa. Ο χρόνος επίτευξης της επιθυμητής πίεσης εξαρτάται από το μέγεθος και την ταχύτητα μεταβολής της πίεσης. Ο ρυθμός αύξησης της πίεσης είναι περίπου 100 MPa/7s ενώ ο χρόνος εκτόνωσης είναι μικρότερος των 3s. Ακολουθεί ένα

τυπικό διάγραμμα των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας κατά την εφαρμογή υπερυψηλής πίεσης στους θαλάμους ΥΥΠ.



Διάγραμμα 4.1. Τυπικό διάγραμμα των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν κατά τη διάρκεια επεξεργασίας ΥΥΠ σε θάλαμο πίεσης για θερμοκρασία 25 °C, πίεση 600 MPa και χρόνο επεξεργασίας 20min.

Όπως φαίνεται και στο παραπάνω διάγραμμα χρειάζεται κάποιος χρόνος μέχρι να αυξηθεί η πίεση σε κάθε θάλαμο. Στο συγκεκριμένο πείραμα ο χρόνος μέχρι να σταθεροποιηθεί η πίεση στα 600 MPa ήταν τα 36 sec. Το πρώτο δείγμα βγήκε από τον πρώτο θάλαμο πίεσης 30 sec αφού επιτεύχθηκαν οι επιθυμητές ισοβαρείς συνθήκες πίεσης. Άρα ο συνολικός χρόνος παραμονής του πρώτου δείγματος για κάθε ισοβαρή συνθήκη υπολογίστηκε λαμβάνοντας υπόψη τον απαιτούμενο χρόνο επίτευξης της εκάστοτε πίεσης και τα 30 sec. Στη συνέχεια τα υπόλοιπα δείγματα επεξεργάζονταν για διάφορους χρόνους παραμονής.

4.2.5 Φασματοφωτόμετρο

Οι μετρήσεις της συνολικής αντιοξειδωτικής δράσης πραγματοποιήθηκαν σε ψηφιακό φασματοφωτόμετρο πολλαπλών θέσεων Unicam Helios a (Spectronic Unicam EMEA, Cambridge, UK). Το φασματοφωτόμετρο είναι συνδεδεμένο με υδατόλουτρο (Circulating bath 61010A,



Εικόνα 4.3 Φωτογραφία του φασμαφωτόμετρου που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις απορρόφησης.

Polyscience, Preston Industries, Inc., Niles, IL, USA) δίνοντας τη δυνατότητα θερμοστάτησης, όταν αυτή είναι απαραίτητη.

4.2.6 Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης

Για τη μέτρηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε L-ασκορβικό οξύ χρησιμοποιήθηκε εξοπλισμός υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης HPLC (HP 1100 Series, Waldbronn, Germany) με χρωματογραφική στήλη (Hypersil ODS, 250x4.6 mm, 5μm) και προστήλη (Hypersil ODS). Το σύστημα περιλαμβάνει αντλία, απαερωτή κενού, Rheodyne 20μL injection loop και ανιχνευτή UV.



Εικόνα 4.4 Εξοπλισμός Υγρής Χρωματογραφίας (HPLC)

4.2.7. Χρωματόμετρο

Για τη μέτρηση χρώματος χρησιμοποιήθηκε το χρωματόμετρο Minolta CR-200 (Minolta Co., Chuo- Ku, Osaka, Japan) με διάμετρο επιφάνειας μέτρησης 8mm. Πρότυπη άσπρη πλακέτα της Minolta χρησιμοποιήθηκε για τη βαθμονόμηση του οργάνου σύμφωνα με τις συνθήκες CIE (Commission International de L'Eclairage).



Εικόνα 4.5 Φωτογραφία χρωματόμετρου που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις χρώματος.

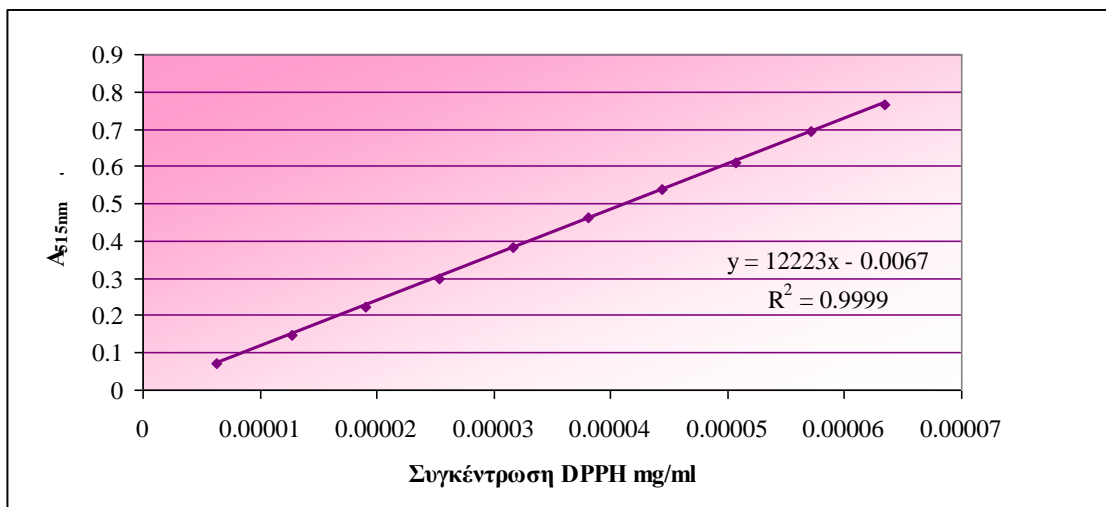
4.3. Πειραματική Διαδικασία

Ακολούθως περιγράφονται αναλυτικά οι πειραματικές μέθοδοι που ακολουθήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

4.3.1. Μέτρηση Αντιοξειδωτικής Δράσης

Η μέτρηση της συνολικής αντιοξειδωτικής δράσης έγινε με τη μέθοδο ελευθέρων ριζών DPPH 2,2 diphenyl-1-picrylhydrazyl (Brand-Williams, Cuvelier, & Berset, 1995; Tezcan F. et al.,2009) ελαφρώς τροποποιημένη. Τα δείγματα χυμού αραιώθηκαν σε αραιώση 1:10 με διαλύτη μεθανόλης σε νερό 6:4. Το DPPH διαλύθηκε σε μεθανόλη με συγκέντρωση 2,5 mg/100 mL. Ποσότητα 3.2 mL του διαλύματος DPPH τοποθετήθηκε σε γυάλινες κυψελίδες και στη συνέχεια προστέθηκε ποσότητα 80 μ L από τα αραιωμένα δείγματα χυμού. Το φασματοφωτόμετρο ρυθμίστηκε στα 515 nm που είναι η συχνότητα απορρόφησης του DPPH. Το μηχάνημα ρυθμίστηκε να παίρνει μετρήσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα (30 s) μέχρι το πέρας της αντίδρασης και πλήρη αποχρωματισμό του DPPH. Ως χρόνος συνολικής μέτρησης της απορρόφησης επιλέχθηκαν τα 20 min.

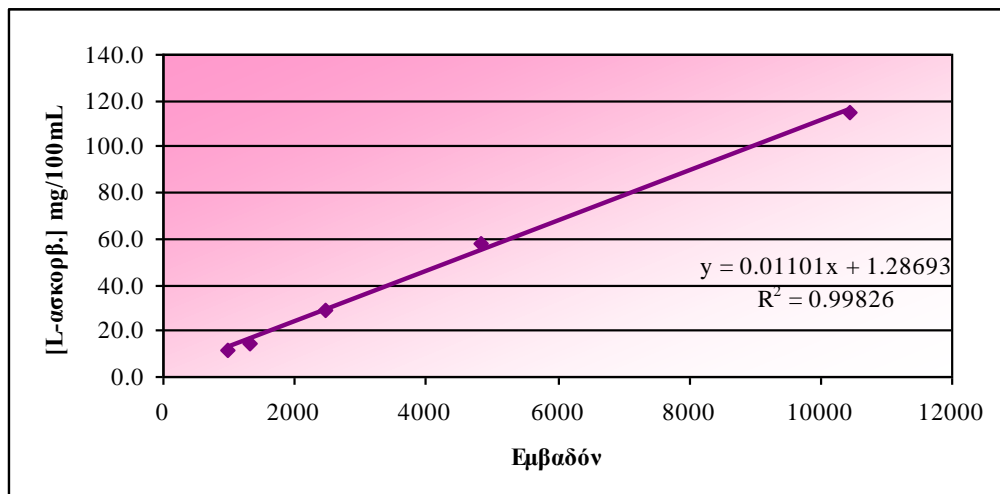
Η εκτίμηση της αντιοξειδωτικής δράσης με αυτή τη μέθοδο βασίζεται στην αντίδραση των αντιοξειδωτικών του χυμού με την σταθερή δραστική ρίζα DPPH• σε διάλυμα μεθανόλης. Η μείωση του DPPH• συνεπάγεται και αποχρωματισμό του διαλύματος. Το DPPH• απορροφά στα 515 nm και συνεπώς η μείωση της συγκέντρωσής του συνεπάγεται ταυτόχρονη μείωση της απορρόφησης. Από καμπύλη αναφοράς που έγινε με τη σχέση συγκέντρωσης DPPH• και απορρόφησης μπορέσαμε να βγάλουμε συμπέρασμα για την εναπομείνουσα ποσότητα DPPH• κάθε στιγμή της αντίδρασης. Στο διάγραμμα 4.1 απεικονίζεται η καμπύλη αναφοράς του DPPH.



Διάγραμμα 4.2. Καμπύλη αναφοράς συγκέντρωσης DPPH - Απορρόφησης στα 515nm

4.3.2 Μέτρηση L-ασκορβικού οξέος

Για τη μέτρηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων του χυμού σε L-ασκορβικό οξύ χρησιμοποιήθηκε υγρή χρωματογραφική μέθοδος HPLC. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των (Oruna-Concha et al., 1998) ελαφρώς τροποποιημένη. Δείγματα χυμού διηθήθηκαν μέσω φίλτρου 0.2 μm (GHP Acrodisc). Στη συνέχεια σε κάθε δείγμα προστέθηκε επιπλέον ποσότητα L-ασκορβικού οξέος καθώς στον καθαρό χυμό οι ποσότητες βιταμίνης C που ανιχνεύτηκαν ήταν ιδιαίτερα μικρές και δεν ήταν δυνατόν να γίνουν συγκρίσεις μεταξύ των διαφόρων δειγμάτων. Η συγκέντρωση του επιπλέον L-ασκορβικό σε κάθε δείγμα ήταν 0,02 mg/mL. Τα δείγματα στη συνέχεια αραιώθηκαν 1:5 με διάλυμα μεταφωσφορικού οξέος 6%. Τέλος μικρή ποσότητα καθενός από τα δείγματα διοχετεύτηκε με ένεση στη χρωματογραφική στήλη του συστήματος. Η κινητή φάση που χρησιμοποιήθηκε ήταν νερό (καθαρότητας HPLC) με μεταφωσφορικό οξύ για ρύθμιση του διαλύματος σε pH 2.2 Ο ρυθμός ροής ήταν 0.5 mL/min και η ανίχνευση έγινε στα 245 nm. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του L-ασκορβικού οξέος κατασκευάστηκε καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπα υδατικά διαλύματα L-ασκορβικού οξέος. Στα δείγματα προστέθηκε εσωτερικό πρότυπο L-ασκορβικού οξέος 0.02mg/ml.



Διάγραμμα 4.3 Καμπύλη αναφοράς συγκέντρωσης L-ασκορβικού οξέος

4.3.3 Μέτρηση Χρώματος

Για τη μέτρηση του χρώματος 5 mL δείγματος χυμού ροδιού τοποθετήθηκαν σε γυάλινο διάφανο τριβλίο Petri με καπάκι, διαμέτρου 25 mm και όγκου 5 mL (Εικόνα 4.6) και στη συνέχεια μετρήθηκε το χρώμα με την εφαρμογή του χρωματόμετρου στην επιφάνεια του τρυβλίου.



Εικόνα 4.6. Δείγμα χυμού προς χρωματομέτρηση.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων εκφράστηκαν στην κλίμακα CIE (L, a, b). Οι τιμές a και b είναι οι ορθογώνιες συντεταγμένες του χρώματος πάνω στο επίπεδο διατομής του χρώματος κάθετο στον άξονα άσπρου- μαύρου και εκφράζουν τη χρωματικότητα. Αν ένα δείγμα έχει μηδενικές τιμές a, b τότε βρίσκεται πάνω στον άξονα άσπρου- μαύρου και θα έχει λοιπόν κάποια απόχρωση του γκρι. Θετική τιμή για το a υποδεικνύει κόκκινο χρώμα ενώ αρνητική πράσινο χρώμα. Μια θετική τιμή για το β υποδεικνύει κίτρινο χρώμα ενώ αρνητική τιμή μπλε χρώμα. Η παράμετρος L εκφράζει τη φωτεινότητα του χρώματος. Συνολικά η χρωματικότητα εκφράζεται μαθηματικά με τον τύπο

$$C = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (4.1)$$

ενώ το ολικό χρώμα εκφράζεται με την παράμετρο

$$E = \sqrt{a^2 + b^2 + L^2} \quad (4.2)$$

Στη παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό του χρώματος χρησιμοποιήθηκε η παράμετρος της μεταβολής ολικού χρώματος (ΔE), που εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση, καθώς ανταποκρίθηκε καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα.

$$\Delta E = \sqrt{(a - a_0)^2 + (b - b_0)^2 + (L - L_0)^2} \quad (4.3)$$

Για την έκφραση των πειραματικών αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε και ένας ακόμη χρωματικός δείκτης ο δείκτης αμαύρωσης (BI) που εμφανίζεται συχνά στη σχετική βιβλιογραφία και αποδίδει ικανοποιητικά την υποβάθμιση του χρώματος. (Bull et al., 2004; Ferrari et al., 2010; Hunter, 1975). Ακολουθεί η εξίσωση που εκφράζει τον δείκτη αμαύρωσης.

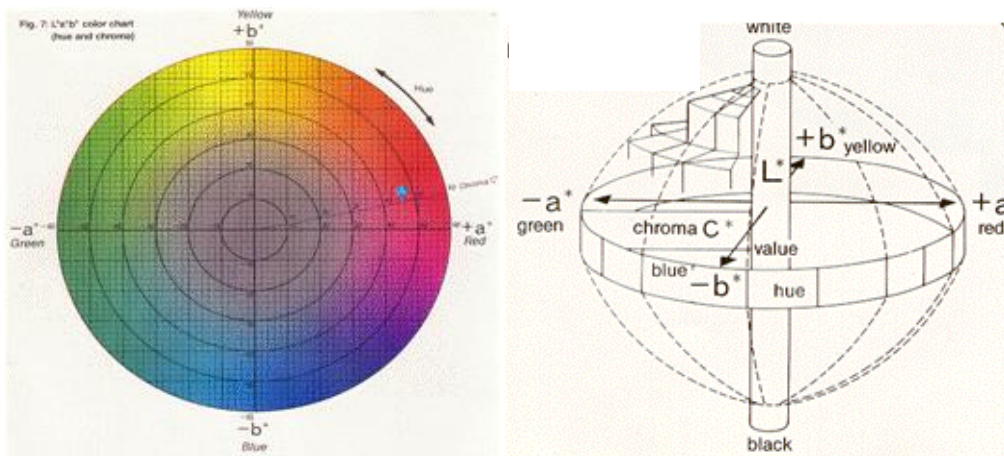
$$BI = \left| 100 \times \left[\frac{(a + 1.75 * L)}{(5.645 * L + a - 3.012 * b)} - 0.31 \right] / 0.172 \right| \quad (4.4)$$

Όπου: ΔE , η μεταβολή ολικού χρώματος

BI, ο δείκτης αμαύρωσης

L, a, b, οι παράμετροι χρώματος του υπό εξέταση δείγματος χυμού

L_0 , a_0 , b_0 , οι παράμετροι χρώματος του φρέσκου (ανεπεξεργαστου) χυμού ροδιού



Εικόνα 4.6 Σχηματική αναπαράσταση των συντεταγμένων L, a, b του χρώματος σε κλίμακα CIE (L, a, b).

Βιβλιογραφία 4^ο Κεφαλαίου

- Brand-Williams W., Cuvelier M. E., & Berset C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 28, 25–30.
- Bull M. K., Zerdin K, Howe E., Goicoechea D., Paramanandhan P., Stockman R., Sellahewa J., Szabo E.A., Johnson R. L., Stewar C. M. (2004). The effect of high pressure processing on the microbial, physical and chemical properties of Valencia and Navel orange juice, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 5(2), 135-149
- Ferrari G., P. Maresca, R. Ciccarone. (2010). The application of high hydrostatic pressure for the stabilization of functional foods: Pomegranate juice Original Research Article *Journal of Food Engineering*, 100(2), 245-253.
- Hunter, R. S. (1975). Scales for measurement of colour difference. In R. S. Hunter (Ed.), *The measurements of appearance* (pp. 133–140). New York: Wiley.
- Oruña-Concha M. J., Gonzalez-Castro M. J., Lopez-Hernandez J., Simal-Lozano J. (1998) Monitoring of the vitamin C content of frozen green beans and Padrón peppers by HPLC, *Journal of the Science of Food and Agriculture*,76(3), 477–480.
- Tezcan F., Gultekin-Ozguven M., Diken T., Ozcelik B., Erim F. B.. (2009). Antioxidant activity and total phenolic, organic acid and sugar content in commercial pomegranate juices, *Food Chemistry* 115 873–877.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Αποτελέσματα Μετρήσεων

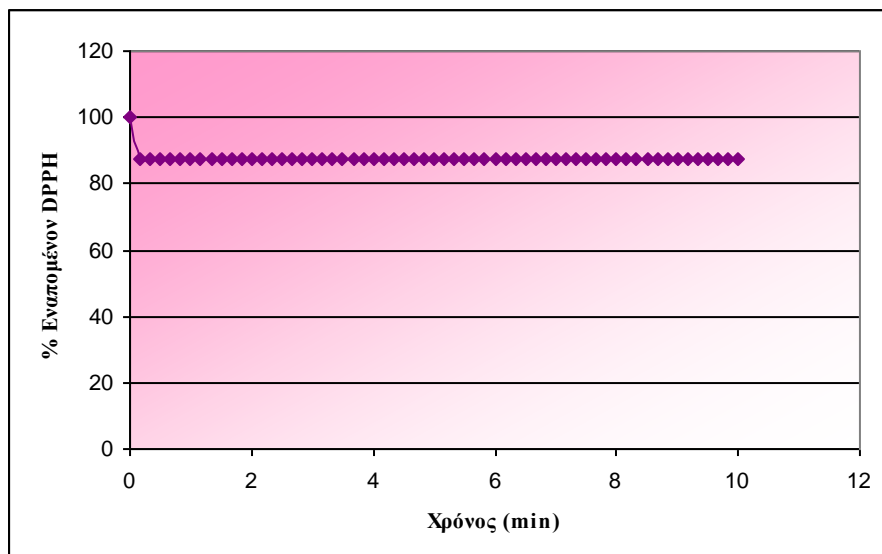
5.1. Επίδραση των μεθόδων επεξεργασίας στη συνολική αντιοξειδωτική δράση του χυμού του ροδιού

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας και της διεργασίας της Υπερηχηλής Πίεσης στη συνολική αντιοξειδωτική δράση χυμού ροδιού.

Για τη θερμική επεξεργασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν δύο ισοθερμοκρασιακά πειράματα στους 80 και 90 °C. Στη συνέχεια δείγματα χυμού επεξεργάστηκαν με ΥΥΠ στο εύρος πιέσεων από 100 έως 800 MPa, σε συνδυασμό με θερμοκρασίες από 25 έως 45 °C. Στη συνέχεια δίνονται τα συνολικά αποτελέσματα της επίδρασης της θερμοκρασίας και του χυμού στη συνολική αντιοξειδωτική δράση.

5.1.1 Μαθηματική επεξεργασία πειραματικών δεδομένων συνολικής αντιοξειδωτικής δράσης χυμού ροδιού

Η συνολική αντιοξειδωτική δράση του χυμού μετρήθηκε με τη μέθοδο DPPH που περιγράφηκε στην παράγραφο 4.3.1. Τα αποτελέσματα απορρόφησης διορθώθηκαν καθώς λάβαμε υπόψη και τον αυθόρμητο αποχρωματισμό του DPPH με το χρόνο (Διάγραμμα 5.1).



Διάγραμμα 5.1. Μεταβολή της απορρόφησης (515nm) κατά τον αυθόρμητο αποχρωματισμό του DPPH.

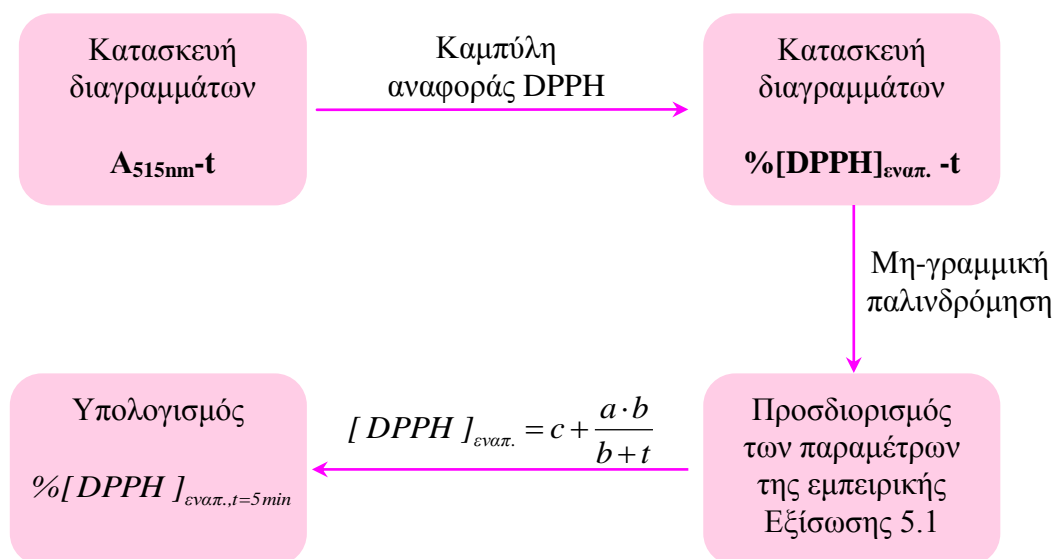
Στη συνέχεια οι τιμές της απορρόφησης, μέσω της καμπύλης αναφοράς του DPPH που παρατίθεται στο προηγούμενο κεφάλαιο (Διάγραμμα 4.1), εκφράστηκαν σε ποσοστά εναπομένουσας συγκέντρωσης DPPH. Τα συνολικά αποτελέσματα μείωσης της εναπομένουσας συγκέντρωσης DPPH χρησιμοποιήθηκαν για να επιλεχθεί η μαθηματική εξίσωση η οποία περιγράφει ικανοποιητικά την εξάρτηση της συγκέντρωσης DPPH από το χρόνο καταγραφής της απορρόφησης. Με τη χρήση του λογισμικού SigmaPlot βρέθηκε ότι η εμπειρική εξίσωση που περιγράφει καλύτερα αυτό το φαινόμενο είναι η Εξίσωση 5.1:

$$[DPPH]_{\text{εναπ.}} = c + \frac{a \cdot b}{b + t} \quad (5.1)$$

Όπου, $[DPPH]_{\text{εναπ.}}$ είναι το % εναπομένον DPPH και t ο χρόνος καταγραφής της απορρόφησης (515 nm).

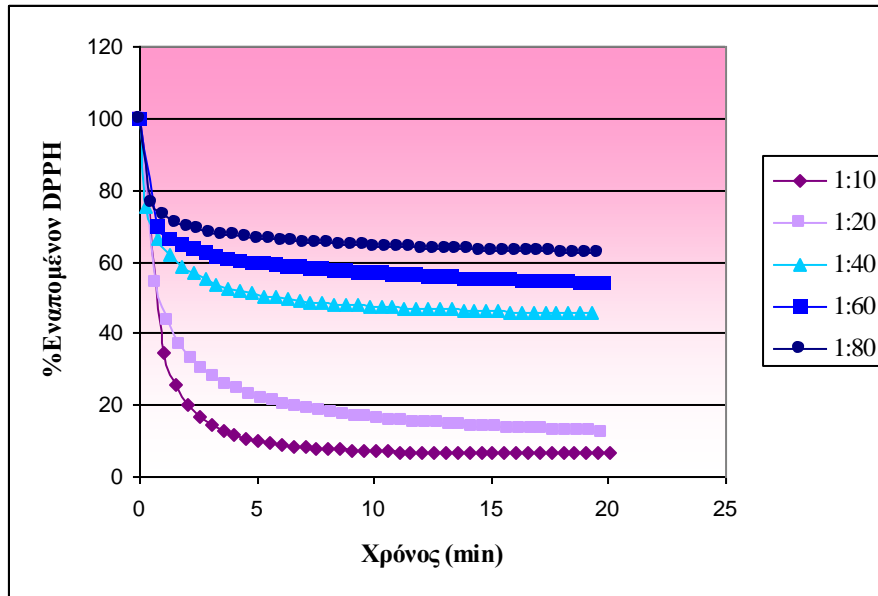
Για όλους τους χρόνους και τις συνθήκες επεξεργασίας, τόσο για τα θερμικά όσο και για τα πειράματα με ΥΥΠ, υπολογίστηκαν οι παράμετροι της εξίσωσης 5.1. Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εμπειρική εξίσωση ήταν ικανοποιητική για όλες τις συνθήκες επεξεργασίας, με τον συντελεστή συσχέτισης να παίρνει τιμές μεγαλύτερες από 0.923. Τέλος, χρησιμοποιώντας την αντίστοιχη εξίσωση για κάθε συνθήκη επεξεργασίας υπολογίστηκε το ποσοστό εναπομένοντος DPPH για χρόνο 5 min ($[DPPH]_{\text{εναπ., } t=5\text{min}}$). Οι συγκεκριμένες τιμές, $[DPPH]_{\text{εναπ., } t=5\text{min}}$, χρησιμοποιήθηκαν έτσι

ώστε να συγκριθεί η μείωση της συνολικής αντιοξειδωτικής δράσης για κάθε συνδυασμό επεξεργασίας του χυμού. Προφανώς, όσο μικρότερες οι τιμές της παραμέτρου $[DPPH]_{\text{εναπ.}, t=5\text{min}}$, τόσο μεγαλύτερη η συνολική αντιοξειδωτική δράση του δείγματος χυμού ροδιού. Στο παρακάτω διάγραμμα δίνεται σχηματικά η διαδικασία της μαθηματικής επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων της συνολικής αντιοξειδωτικής δράσης.



Διάγραμμα 5.2. Γραφική περιγραφή της μαθηματικής επεξεργασίας και σύγκρισης των αποτελεσμάτων της συνολικής αντιοξειδωτικής δράσης δειγμάτων χυμού.

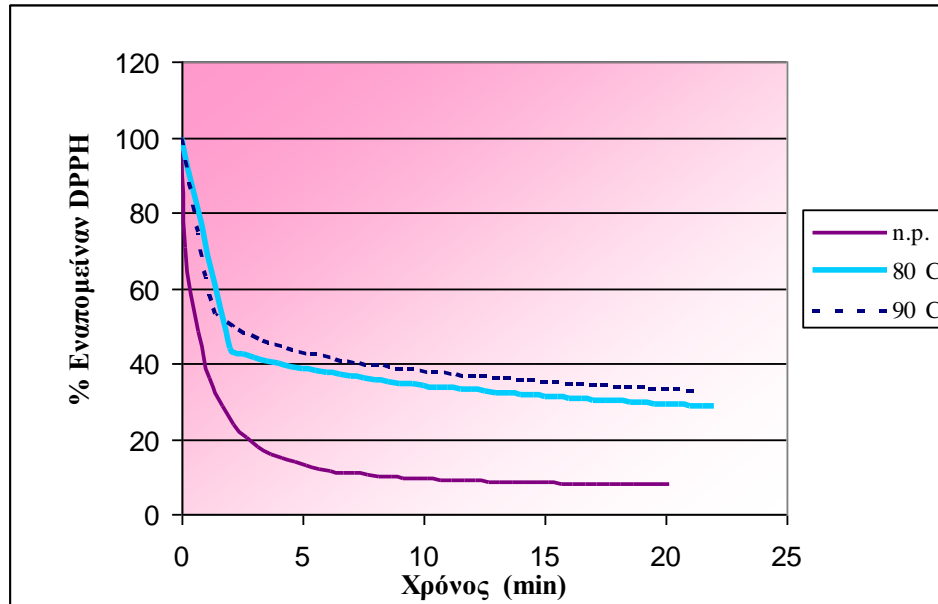
Πριν τον προσδιορισμό της συνολικής αντιοξειδωτικής δράσης στα δείγματα χυμού επεξεργασμένα θερμικά ή με ΥΥΠ, προσδιορίστηκε η συνολική αντιοξειδωτική δράση δειγμάτων χυμού διαφορετικής αραιώσης. Στο Διάγραμμα 5.3 δίνεται η μεταβολή της εναπομένουσας συγκέντρωσης DPPH στο οποίο προστέθηκε χυμός διαδοχικών αραιώσεων: 1:10, 1:20, 1:40, 1:60, 1:80.



Διάγραμμα 5.3. Διάγραμμα μεταβολής της απορρόφησης του DPPH κατά την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων μη επεξεργασμένου χυμού ροδιού.

5.1.2. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στη συνολική αντιοξειδωτική δράση του χυμού

Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου επεξεργασίας στη συνολική αντιοξειδωτική δράση του χυμού. Χρησιμοποιήθηκαν δύο θερμοκρασίες επεξεργασίας, 80 και 90 °C, στις οποίες τα δείγματα χυμού παρέμειναν για διαφορετικούς χρόνους. Μετά την επεξεργασία προσδιορίστηκε η συνολική αντιοξειδωτική δράση για όλα τα δείγματα. Στο διάγραμμα που ακολουθεί δίνεται η μεταβολή της εναπομένουσας συγκέντρωσης DPPH μετά την προσθήκη θερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων χυμού στους 80 και 90 °C για χρόνο παραμονής 20 min.



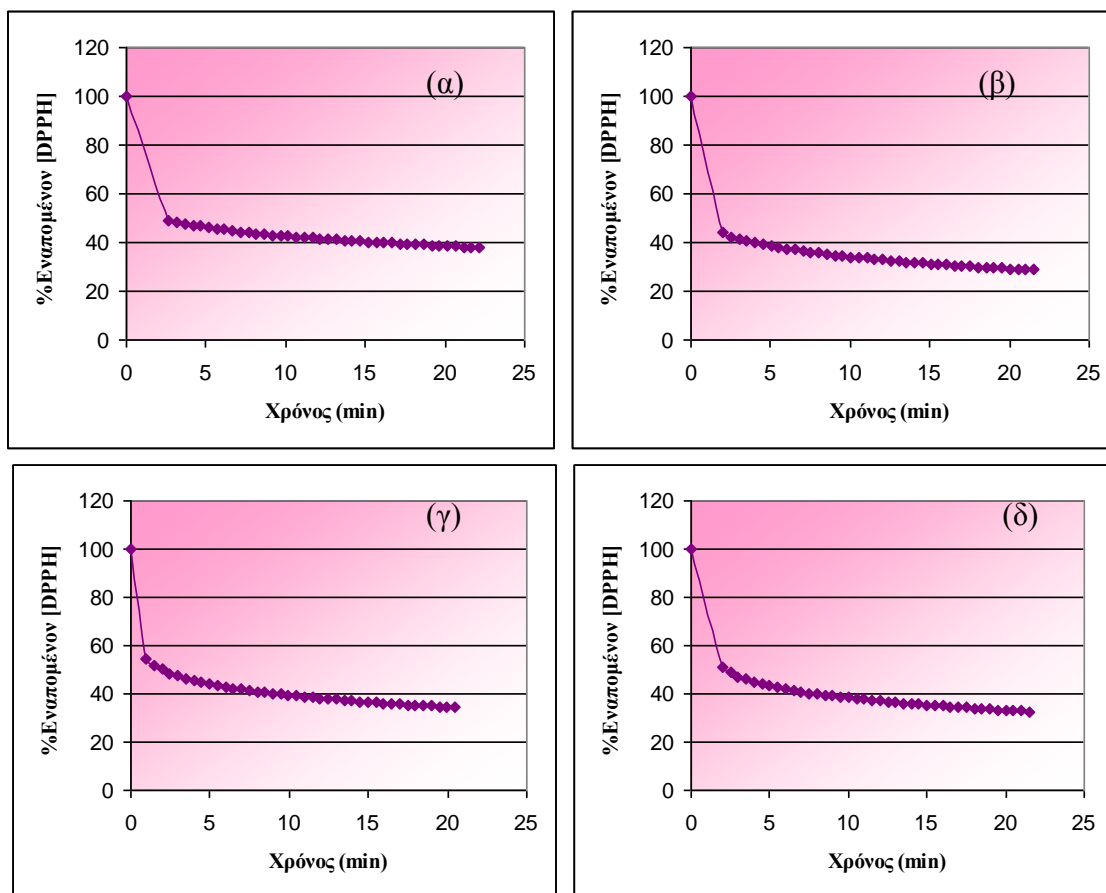
Διάγραμμα 5.4. Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση επεξεργασίας με θέρμανση σε δύο θερμοκρασίες για χρόνους παραμονής 20 min στην αντιοξειδωτική δράση σε σχέση με ανεπεξεργαστο δείγμα (n.p.)

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι ο ρυθμός μείωσης της εναπομένουσας συγκέντρωσης DPPH των θερμικά επεξεργασμένων δειγμάτων χυμού είναι πολύ μικρότερος από ότι στον ανεπεξεργαστο χυμό. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι τα φαινολικά συστατικά, στα οποία οφείλεται η συνολική αντιοξειδωτική δράση του χυμού από ρόδι, είναι ευαίσθητα στη θερμοκρασία. Η συνολική αντιοξειδωτική δράση φρούτων, όπως τα μούρα, οι φράουλες και τα εσπεριδοειδή, έχει αποδειχτεί ότι είναι ιδιαίτερα ευάλωτη σε διεργασίες θερμικής παστερίωσης. Σε έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί σε δείγματα φράουλας που επεξεργάστηκαν με θέρμανση στους 70 °C, παρατηρήθηκε μείωση της αντιοξειδωτικής δράσης έως 25 % (Patras et al., 2009b). Σε αντίστοιχη έρευνα που έγινε σε παρατηρήθηκε επίσης μείωση των αντιοξειδωτικών σε σχέση με τα μή επεξεργασμένα δείγματα (Lo Scalzo et al., 2004).

Από το διάγραμμα 5.4. παρατηρούμε ακόμη πως οι διαφορές μεταξύ της επεξεργασίας στις δύο θερμοκρασίες είναι σχεδόν αμελητέες. Αυτό δείχνει πως η ενέργεια ενεργοποίησης υποβάθμισης των αντιοξειδωτικών είναι μικρή. Δηλαδή, για μεταβολή της θερμοκρασίας κατά 10 °C δεν παρατηρήθηκε αύξηση του ρυθμού μείωσης της αντιοξειδωτικής δράσης. Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν με αποτελέσματα από άλλες

μελέτες που έχουν γίνει όπου η ενέργεια ενεργοποίησης του ρυθμού μείωσης αντιοξειδωτικής δράσης κυμαίνεται στο εύρος 30-35 kJ/mol (Bondet et al., 1997).

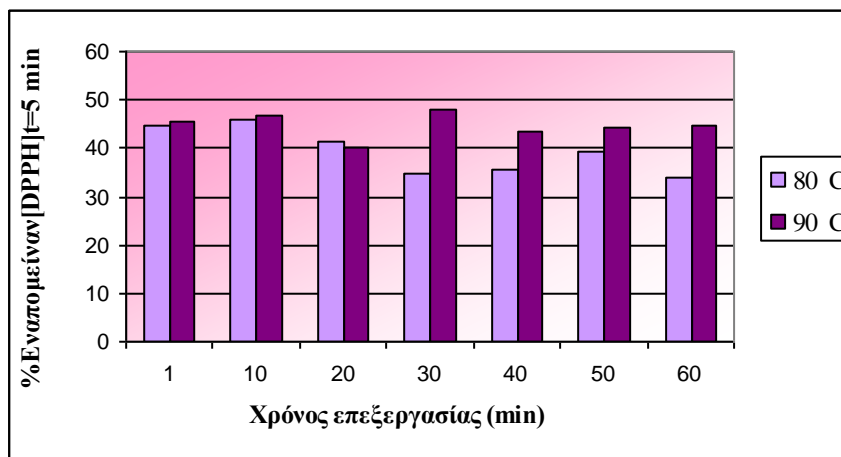
Στο διάγραμμα που ακολουθεί απεικονίζεται η μείωση της εναπομένουσας συγκέντρωσης DPPH για δείγματα χυμού τα οποία παρέμειναν στους 80°C για διαφορετικούς χρόνους παραμονής.



Διάγραμμα 5.5. Μεταβολή του ποσοστού εναπομένουσας DPPH με το χρόνο μέτρησης της απορρόφησης στα 515 nm για δείγματα χυμού τα οποία επεξεργάστηκαν θερμικά στους 80 °C για (α) 1 min, (β) 10 min, (γ) 20 min και (δ) 30 min.

Στη συνέχεια θέλουμε να εξετάσουμε αν οι διαφορετικοί χρόνοι παραμονής στους 80 και 90 °C είχαν επίδραση στην αντιοξειδωτική δράση των δειγμάτων. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η παράμετρος του ποσοστού εναπομένουσας DPPH,

$\%[DPPH]_{\text{εναπ.}, t=5 \text{ min}}$, για τα δείγματα χυμού τα οποία επεξεργάστηκαν θερμικά στους 80 και τους 90 °C για διάφορους χρόνους παραμονής.

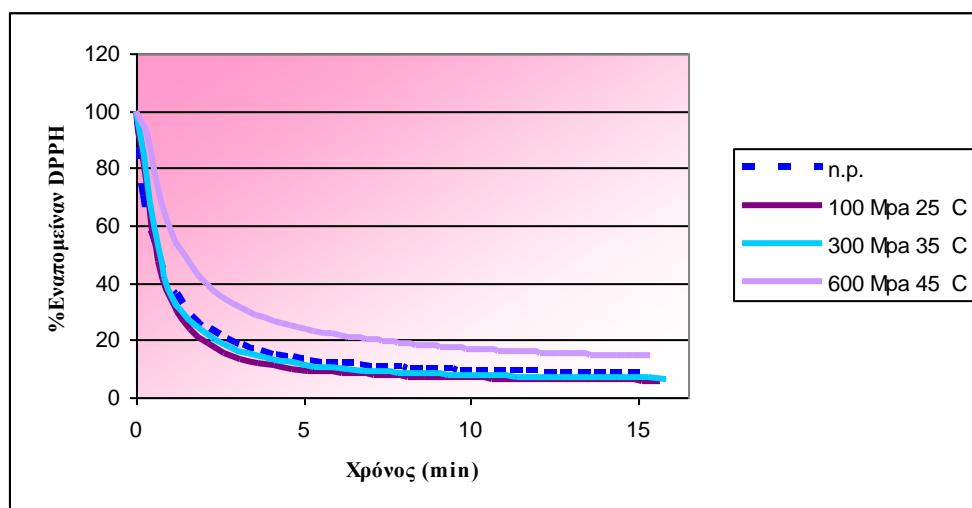


Διάγραμμα 5.6. Η επίδραση του χρόνου επεξεργασίας στο ποσοστό εναπομένουσας DPPH, $\%[DPPH]_{\text{εναπ.}, t=5 \text{ min}}$ για θερμοκρασίες 80 και 90 °C.

Από τα παραπάνω δεδομένα παρατηρούμε πως ο χρόνος παραμονής των δειγμάτων στους 80 και τους 90 °C δεν επιδρά σημαντικά στην εναπομένουσα συνολική αντιοξειδωτική δράση. Μάλιστα από στατιστική ανάλυση που έγινε με χρήση του προγράμματος ANOVA επιβεβαιώθηκε πως ο χρόνος δεν έχει σημαντική επίδραση στην εναπομένουσα συγκέντρωση DPPH καθώς η τιμή του P ήταν $0.626 > 0.05$. Αυτό υποδηλώνει πως τα συστατικά του χυμού στα οποία οφείλεται η συνολική αντιοξειδωτική δράση, όπως οι ανθοκυανίνες και οι ταννίνες είναι αρκετά ευάλωτες στη θερμοκρασία ακόμα και για μικρό χρόνο επεξεργασίας. Η ευαισθησία των ανθοκυανών στη θερμοκρασία έχει επιβεβαιωθεί και από άλλες έρευνες. Για παράδειγμα σε μελέτη που έγινε σε πολύ φράουλας κατά τη θερμική επεξεργασία σημειώθηκε μείωση της συγκέντρωσης της πελαργονιδίνης-3-γλυκοσιδίνης (Pelargonidin-3-glucoside), που είναι η κυρίαρχη ανθοκυανίνη στις φράουλες, μέχρι και 28 % (Patras et al., 2009b).

5.1.2. Επίδραση της πίεσης στην αντιοξειδωτική δράση

Για να μελετήσουμε την επίδραση την υπερυψηλής πίεσης στην αντιοξειδωτική δράση του χυμού, τα δείγματα επεξεργάστηκαν σε πιέσεις από 100 έως 800 MPa, σε συνδυασμό με θερμοκρασίες από 25 έως 45 °C για διαφορετικούς χρόνους επεξεργασίας. Αρχικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την επίδραση των συνθηκών επεξεργασίας στο ποσοστό εναπομένου DPPH.

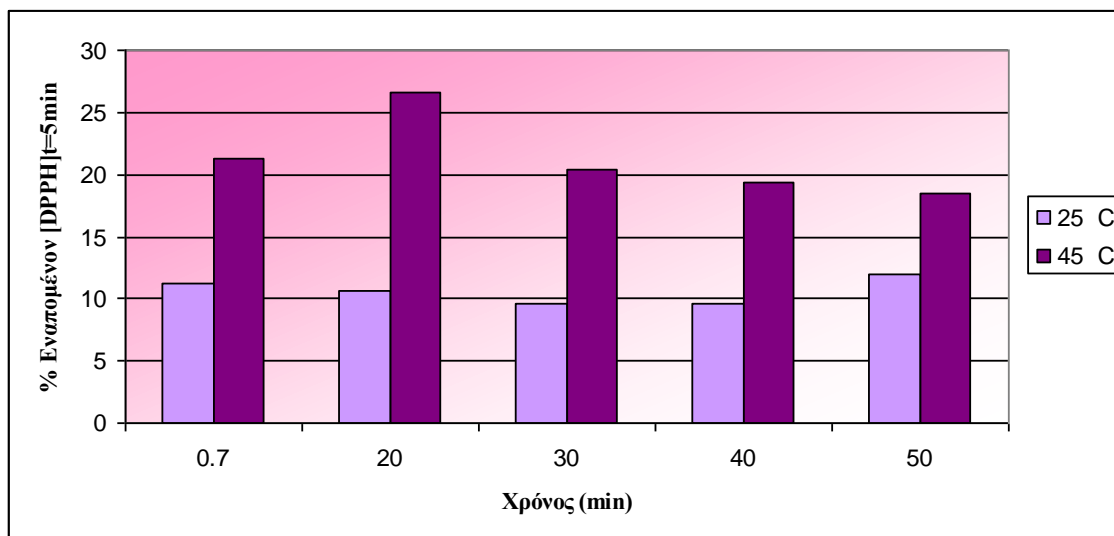


Διάγραμμα 5.7. Η επίδραση των συνθηκών επεξεργασίας υπερυψηλής πίεσης για χρόνους παραμονής 20 min στο εναπομένον DPPH σε σύγκριση με το φρέσκο χυμό (n.p.).

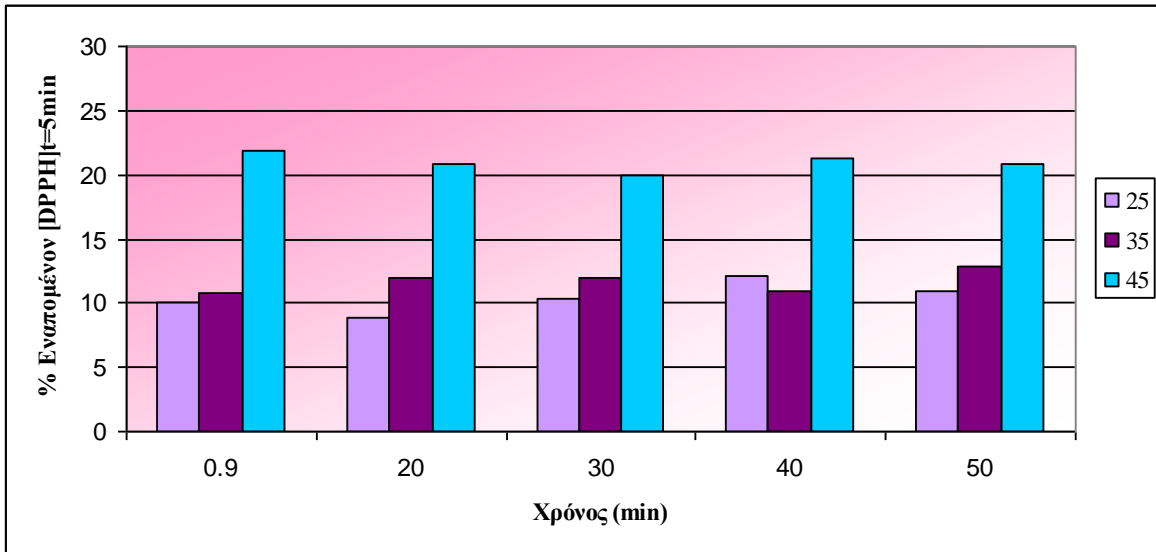
Παρατηρούμε πως για μικρότερες πιέσεις και θερμοκρασίες δεν παρατηρείται μεταβολή της αντιοξειδωτικής ικανότητας, μάλιστα η συνολική αντιοξειδωτική δράση είναι σχεδόν ίση με αυτή του ανεπεξεργαστου χυμού. Για πιο έντονες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίες, όπως στα 600 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 45 °C, παρατηρήθηκε μείωση της αντιοξειδωτικής δράσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα φαινολικά συστατικά δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα από την εφαρμογή πίεσης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο χυμός φαίνεται να παρουσιάζει κάποια υποβάθμισή της αντιοξειδωτικής του δράσης όταν η εφαρμογή πίεσης συνδυάζεται και με θέρμανση, όπως η θερμοκρασία των 45 °C. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε συμφωνία με άλλες μελέτες που έχουν γίνει στις οποίες επίσης δεν παρατηρήθηκε μείωση της αντιοξειδωτικής δράσης με την εφαρμογή πίεσης (McInerney et al., 2007; Patras A. et al., 2009a). Στις δύο αυτές μελέτες

παρατηρήθηκε επίσης, ότι σε υψηλές πιέσεις της τάξης των 600 MPa υπήρξε μια μικρή αύξηση της αντιοξειδωτικής δράσης. Αυτό έχει αποδοθεί στη διάρρηξη των κυτταρικών τοιχωμάτων με αποτέλεσμα να διαπερνούν στον εξωκυτταρικό χώρο και άλλες αντιοξειδωτικές ουσίες. Αυτό το φαινόμενο εξαρτάται από τη δομή του υπό εξέταση τροφίμου. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής δεν παρατηρήθηκε αύξηση της συνολικής αντιοξειδωτικής δράσης του χυμού σε καμία από τις επιλεγμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

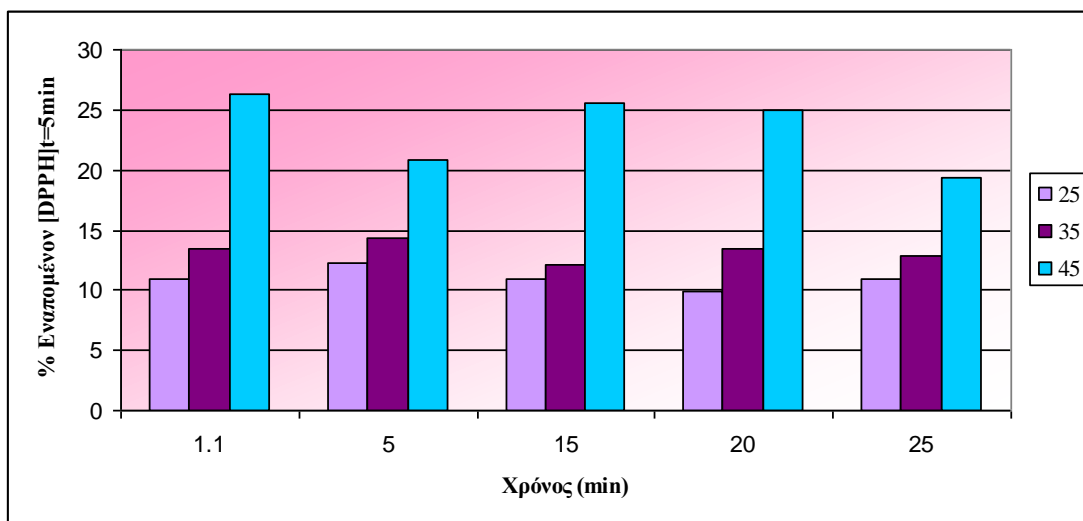
Επίσης, είναι σκόπιμο να μελετηθεί η εξάρτηση της αντιοξειδωτικής δράσης σε σχέση με το χρόνο παραμονής σε ισοβαρείς συνθήκες πίεσης για διαφορετικές θερμοκρασίες. Στα Διαγράμματα 5.8, 5.9 και 5.10 απεικονίζεται η εξάρτηση του ποσοστού εναπομένουτος DPPH, $\%[DPPH]_{\text{εναπ., } t=5 \text{ min}}$, από το χρόνο επεξεργασίας σε διεργασίες ΥΥΠ σε ισοβαρείς συνθήκες 100, 300 και 600 MPa, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 5.8. Η επίδραση του χρόνου παραμονής στην παράμετρο $\%[DPPH]_{\text{εναπ., } t=5 \text{ min}}$ δειγμάτων χυμού σε ισοβαρείς συνθήκες πίεσης 100 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 25 °C και 45 °C.



Διάγραμμα 5.9. Η επίδραση του χρόνου παραμονής στην παράμετρο $\%[DPPH]_{\text{εναπ., } t=5 \text{ min}}$ δειγμάτων χυμού σε ισοβαρείς συνθήκες πίεσης 300 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 25, 35 και 45 °C.



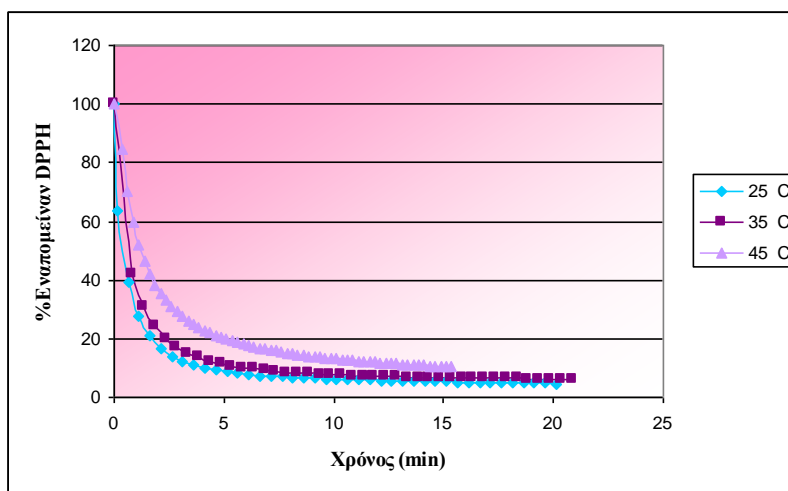
Διάγραμμα 5.10. Η επίδραση του χρόνου παραμονής στην παράμετρο $\%[DPPH]_{\text{εναπ., } t=5 \text{ min}}$ δειγμάτων χυμού σε ισοβαρείς συνθήκες πίεσης 600 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 25, 35 και 45 °C.

Από τα τρία διαγράμματα προκύπτει ότι η εφαρμογή της ΥΥΠ μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη μείωση της αντιοξειδωτικής δράσης του χυμού όταν η εφαρμογή της πίεσης

συνδυαστεί με θερμοκρασία μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Από τα τρία παραπάνω διαγράμματα βλέπουμε πως η υπερυψηλή πίεση δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την συγκέντρωση αντιοξειδωτικών. Συγκεκριμένα σε στατιστική ανάλυση που έγινε στο πρόγραμμα ANOVA η τιμή του P ήταν $0.55 > 0.055$ επιβεβαιώνοντας τη παρατήρηση αυτή. Ακόμη παρατηρούμε πως ενώ η χαμηλή πίεση σε συνδυασμό με ήπια θερμοκρασία δεν επηρεάζει σημαντικά την αντιοξειδωτική δραστηριότητα ενώ σε υψηλότερες πιέσεις παρατηρείται μια ελαφρά μείωση η οποία γίνεται εντονότερη με την αύξηση της θερμοκρασίας.

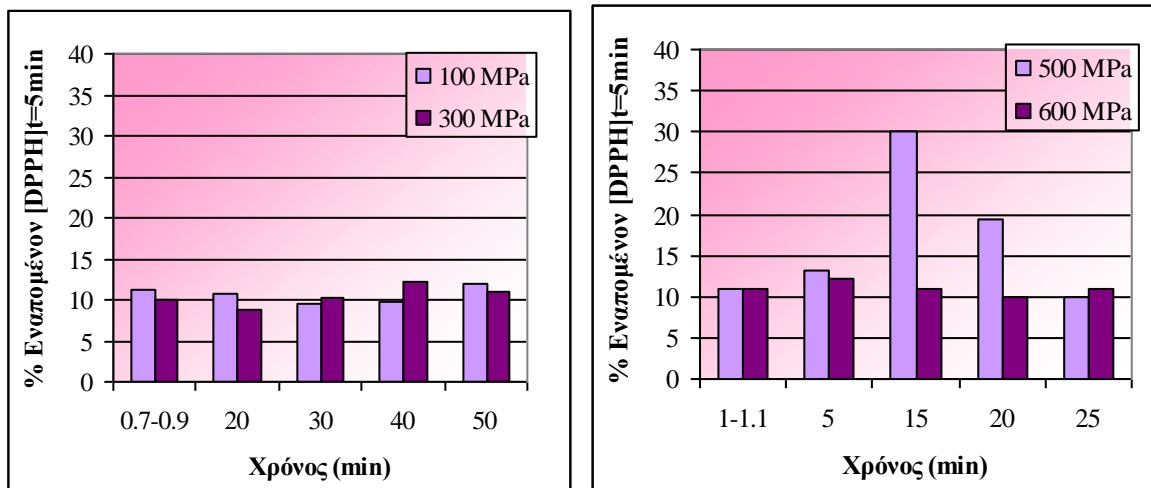
Χαρακτηριστική είναι η παρατήρηση ότι η εφαρμογή πίεσης 600 MPa σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν επιδρά σχεδόν καθόλου στη συνολική αντιοξειδωτική δράση του χυμού, αφού τα επεξεργασμένα δείγματα έχουν την ικανότητα να καταναλώνουν σχεδόν το 90 % του DPPH. Με αύξηση όμως της θερμοκρασίας στους 45 °C η εναπομένουσα συγκέντρωση DPPH φτάνει το 20 με 25 %.

Η επίδραση της θερμοκρασίας κατά την εφαρμογή της ΥΥΠ στην αντιοξειδωτική δράση μπορεί να απεικονιστεί ακόμα καλύτερα στο ακόλουθο διάγραμμα, όπου παρουσιάζεται η μείωση του DPPH από δείγματα χυμού τα οποία έχουν επεξεργαστεί στην ίδια πίεση (300 MPa), για τον ίδιο χρόνο (20 min) αλλά σε συνδυασμό με τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Όπως και στα προηγούμενα διαγράμματα φαίνεται ξεκάθαρα πως τα φαινολικά συστατικά παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στη θερμοκρασία από ότι στην πίεση.

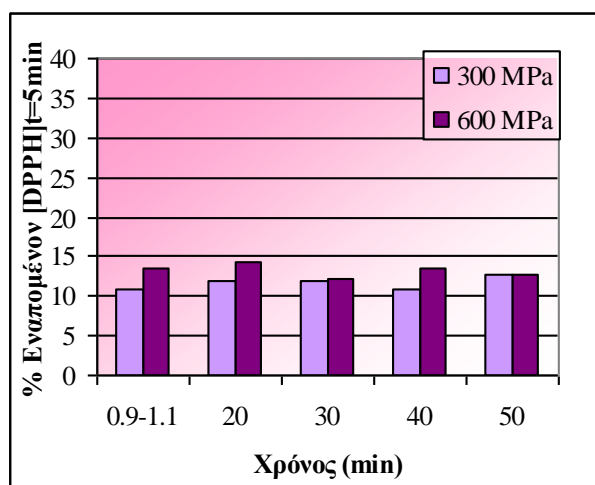


Διάγραμμα 5.11. Επίδραση της θερμοκρασίας στην εναπομένουσα συγκέντρωση % DPPH για πίεση 300 MPa και χρόνο επεξεργασίας 20 min.

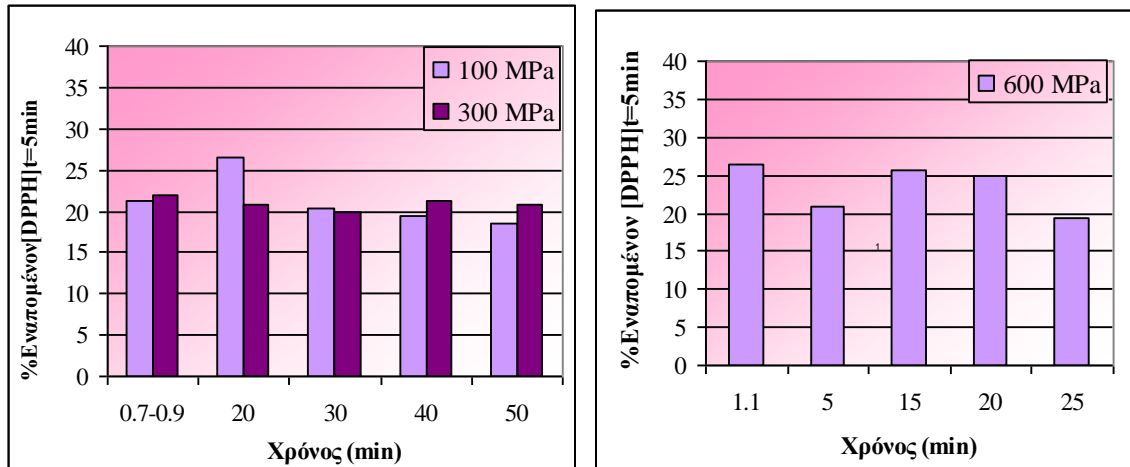
Η επίδραση της μεταβολής της πίεσης των διεργασιών ΥΥΠ στη συνολική αντιοξειδωτική δράση μπορεί να απεικονιστεί ικανοποιητικά στα παρακάτω διαγράμματα. Στα διαγράμματα 5.12, 5.13 και 5.14 απεικονίζεται η επίδραση της μεταβολής της πίεσης στη συνολική αντιοξειδωτική δράση, για τις τρεις σταθερές θερμοκρασίες των 25, 35 και 45 °C.



Διάγραμμα 5.12. Η επίδραση του χρόνου παραμονής στην παράμετρο $\%[DPPH]_{\text{εναπ.}, t=5 \text{ min}}$ δειγμάτων χυμού σε ισοβαρείς συνθήκες πίεσης 100, 300, 500 και 600 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 25 °C.



Διάγραμμα 5.13. Η επίδραση του χρόνου παραμονής στην παράμετρο $\%[DPPH]_{\text{εναπ.}, t=5 \text{ min}}$ δειγμάτων χυμού σε ισοβαρείς συνθήκες πίεσης 300 και 600 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 35 °C.



Διάγραμμα 5.14. Η επίδραση του χρόνου παραμονής στην παράμετρο $\%[DPPH]_{\text{εναπ., } t=5 \text{ min}}$ δειγμάτων χυμού σε ισοβαρείς συνθήκες πίεσης 100, 300 και 600 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 45 °C.

Από τα τελευταία διαγράμματα προκύπτει το συμπέρασμα ότι η μεταβολή της πίεσης δεν επιδρά σημαντικά στη συνολική αντιοξειδωτική δράση του χυμού ροδιού. Από στατιστική ανάλυση διακύμανσης που έγινε με χρήση του προγράμματος ANOVA του Excel για διαφορετικές πιέσεις σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες η τιμή P που προέκυψε ήταν $0.558 > 0.05$ που υποδηλώνει μικρή συσχέτιση μεταξύ πίεσης και εναπομένουσας αντιοξειδωτικής δράσης. Η συγκεκριμένη παρατήρηση έρχεται να επιβεβαιώσει και άλλες έρευνες της διεθνούς βιβλιογραφίας στις οποίες έχει παρατηρηθεί ότι οι ανθοκυανίνες και τα φλαβονοειδή σε πολλές περιπτώσεις τροφίμων, όπως τα φρούτα, δεν υποβαθμίζονται σε διεργασίες ΥΥΠ. Έχει αναφερθεί ότι αύξηση της πίεσης ως και την τιμή των 800 MPa δεν ήταν ικανή να υποβαθμίσει συστατικά τροφίμων όπως οι ανθοκυανίνες αλλά και άλλα ποιοτικά χαρακτηριστικά τροφίμων όπως το χρώμα και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Αντίθετα, τα ένζυμα φαίνεται να είναι αρκετά ευάλωτα στην διεργασία της ΥΥΠ. Εφαρμογή πιέσεων μεγαλύτερη των 300 MPa ακόμα και για λίγα λεπτά μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη απενεργοποίηση ενζύμων όπως η πολυφαινολική οξειδάση, η περοξειδάση και οι πηκτινάσες. Παρακάτω ακολουθεί συγκεντρωτικός πίνακας με όλα τα αποτελέσματα για την επίδραση του χρόνου επεξεργασίας στην αντιοξειδωτική ικανότητα του χυμού εκφρασμένη από την παράμετρο του εναπομείναντος DPPH μετά από 5 min, $\%[DPPH]_{\text{εναπ., } t=5 \text{ min}}$.

Πίνακας 5.1. Συγκεντρωτικός πίνακας για την επίδραση του χρόνου επεξεργασίας στο εναπομένον DPPH, $\%[DPPH]_{\text{εναπ., } t=5 \text{ min}}$ σε πιέσεις από 100 έως 800 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 25 °C.

Πίεση (MPa)	Χρόνος επεξεργασίας (min)	% Εναπομένον DPPH
100	0	11.2
	20	10.7
	30	9.6
	40	9.6
	50	12.0
300	0	10.1
	20	8.9
	30	10.4
	40	12.1
	50	11.0
500	0	10.8
	5	13.3
	15	30.1
	20	19.3
	25	10.0
600	0	10.9
	5	12.2
	15	10.9
	20	9.9
	25	10.9
800	0	11.5
	5	11.3
	15	12.3
	20	9.9
	25	9.8

Πίνακας 5.2 Συγκεντρωτικός πίνακας για την επίδραση του χρόνου επεξεργασίας στο εναπομένον DPPH, $\%[DPPH]_{\text{εναπ., } t=5 \text{ min}}$ σε πιέσεις 300 και 600 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 35 °C.

Πίεση (MPa)	Χρόνος επεξεργασίας (min)	%Εναπομένον DPPH
300	0	10.8
	20	12.0
	30	12.0
	40	10.9
	50	12.8
600	0	13.4
	5	14.4
	15	12.2
	20	13.5
	25	12.8

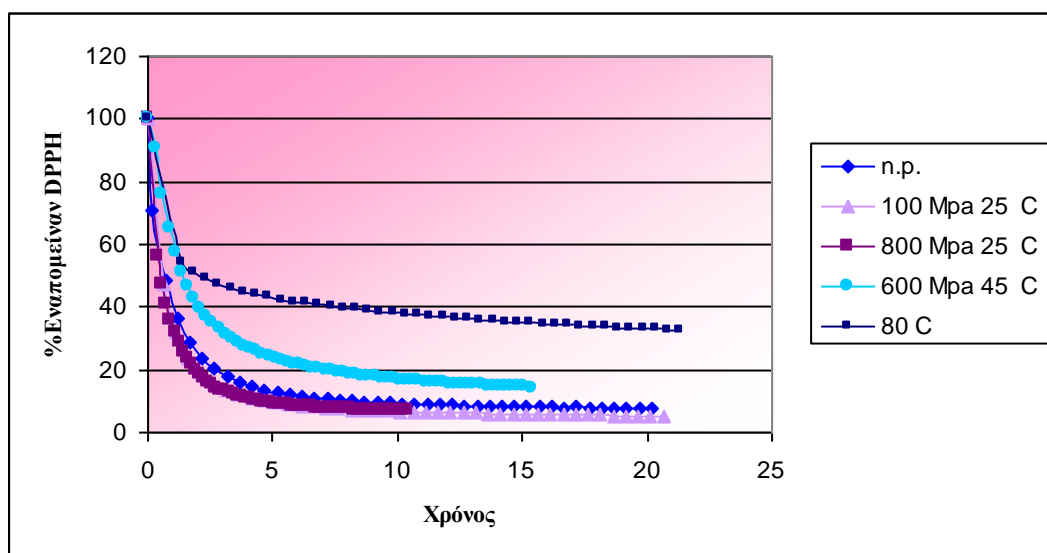
Πίνακας 5.3. Συγκεντρωτικός πίνακας για την επίδραση του χρόνου επεξεργασίας στο εναπομένον DPPH, $\%[DPPH]_{\text{εναπ., } t=5 \text{ min}}$ σε πιέσεις 100, 300 και 600 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 45 °C.

Πίεση (MPa)	Χρόνος επεξεργασίας (min)	%Εναπομένον DPPH
100	0	21.3
	20	26.5
	30	20.4
	40	19.4
	50	18.5
300	0	21.8
	20	20.8
	30	19.9
	40	21.3
	50	20.8
600	0	26.3
	5	20.8
	15	25.5
	20	25.0
	25	19.3

Παρατηρούμε πως ο χρόνος παραμονής δεν παίζει σημαντικό ρόλο ενώ η αύξηση της πίεσης επιδρά σε κάποιο βαθμό. Σε υψηλότερες πιέσεις παρατηρείται λίγο μεγαλύτερη επίδραση στην αντιοξειδωτική δράση ενώ η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας είναι αρκετά εντονότερη. Αντίστοιχα αποτελέσματα για την επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας έχουν βρεθεί και σε έρευνα που έγινε για χυμό πορτοκαλιού ποικιλίας Navel (Polydera et al., 2009).

5.1.3. Συγκριτικά αποτελέσματα της θερμικής και της επεξεργασίας με ΥΥΠ

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το ακόλουθο διάγραμμα καθώς γίνεται σύγκριση στην αντιοξειδωτική δράση χυμού επεξεργασμένου θερμικά και με υπερυψηλή πίεση. Στο διάγραμμα 5.15 φαίνεται για άλλη μια φορά πως η επεξεργασία με υπερυψηλή πίεση πλεονεκτεί ως προς τη θερμική διεργασία σε ότι αφορά τη διατήρηση των αντιοξειδωτικών συστατικών.



Διάγραμμα 5.15. Συγκριτικό διάγραμμα της θερμικής επεξεργασίας με θέρμανση και υπερυψηλής πίεσης σε συνθήκες 100 MPa και 800 MPa στους 25 °C και 600 MPa στους 45 °C για χρόνους επεξεργασίας 20 min.

5.2. Επίδραση των μεθόδων επεξεργασίας στο χρώμα του χυμού

Για τη μελέτη της επίδρασης της θερμικής επεξεργασίας και της διεργασίας με υπερυψηλής πίεσης στο χρώμα του χυμού μετρήθηκαν οι παράμετροι φωτεινότητας (L) και χρωματικότητας (a, b) και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν με το δείκτη της συνολικής μεταβολής της οπτικής απόκρισης η οποία δίνεται στην Εξίσωση 5.2 είτε σε σχέση με το δείκτη αμαύρωσης (Browning Index, BI) των δειγμάτων ο οποίος υπολογίζεται από την Εξίσωση 5.3.

$$\Delta E = \sqrt{(a - a_0)^2 + (b - b_0)^2 + (L - L_0)^2} \quad (5.2)$$

$$BI = \left| 100 \times \left[\frac{(a + 1.75 * L)}{(5.645 * L + a - 3.012 * b)} - 0.31 \right] / 0.172 \right| \quad (5.3)$$

Όπου: ΔE, η μεταβολή ολικού χρώματος

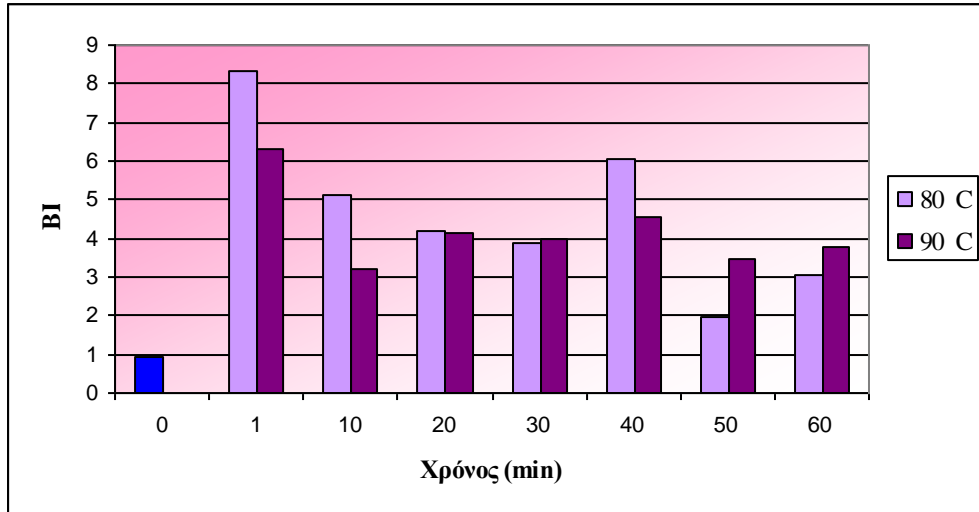
BI, ο δείκτης αμαύρωσης

L, a, b, οι παράμετροι χρώματος του υπό εξέταση δείγματος χυμού

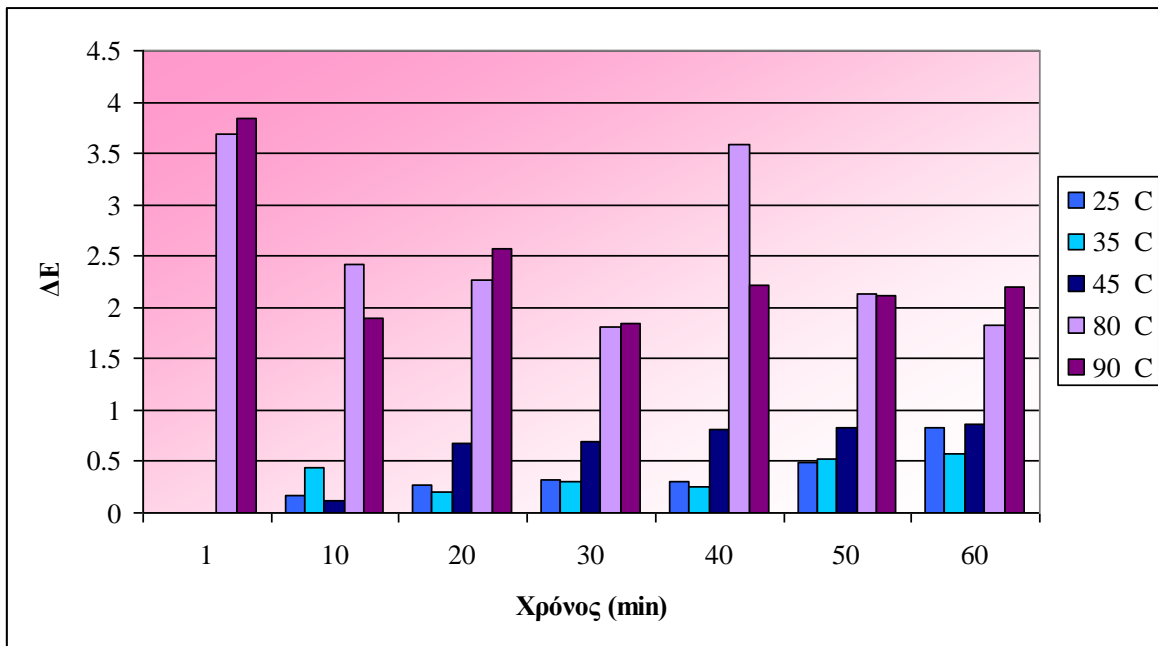
L₀, a₀, b₀, οι παράμετροι χρώματος του φρέσκου (ανεπεξεργαστού) χυμού ροδιού

5.2.1. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στο χρώμα

Αρχικά θέλουμε να εξετάσουμε πως μεταβάλλεται το χρώμα κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας για διαφορετικούς χρόνους παραμονής των δειγμάτων στο υδατόλουτρο σε σταθερή θερμοκρασία 80 και 90 °C.



Διάγραμμα 5.16. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας σε δύο θερμοκρασίες και για διάφορους χρόνους παραμονής στον δείκτη αμάρωσης BI. Στο χρόνο $t=0$ φαίνεται ο δείκτης αμάρωσης του μη επεξεργασμένου δείγματος χυμού.



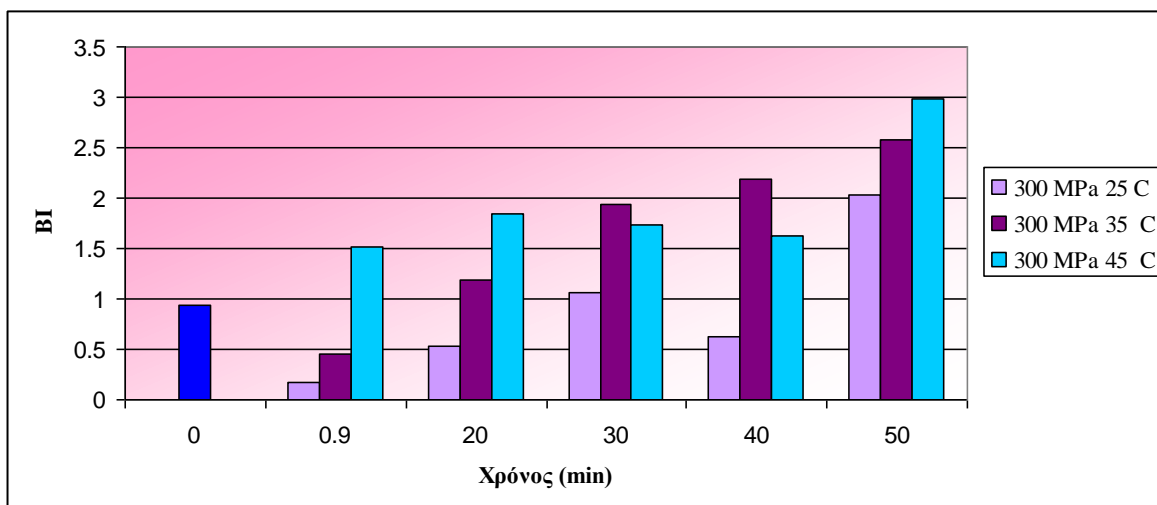
Διάγραμμα 5.17. Επίδραση του χρόνου παραμονής στον δείκτη ΔE για θερμοκρασίες επεξεργασίας 80 και 90 °C και σύγκριση με ηπιότερες θερμοκρασίες 25 με 45 °C στους ίδιους χρόνους παραμονής.

Από τα διαγράμματα 5.16. και 5.17 παρατηρούμε πως η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες (80 και 90 °C) επηρεάζει σημαντικά το χρώμα αφού παρατηρούμε πως οι τιμές το δείκτη αμαύρωσης των επεξεργασμένων δειγμάτων είναι κατά πολύ υψηλότερες του φρέσκου μη επεξεργασμένου χυμού. Από ανάλυση που έγινε με το πρόγραμμα ANOVA για τα αποτελέσματα του δείκτη αμαύρωσης σε διαφορετικές θερμοκρασίες προέκυψε τιμή P ίση με $0.0098 < 0.05$ που δείχνει πως η αύξηση της θερμοκρασίας είναι ο κυριότερος παράγοντας που συντελεί στην υποβάθμιση του χρώματος. Επίσης η τιμές του δείκτη ολικής μεταβολής χρώματος ΔΕ κυμαίνονται από 2 μέχρι σχεδόν 4 για θερμοκρασίες 80 και 90 °C ενώ αντίθετα σε χαμηλές θερμοκρασίες μέχρι 45 °C οι μεταβολές στο χρώμα είναι σχεδόν αμελητέες. Ακόμη φαίνεται πως ο χρόνος επεξεργασίας δεν επιδρά στην μεταβολή του χρώματος σε υψηλές θερμοκρασίες ενώ δεν φαίνεται να υπάρχει μεγάλη διαφορά μεταξύ των δειγμάτων που επεξεργάστηκαν στους 80 και τους 90 °C. Στις πειραματικές μετρήσεις για το δείκτη αμαύρωσης BI πραγματοποιήθηκε ανάλυση διακύμανσης ANOVA όπου η παράμετρος P υπολογίστηκε να είναι ίση με $0.598 > 0.05$ και επιβεβαίωσε ότι ο χρόνος παραμονής σε αυτές τις συνθήκες δεν επηρεάζει σημαντικά τη μεταβολή του χρώματος του χυμού. Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν με αυτά άλλων ερευνών όπου παρατηρήθηκε πως η θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες επηρεάζει σημαντικά τον δείκτη ΔΕ. Οι ανθοκυανίνες στις οποίες οφείλεται το χρώμα στο ρόδι έχει φανεί ότι γενικά αντέχουν στις υψηλές θερμοκρασίες και η υποβάθμισή τους οφείλεται κυρίως στη δράση ενζύμων όπως η πολυφαινολική οξειδάση (PPO) και η περοξειδάση οι οποίες καταλύουν την οξειδωση των φαινολικών συστατικών σε κινόνες στις οποίες οφείλεται η αλλαγή χρώματος. Η θερμότητα μπορεί να αυξήσει την δράση των ενζύμων επιταχύνοντας έτσι την υποβάθμιση των ανθοκυανών (Jaiswal et al., 2010; Patras et al., 2009b). Η πολυφαινολική οξειδάση έχει βρεθεί πως σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 80 °C αρχίζει να χάνει τη δραστηριότητά της η οποία όμως εξαρτάται σημαντικά και από το pH και το υπόστρωμα στο οποίο βρίσκεται. Άλλα οξειδωτικά ένζυμα παρουσιάζουν ακόμη μεγαλύτερη αντοχή στη θερμότητα (Schweigert et al., 2005). Παρατηρούμε επίσης ότι και ο δείκτης αμαύρωσης είναι υψηλός. Το μαύρισμα που παρατηρήθηκε στην επεξεργασία με θέρμανση μπορεί να οφείλεται και σε μη ενζυμικές αντιδράσεις. Τα σάκχαρα του χυμού συνήθως φρουκτόζη και γλυκόζη αντιδρούν με αμινοξέα όπως γλουταμίνη και αργινίνη. Στη συνέχεια παράγονται ενδιάμεσα προϊόντα όπως η υδροξυμεθυλοφουρουράλη των

οποίων η παρουσία είναι ενδεικτική της μη ενζυμικής αμαύρωσης. Τέλος σχηματίζονται μελανοϊδίνες στις οποίες οφείλεται η αλλοίωση στο χρώμα (Gogus et al., 1998).

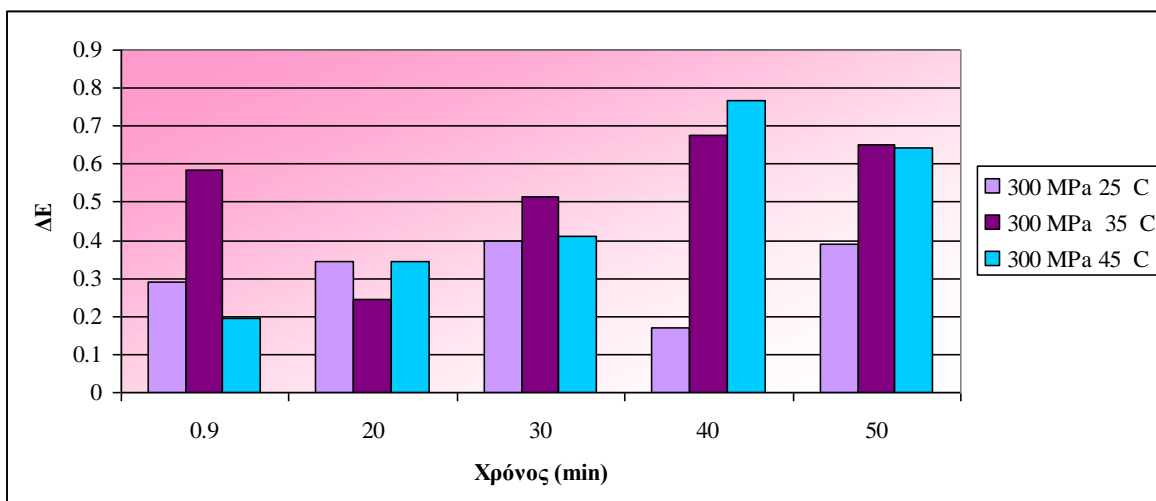
5.2.2. Επίδραση διεργασίας ΥΥΠ στο χρώμα.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η επίδραση του χρόνου παραμονής του δείγματος υπό πίεση στο δείκτη αμαύρωσης του χυμού καθώς και η επίδραση της θερμοκρασίας. Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων.



Διάγραμμα 5.18. Η επίδραση των διαφορετικών χρόνων παραμονής και θερμοκρασιών στον δείκτη αμαύρωσης, BI, των δειγμάτων σε επεξεργασία ΥΥΠ στα 300 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 25, 35 και 45 °C. Στο χρόνο $t=0$ min φαίνεται ο δείκτης αμαύρωσης του μη επεξεργασμένου χυμού.

Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα για το δείκτη μεταβολής ολικού χρώματος των δειγμάτων.

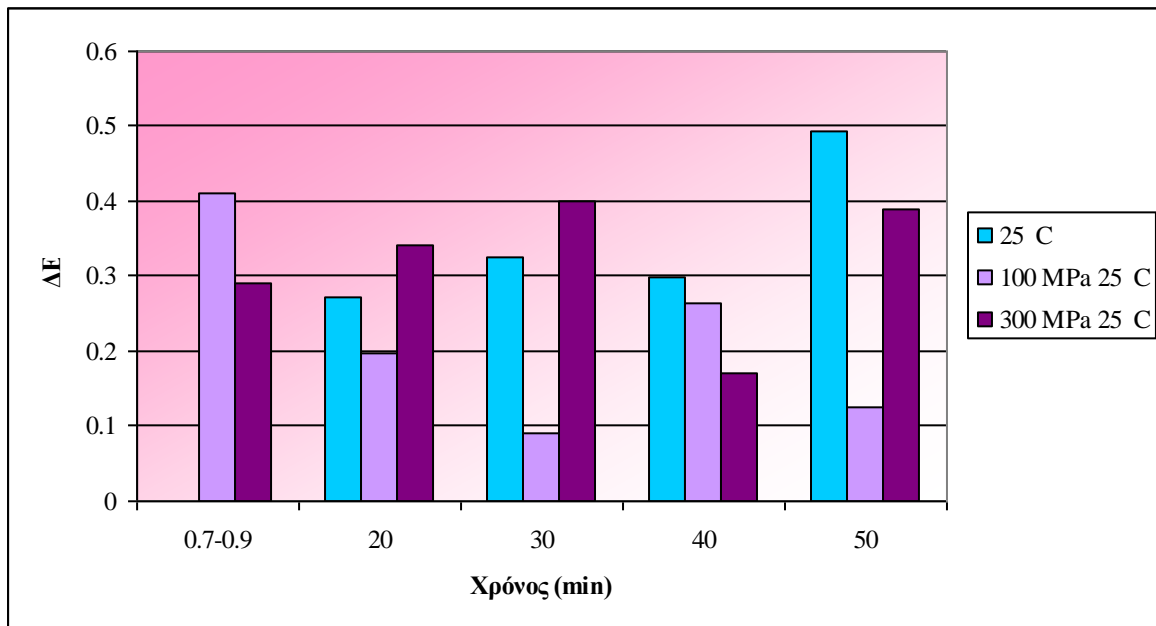


Διάγραμμα 5.19. Η επίδραση των διαφορετικών χρόνων παραμονής και θερμοκρασιών στον δείκτη μεταβολής ολικού χρώματος ΔE , των δειγμάτων σε επεξεργασία ΥΥΠ στα 300 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 25, 35 και 45 °C.

Από το διάγραμμα 5.18, σε αντίθεση με τις μεγαλύτερες θερμοκρασίες της θερμικής επεξεργασίας, σε ηπιότερες θερμοκρασίες παρατηρούμε εξάρτηση του δείκτη BI από το χρόνο επεξεργασίας. Ακόμη στο διάγραμμα φαίνεται η εξάρτηση του δείκτη αμαύρωσης από τη θερμοκρασία. Παρατηρούμε ότι με αύξηση του χρόνου παραμονής αυξάνεται ο δείκτης αμαύρωσης. Η αύξηση αυτή γίνεται εντονότερη με αύξηση της θερμοκρασίας. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για τη μεταβολή του χρώματος στο διάγραμμα 5.19. η οποία οφείλεται κυρίως στην παράμετρο a^* των χρωματομετρικών παραμέτρων που εκφράζει την ερυθρότητα και στην περίπτωση του ροδιού οφείλεται στις ανθοκυανίνες. Αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί και σε άλλες έρευνες όπου φαίνεται πως η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής επηρεάζουν το χρώμα (Verbeyst et al., 2010). Ακόμη, στο διάγραμμα 5.18 γίνεται και σύγκριση με το ανεπεξέργαστο χυμό και παρατηρούμε ότι για χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες (300 MPa, 25 και 35 °C) και μικρό χρόνο παραμονής των δειγμάτων παρατηρείται βελτίωση του χρώματος γεγονός που έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές και όπως αναφέρθηκε προηγουμένως αποδίδεται στην διάρρηξη των κυτταρικών μεμβρανών με αποτέλεσμα να διαπερνούν στον

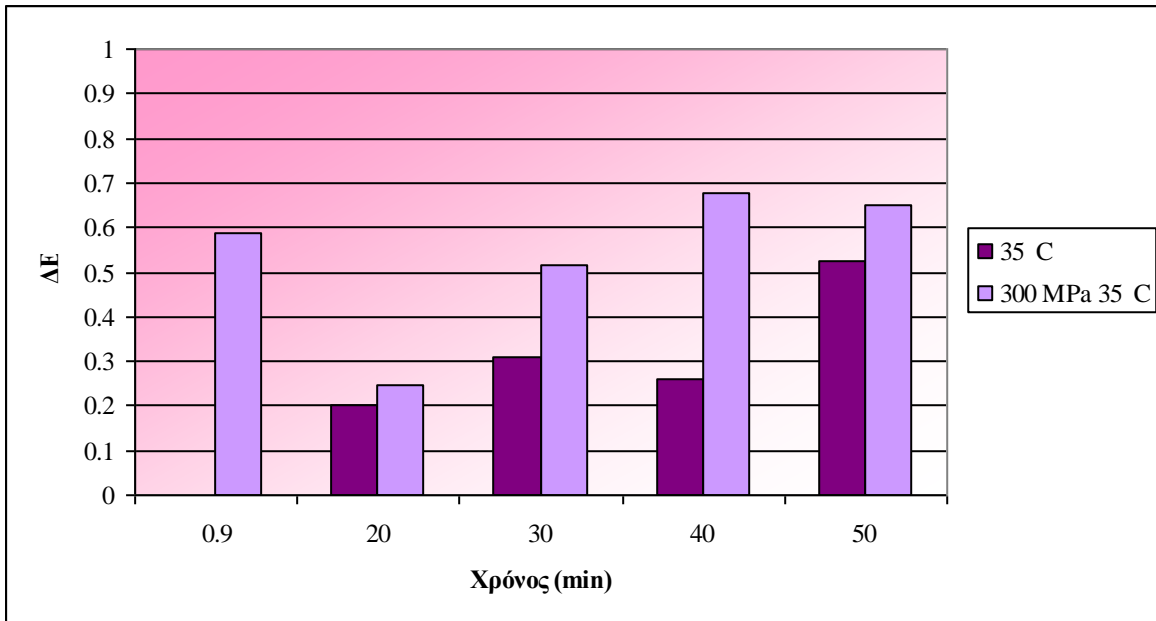
εξωκυτταρικό χώρο οι ανθοκυανίνες που ευθύνονται για το χρώμα του χυμού (McInerney et al., 2007; Patras A. et al., 2009a).

Ακολουθούν διαγράμματα όπου γίνεται σύγκριση στη μεταβολή χρώματος δειγμάτων που επεξεργάστηκαν με ΥΥΠ σε συνδυασμό με θερμοκρασία και άλλων δειγμάτων που παρέμειναν στην ίδια θερμοκρασία για ίδιο χρόνο παραμονής.



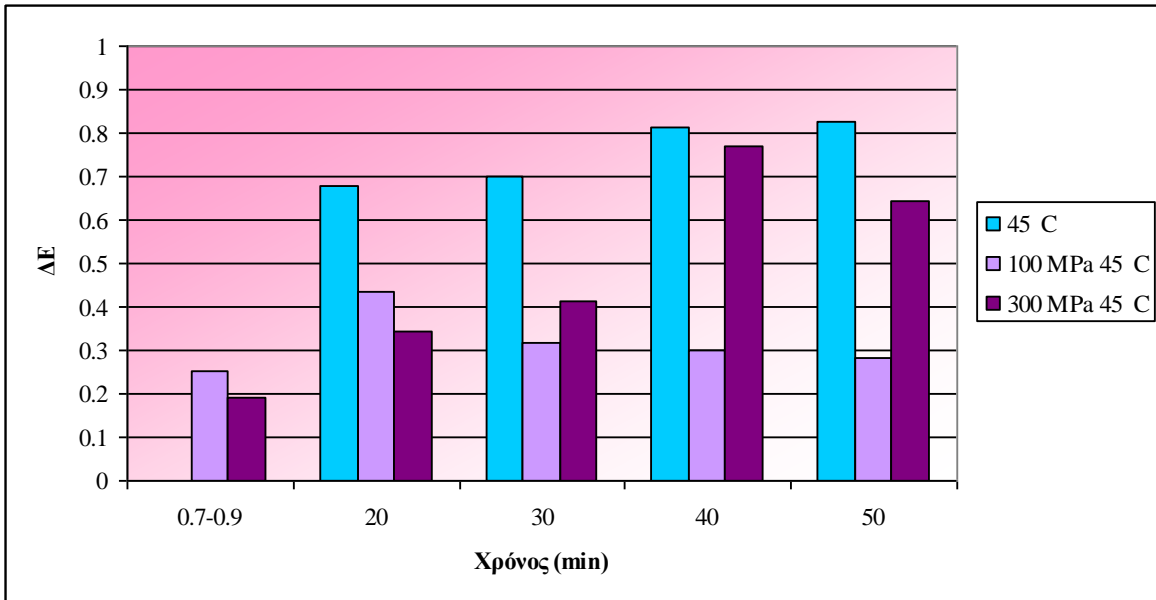
Διάγραμμα 5.20 Η επίδραση της πίεσης στον δείκτη ολικής μεταβολής χρώματος για συνθήκες επεξεργασίας ΥΥΠ στα 100 και 300 MPa και θερμοκρασία 25 °C και σύγκριση με μη συμπιεσμένο δείγμα στην ίδια θερμοκρασία.

Από το διάγραμμα 5.20 παρατηρούμε πως η μεταβολή χρώματος στη θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν επηρεάζεται σημαντικά από την πίεση. Στατιστική ανάλυση που έγινε για τα δεδομένα χρώματος σε διαφορετικές πιέσεις και ισοθερμοκρασιακές συνθήκες επιβεβαιώνει την παρατήρηση αυτή καθώς η τιμή του P ήταν $0.819 > 0.05$. Φαίνεται ακόμη πως η πίεση του δείγματος στα 100 MPa βελτίωσε το χρώμα του χυμού.



Διάγραμμα 5.21 Η επίδραση της πίεσης στον δείκτη ολικής μεταβολής χρώματος για συνθήκες επεξεργασίας ΥΥΠ στα 300 MPa και θερμοκρασία 35 °C και σύγκριση με μη συμπιεσμένο δείγμα στην ίδια θερμοκρασία.

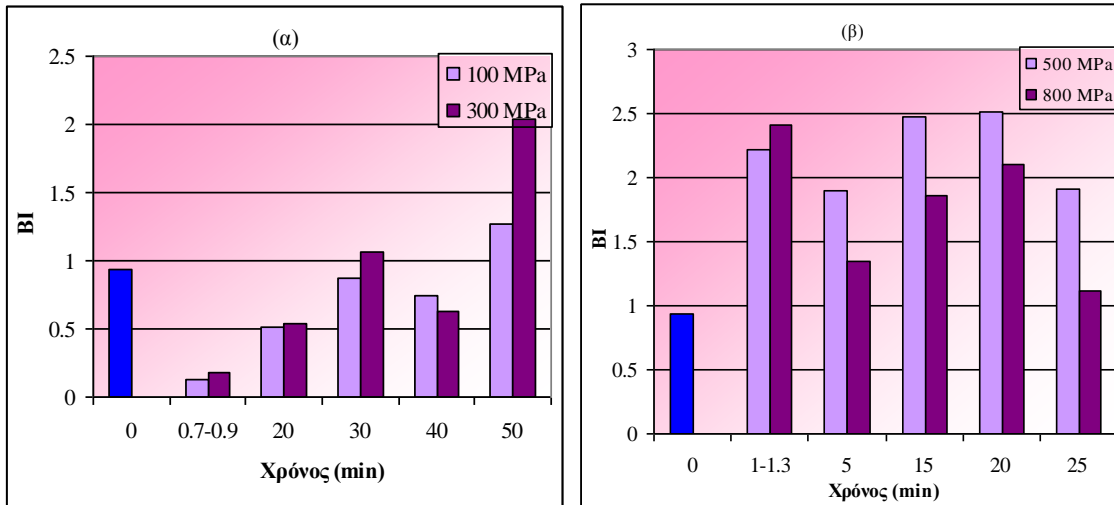
Στο διάγραμμα 5.21 φαίνεται πως ο συνδυασμός πίεσης 300 MPa και θερμοκρασίας 35 °C επηρέασε σε κάποιον βαθμό το χρώμα σε σχέση με τον χυμό που επεξεργάστηκε σε ατμοσφαιρική πίεση. Ακόμη αυτό που παρατηρείται σε μερικά από τα διαγράμματα αλλά και στο διάγραμμα 5.21 είναι πως για τον πρώτο χρόνο επεξεργασίας η μεταβολή στο χρώμα είναι αρκετά μεγάλη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην παρουσία ενζύμων όπως οξειδασών που για μικρό χρόνο παραμονής δεν έχουν προλάβει να απενεργοποιηθούν με αποτέλεσμα την υποβάθμιση του χρώματος.



Διάγραμμα 5.22 Η επίδραση της πίεσης στον δείκτη ολικής μεταβολής χρώματος για συνθήκες επεξεργασίας ΥΥΠ στα 100 και 300 MPa και θερμοκρασία 45 °C και σύγκριση με μη συμπιεσμένο δείγμα στην ίδια θερμοκρασία.

Στο διάγραμμα 5.22, όπως και στο 5.20 παρατηρείται βελτίωση του χρώματος στα δείγματα που επεξεργάστηκαν με ΥΥΠ στα 100 MPa καθώς και για πιέσεις 300 MPa και χρόνο παραμονής μέχρι 30 min.

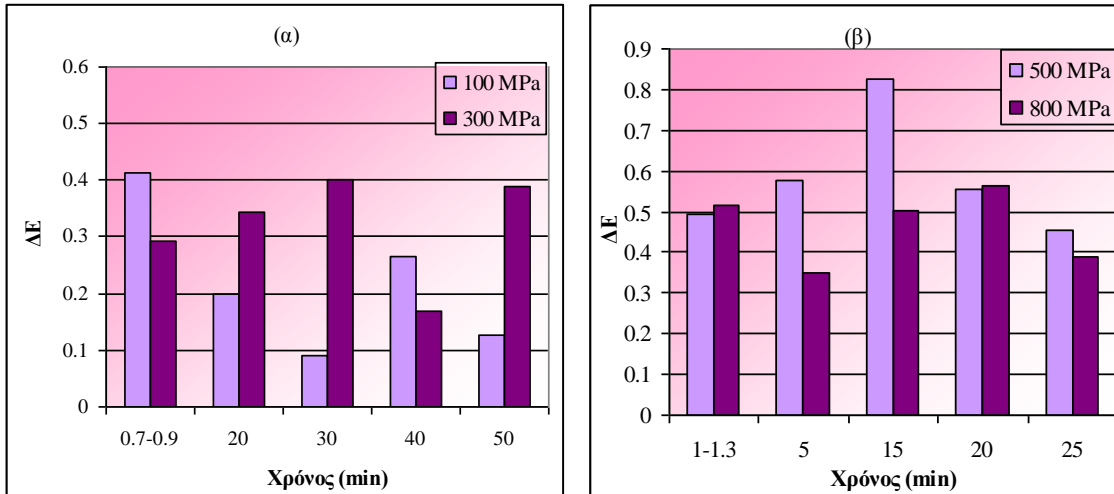
Στη συνέχεια φαίνεται η επίδραση της πίεσης στο δείκτη αμαύρωσης για ίδια θερμοκρασία επεξεργασίας και διάφορους χρόνους παραμονής δειγμάτων.



Διάγραμμα 5.23. Η εξάρτηση του δείκτη αμαύρωσης, BI , από την πίεση για συνθήκες (α) 100 και 300 MPa και (β) 500, 600 και 800 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 25 °C. Στο χρόνο $t=0$ min φαίνεται ο δείκτης BI του μη επεξεργασμένου χυμού.

Παρατηρούμε πως σε σχέση με το δείκτη αμαύρωσης στις θερμικές επεξεργασίες η επεξεργασία με υπερυψηλή πίεση δεν μετέβαλε πολύ το χρώμα καθώς οι μέγιστες τιμές φτάνουν μέχρι το 2,5. Μάλιστα σε σχέση με το μη επεξεργασμένο δείγμα, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πιέσεις μέχρι 300 MPa και χρόνο παραμονής μέχρι 20 min παρατηρούμε βελτίωση του χρώματος.

Ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα όπου αποτυπώνεται η επίδραση της επεξεργασίας στον δείκτη μεταβολής ολικού χρώματος ΔΕ.

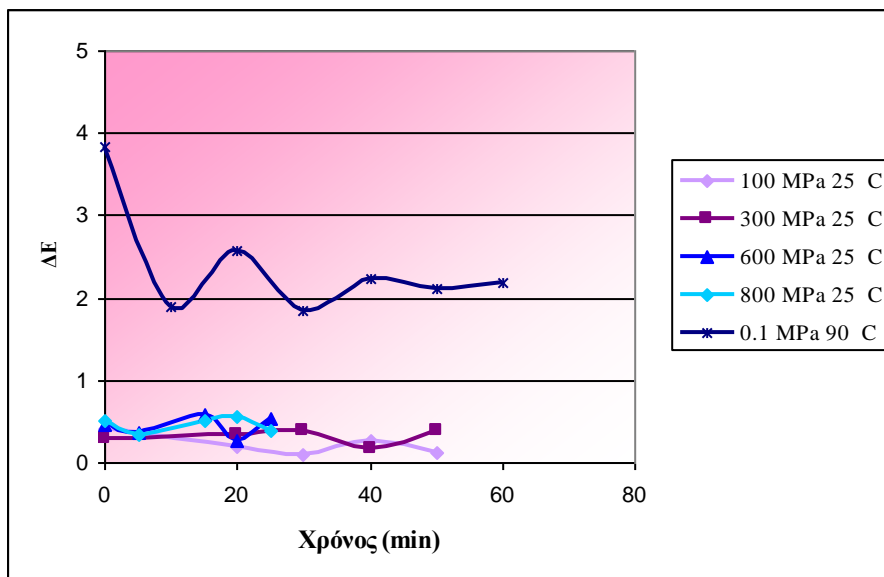


Διάγραμμα 5.24. Η εξάρτηση της μεταβολής ολικού χρώματος, ΔE , από την πίεση για συνθήκες (α) 100 και 300 MPa και (β) 500, 600 και 800 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 25 °C.

Παρατηρούμε και στην περίπτωση του δείκτη ΔE ότι η μεταβολή του χρώματος λόγω πίεσης είναι πολύ μικρή σε σχέση με τις θερμικές διεργασίες καθώς η μέγιστη τιμή του δείκτη φτάνει περίπου στο 0.83 για πίεση 500 MPa ενώ κατά τη θερμική επεξεργασία η ολική μεταβολή χρώματος έφτανε μέχρι και το 3.5.

5.2.3 Συγκριτικά αποτελέσματα της θερμικής επεξεργασίας και της ΥΥΠ στο χρώμα του χυμού

Αρχικά θέλουμε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα της θερμικής επεξεργασίας με αυτά της επεξεργασίας ΥΥΠ για διαφορετικές συνθήκες πίεσης.

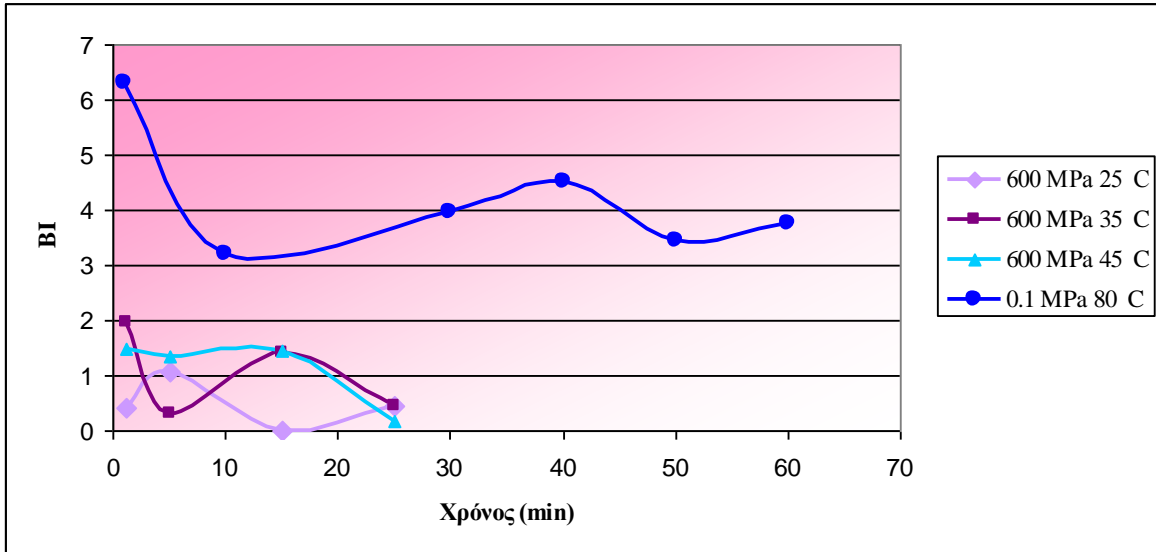


Διάγραμμα 5.25. Συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής του ολικού χρώματος, ΔE , μετά από θερμική επεξεργασία στους $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ και επεξεργασίας με ΥΥΠ για πιέσεις 100, 300, 600 και 800 MPa και θερμοκρασία $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Παρατηρούμε πως η επίδραση της πίεσης σε σχέση με αυτή της θερμοκρασίας είναι σχεδόν αμελητέα. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί καθώς οι ανθοκυανίνες που ευθύνονται κατά κύριο λόγο για το χρώμα του ροδιού δεν αλλοιώνονται δομικά από την πίεση όπως αλλοιώνονται άλλα μεγαλύτερα μόρια. Η υπερυψηλή πίεση έχει βρεθεί να οδηγεί σε απενεργοποίηση των οξειδωτικών ενζύμων, όπως η πολυφαινολική οξειδάση, η δράση των οποίων οδηγεί σε φαινόμενα αμαύρωσης τα οποία υποβαθμίζουν το χρώμα. Ταυτόχρονα, η ΥΥΠ έχει αποδειχτεί ότι δεν επιδρά στις ανθοκυανίνες. Αντίθετα, η θερμοκρασία συμβάλλει στη υποβάθμισή τους είτε επειδή δεν επιτυγχάνεται πάντα η απενεργοποίηση οξειδωτικών ενζύμων είτε με τη θερμική υποβάθμιση του χρώματος.

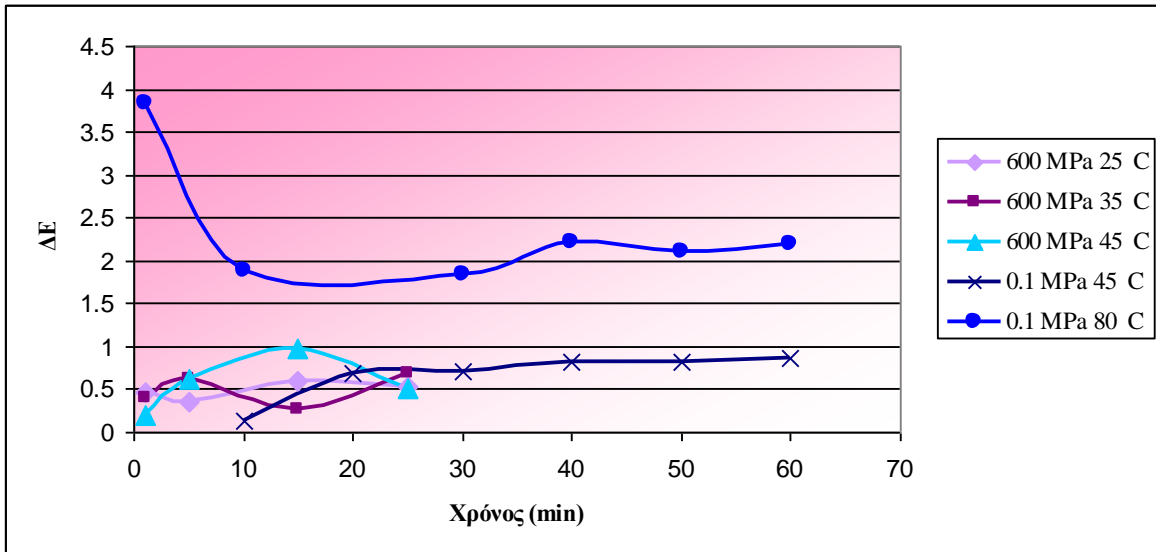
Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε πως ο συνδυασμός υψηλής πίεσης με ήπιες θερμοκρασίες ($25\text{-}45\text{ }^{\circ}\text{C}$) δεν αλλοιώνει το χρώμα του χυμού. Αντίθετα στη θερμική διεργασία ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$) παρατηρείται αμαύρωση του χυμού η οποία είναι ορατή και οργανοληπτικά. Επίσης έχει παρατηρηθεί πως ενώ και η πίεση μπορεί να αλλοιώσει σε ένα βαθμό το χρώμα έχει πολύ μικρότερη επίδραση από αυτή της θερμοκρασίας. Μάλιστα σε σχετική έρευνα φάνηκε πως σε πιέσεις περιβάλλοντος οι ανθοκυανίνες παρουσίασαν

μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης συνεπώς και μεγάλη εξάρτηση από τη θερμοκρασία η οποία μειώνεται με την αύξηση της πίεσης (Verbeyst et al., 2010).



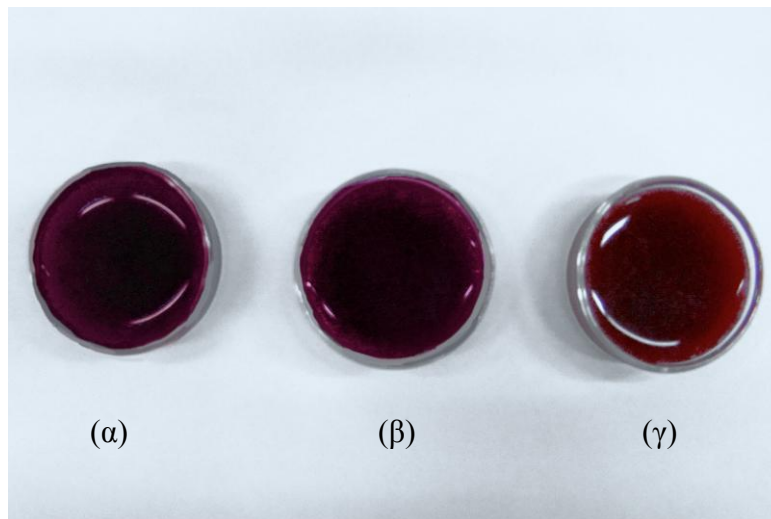
Διάγραμμα 5.26. Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμικής διεργασίας και της διεργασίας με υπερυψηλή πίεση 600 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασίες από 25 έως 45 °C στον δείκτη αμάρωσης, BI.

Στο διάγραμμα 5.27 φαίνεται πως η πίεση σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας (25-45 °C) δεν επιδρά στο χρώμα του χυμού. Αντίθετα, παρατηρείται μεγάλη μεταβολή χρώματος μετά από θερμική επεξεργασία στους 80 °C.



Διάγραμμα 5.27. Συγκριτικό διάγραμμα της επίδρασης της θερμικής διεργασίας και της διεργασίας με υπερυψηλή πίεση 600 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασίες από 25 έως 45 °C στη μεταβολή του ολικού χρώματος, ΔΕ..

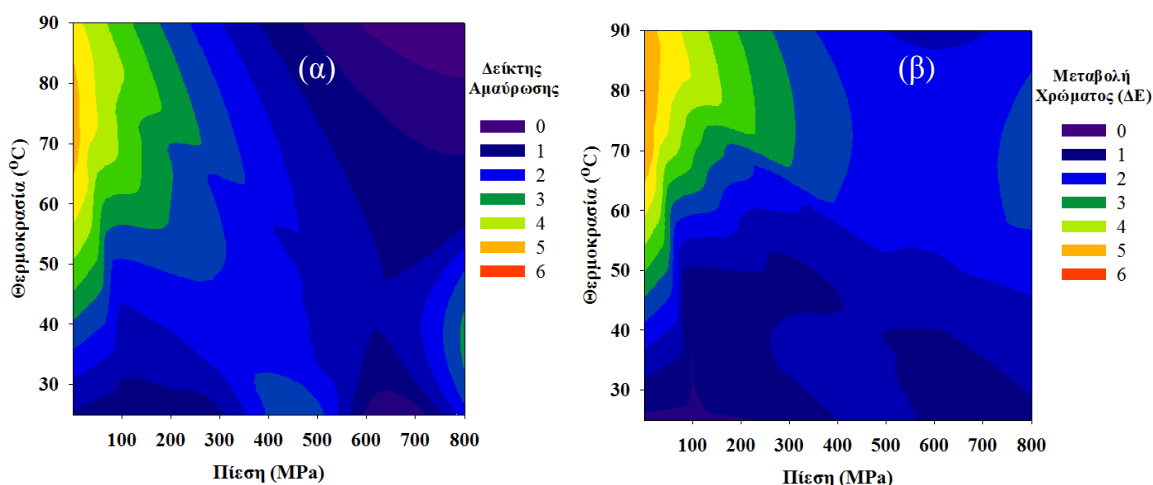
Ακολουθεί φωτογραφία όπου φαίνεται η διαφορά στο χρώμα δείγματος χυμού που επεξεργάστηκε με ΥΥΠ και θερμικά σε σχέση με το μη επεξεργασμένο δείγμα.



Εικόνα 5.1. Φωτογραφία από δείγματα χυμού όπου φαίνεται η διαφορά στο χρώμα μετά από επεξεργασία με ΥΥΠ και επεξεργασία με θέρμανση σε σχέση με το μη επεξεργασμένο δείγμα.

(α) μη επεξεργασμένος χυμός, (β) ΥΥΠ 600 MPa, 35 °C, 25 min, (γ) 80 °C, 1 min.

Ακολουθούν διαγράμματα όπου λαμβάνονται υπόψη όλες οι παράμετροι που επηρεάζουν το χρώμα του δείγματος χυμού.



Διάγραμμα 5.28. Η επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης (α) στον δείκτη αμαύρωσης και (β) στον δείκτη μεταβολής ολικού χρώματος.

Στα διαγράμματα 5.28. (α) και (β) φαίνεται για άλλη μια φορά πως ο σημαντικότερος παράγοντας υποβάθμισης του χρώματος είναι η αύξηση της θερμοκρασίας και όχι η αύξηση της πίεσης.

5.3. Επίδραση της επεξεργασίας με θέρμανση και ΥΥΠ στη συγκέντρωση βιταμίνης C

Η μέτρηση της συγκέντρωσης της βιταμίνης C στα δείγματα έγινε με υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία με τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης L-ασκορβικού οξέως. Για τον προσδιορισμό του περιεχόμενου L-ασκορβικού οξέως χρησιμοποιήθηκε καμπύλη αναφοράς που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 4.3.2. Στον ανεπεξεργαστο χυμό βρέθηκε πως η συνολική περιεκτικότητα σε L-ασκορβικό οξύ ήταν 21,2 mg/100mL.

5.3.1. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέως

Αρχικά είναι σκόπιμο να μελετήσουμε την επίδραση του χρόνου παραμονής στην συγκέντρωση της βιταμίνης C. Στον πίνακα που ακολουθεί βλέπουμε τα δεδομένα χρόνου και συγκέντρωσης L- ασκορβικού οξέως.

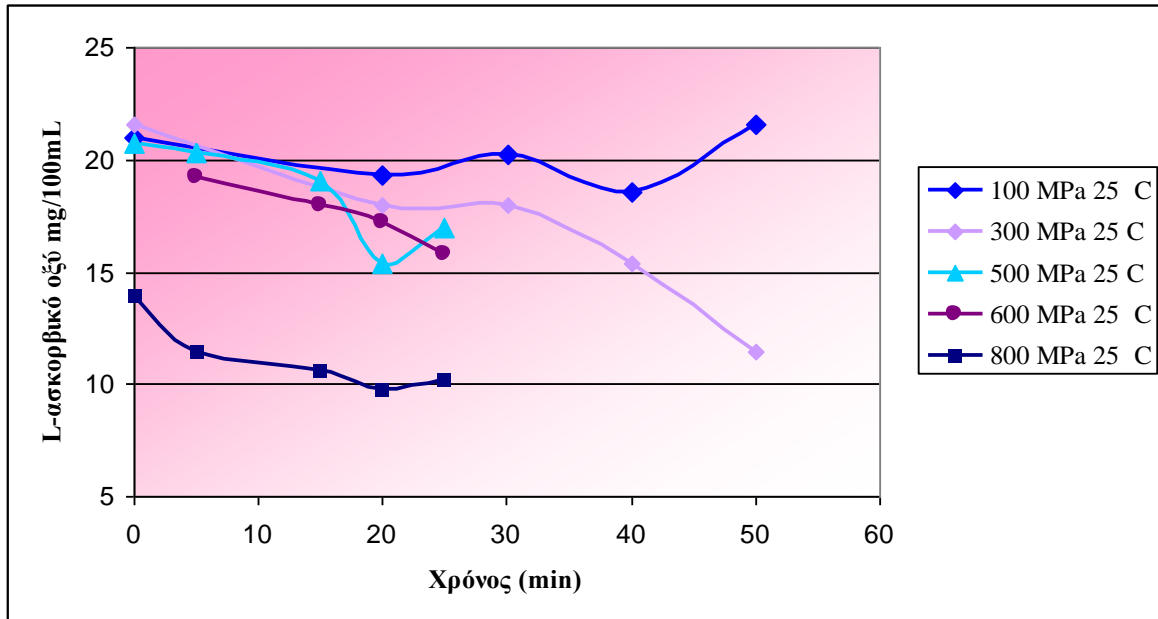
Πίνακας 5.4. Εξάρτηση της συγκέντρωσης L-ασκορβικού οξέως στα δείγματα χυμού από τον χρόνο θερμικής επεξεργασίας στους 80 °C.

Χρόνος (min)	[L-ασκορβικού οξύ] mg/100ml
1	11.5
10	10.1
20	5.4
30	6.3
40	4.9
50	4.7
60	4.0

Από τον παραπάνω πίνακα παρατηρούμε πως η συγκέντρωση του L-ασκορβικού οξέως μειώνεται με το χρόνο επεξεργασίας γεγονός που αποδεικνύει την ευαισθησία της στην θερμοκρασία. Σε αντίστοιχα αποτελέσματα έχουν καταλήξει και άλλες έρευνες. Για παράδειγμα σε έρευνα που έγινε για τον χυμό ανανά η συγκέντρωση βιταμίνης C μειώθηκε κατά 25 % μετά από επεξεργασία στους 45 °C, ποσοστό το οποίο ανέβηκε στο 60-70 % για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 70 °C (Taoukis et al., 1998).

5.3.2. Επίδραση της ΥΥΠ στη συγκέντρωση της βιταμίνης C

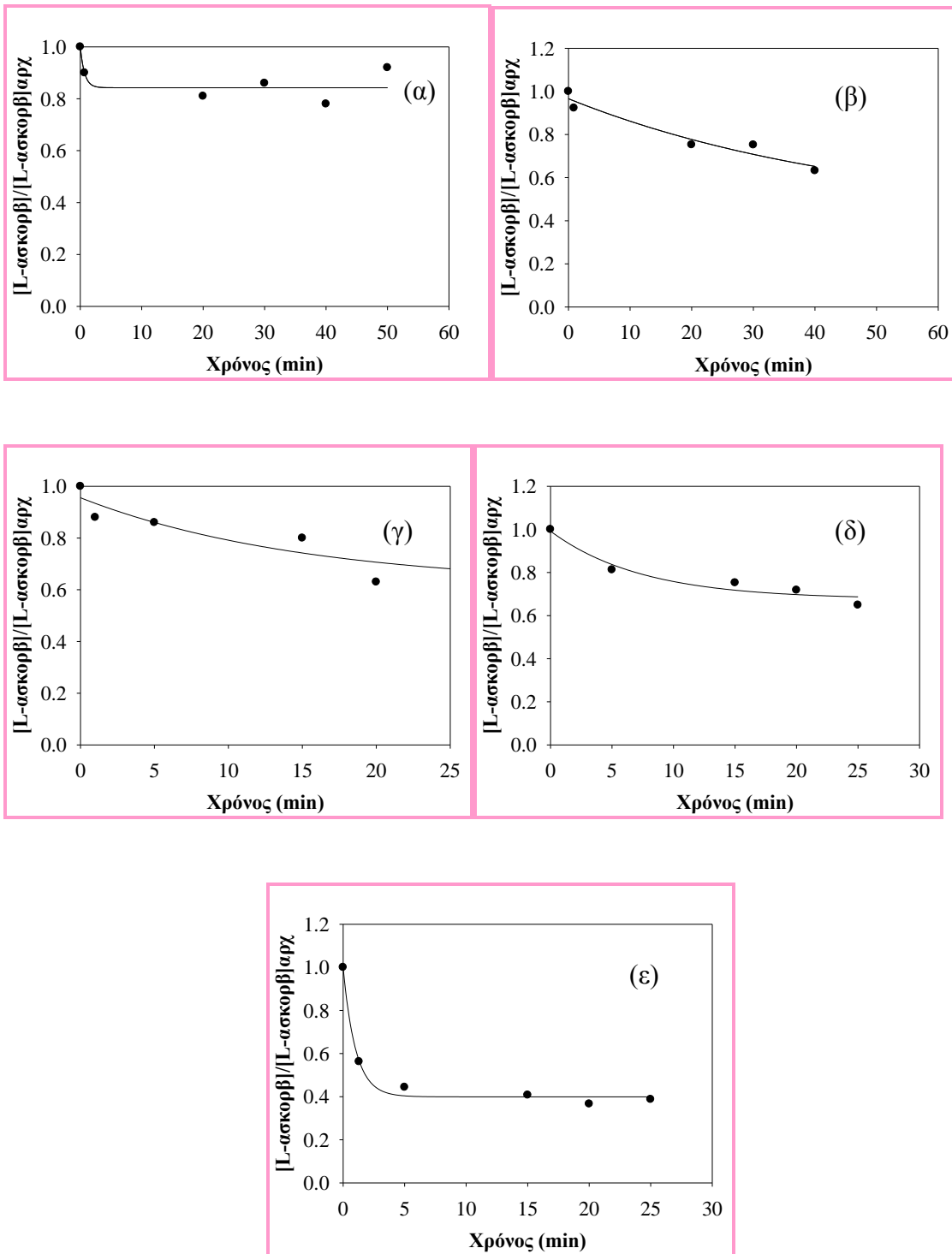
Αρχικά, μελετήθηκε πως η πίεση επιδρά στη συγκέντρωση του L-ασκορβικού οξέως. Παρατηρήθηκε πως η αύξηση της πίεσης επιδρά σε κάποιον βαθμό στη συγκέντρωση του L-ασκορβικού οξέως. Ακολουθεί σχετικό διάγραμμα.



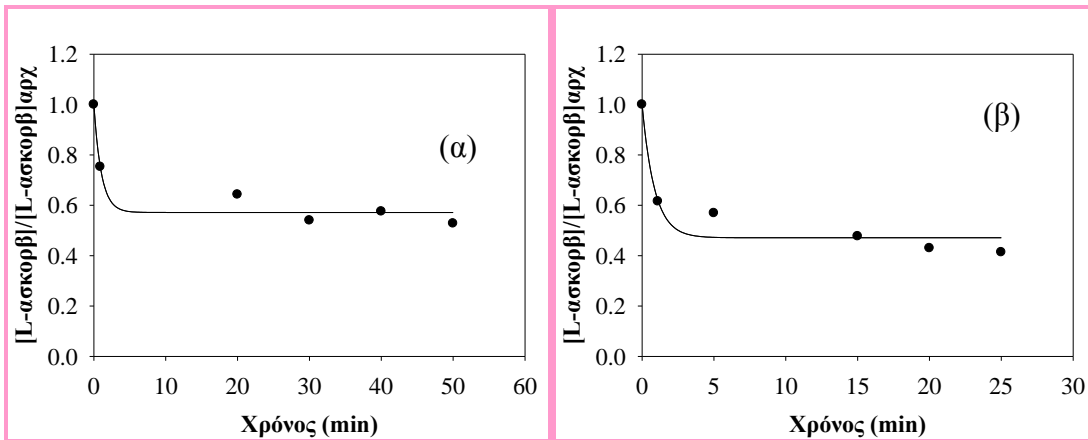
Διάγραμμα 5.29. Η επίδραση της εφαρμογής ΥΥΠ στην συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέως για διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασία 25 °C.

Από το διάγραμμα 5.29. φαίνεται πως με αύξηση της πίεσης η μείωση της συγκέντρωσης του L-ασκορβικού οξέως είναι εντονότερη. Χαρακτηριστικό είναι ότι ενώ η εφαρμογή πίεσης στα 100 MPa για χρόνο 20 min οδήγησε σε συγκέντρωση του επεξεργασμένου χυμού 20 mg/100ml, αύξηση της πίεσης στα 800 MPa και για τον ίδιο χρόνο επεξεργασίας οδήγησε σε μείωση της συγκέντρωσης στα 10 mg/100ml.

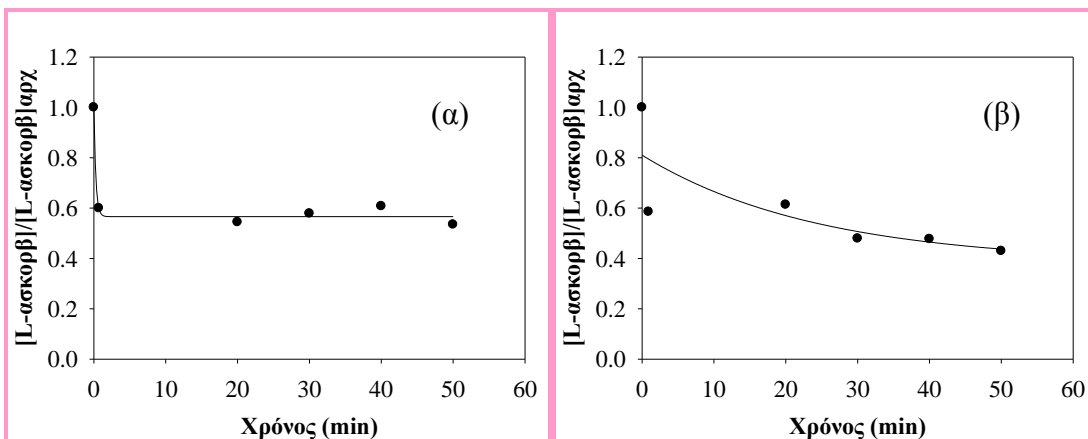
Στα διαγράμματα που ακολουθούν (5.30-5.32) απεικονίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του L-ασκορβικού οξέως σε συνάρτηση με το χρόνο για ισοθερμοκρασιακές συνθήκες και διαφορετικές πιέσεις.

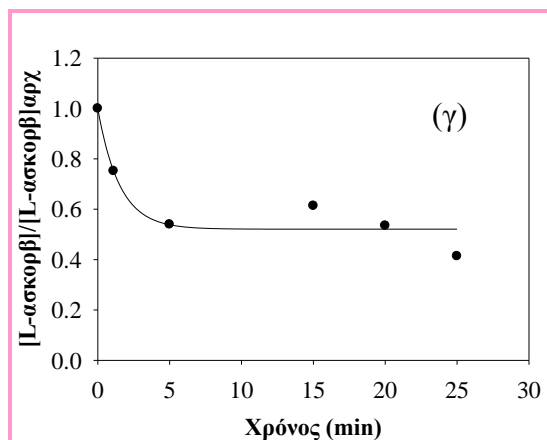


Διάγραμμα 5.30. Η επίδραση της πίεσης στην εναπομένουσα συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέως με την εφαρμογή πίεσης (α) 100, (β) 300, (γ) 500, (δ) 600 και (ε) 800 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 25 °C. Το $[L-ασκορβ]_{αρχ}$ είναι η συγκέντρωση σε ασκορβικό οξύ του φρέσκου δείγματος χυμού και στο χρόνο $t=0$ φαίνεται ο ανεπεξέργαστος χυμός.



Διάγραμμα 5.31. Η επίδραση της πίεσης στην εναπομένουσα συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέως με την εφαρμογή πίεσης (α) 300 και (β) 600 σε συνδυασμό με θερμοκρασία 35 °C. Το $[L\text{-ασκορβικό}]_{\text{αρχ}}$ είναι η συγκέντρωση σε ασκορβικό οξύ του φρέσκου δείγματος χυμού και στο χρόνο $t=0$ φαίνεται ο ανεπεξέργαστος χυμός.





Διάγραμμα 5.32. Η επίδραση της πίεσης στην εναπομένουσα συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέως με την εφαρμογή πίεσης (α) 100 (β)300 και (γ) 600 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 45 °C. Το [L-ασκορβικό]αρχ είναι η συγκέντρωση σε ασκορβικό οξύ του φρέσκου δείγματος χυμού χυμού και στο χρόνο t=0 φαίνεται ο ανεπεξέργαστος χυμός.

Στα διαγράμματα 5.30-5.32 έγινε προσαρμογή εξίσωσης μέσω του προγράμματος SigmaPlot. Η εξίσωση που περιγράφει καλύτερα τη μείωση του ποσοστού της εναπομένουσας συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέως από το χρόνο επεξεργασίας με ΥΥΠ δίνεται στην εξίσωση 5.2:

$$[L-ασκορβ]/[L-ασκορβ]αρχ = y_0 + 0.46 \times e^{(-bt)} \quad (5.2)$$

Όπου, t ο χρόνος επεξεργασίας των δειγμάτων. Ακολουθεί ένας πίνακας όπου παρουσιάζονται οι παράμετροι της παραπάνω εξίσωσης για κάθε συνθήκη επεξεργασίας ΥΥΠ.

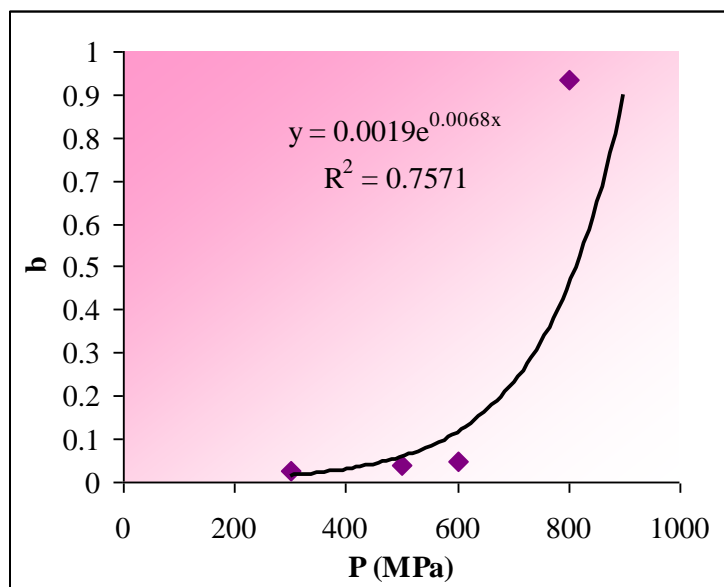
Πίνακας 5.5. Οι παράμετροι της εξίσωσης 5.2. για τις διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας ΥΥΠ.

Συνθήκες Επεξεργασίας		Παράμετροι Εξίσωσης		Συντελεστής Συσχέτισης
Θερμοκρασία (°C)	Πίεση (MPa)	y_0	b	R^2
25	300	0.5072	0.0278	0.9399
25	500	0.4898	0.0377	0.8219
25	600	0.5095	0.0461	0.9204
25	800	0.4279	0.9354	0.9363
35	300	0.5652	0.9979	0.9460
35	600	0.4846	1.1079	0.9245
45	300	0.5023	1.5777	0.9326
45	600	0.5249	0.6467	0.9046

Η παράμετρος b της παραπάνω εξίσωσης φαίνεται πως έχει κάποια φυσική σημασία και εκφράζει το ρυθμό μείωσης της συγκέντρωσης του L-ασκορβικού οξέος. Μάλιστα, παρατηρήθηκε πως συσχετίζεται με την πίεση σε συνθήκες θερμοκρασίας 25 °C και εύρος πιέσεων από 300 έως 600 MPa παρουσιάζοντας μια εκθετική συσχέτιση που περιγράφεται από την εξίσωση 5.3:

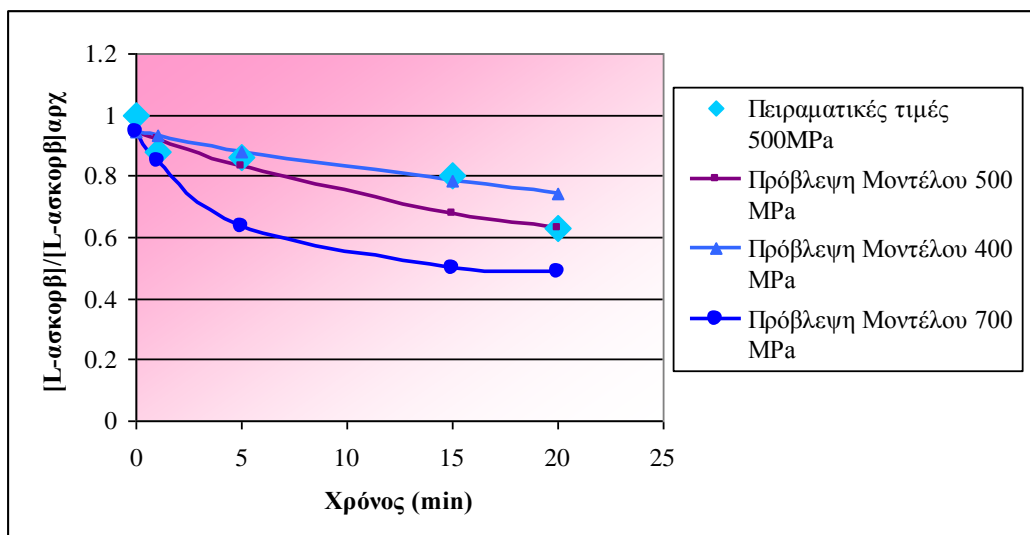
$$b = 0.0019e^{0.0068P} \quad (5.3.)$$

Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα συσχέτισης της παραμέτρου b με την πίεση.



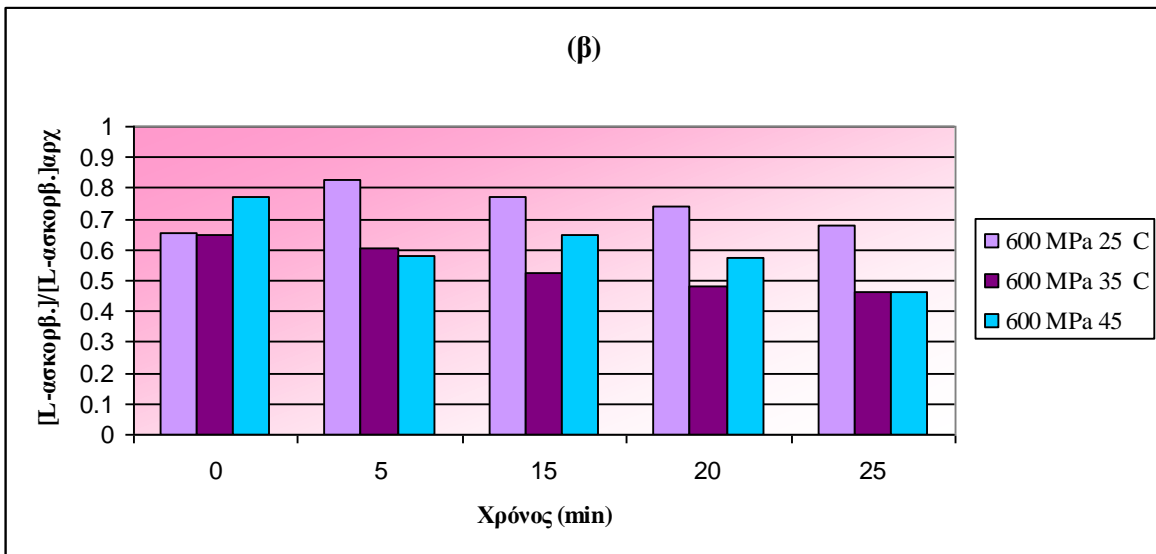
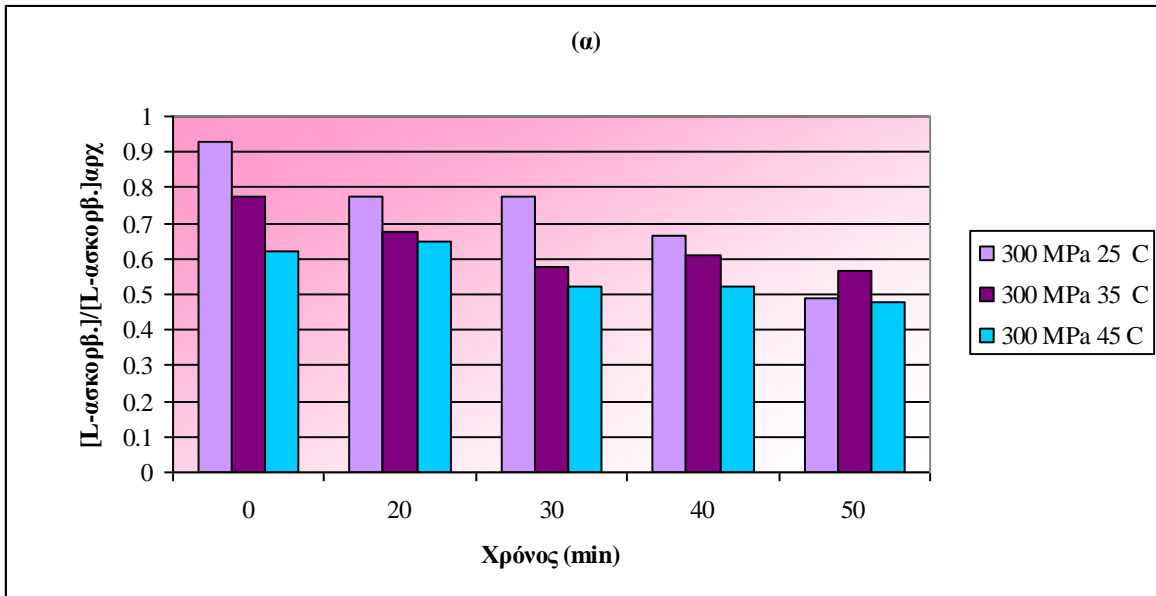
Διάγραμμα 5.33. Η εξάρτηση του ρυθμού, b , από την πίεση σε διεργασίες ΥΥΠ σε συνδυασμό με θερμοκρασία 25 °C.

Στο παραπάνω διάγραμμα η προσαρμογή της εξίσωσης έγινε για τα δεδομένα των 300,500, 600 και 800 MPa σε θερμοκρασία 25 °C. Από την παραπάνω εξίσωση (5.3) για θερμοκρασία 25 °C και συνθήκες πίεσης από 300 έως 600 MPa μπορεί να βρεθεί η παράμετρος b η οποία αν αντικατασταθεί στην εξίσωση (5.2.) μας δείνει την πρόβλεψη της εναπομένουσας συγκέντρωσης L-ασκορβικού οξέος σε συνάρτηση με το χρόνο παραμονής χυμού ροδιού σε συνθήκες ΥΥΠ. Η παράμετρος y_0 της εξίσωσης (5.2.) εκφράζει την εναπομένουσα συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέος μετά από άπειρο χρόνο παραμονής του δείγματος σε αυτές τις συνθήκες και για το συγκεκριμένο εύρος τιμών πίεσης παίρνει κατά μέσο όρο την τιμή 0.4836. Από το μοντέλο που περιγράφηκε έγινε πρόβλεψη της μείωσης της συγκέντρωσης του L-ασκοβικού οξέος με το χρόνο για συνθήκες πίεσης 500 MPa η οποία επαληθεύτηκε από τις πειραματικές μετρήσεις στα 500 MPa. Επίσης έγινε πρόβλεψη της μείωσης της συγκέντρωσης του ασκορβικού οξέος με το χρόνο για πιέσεις 400 και 700 MPa για θερμοκρασία 25 °C. Ακολουθεί το αντίστοιχο διάγραμμα.



Διάγραμμα 5.34 Πρόβλεψη της μείωσης της συγκέντρωσης του L-ασκορβικού οξέος για 500 MPa που επιβεβαιώθηκε από τα πειραματικά δεδομένα και δεδομένα για την πρόβλεψη για πίεση 400 και 700 MPa στους 25 °C

Στα ακόλουθα διαγράμματα 5.35 (α) και (β) απεικονίζεται η μείωση του περιεχόμενου L-ασκορβικού οξέως σε δείγματα χυμού τα οποία έχουν επεξεργαστεί με την εφαρμογή πιέσεων 300 και 600 MPa, όπου η εφαρμογή της πίεσης έχει συνδυαστεί με τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, 25, 35 και 45 °C.



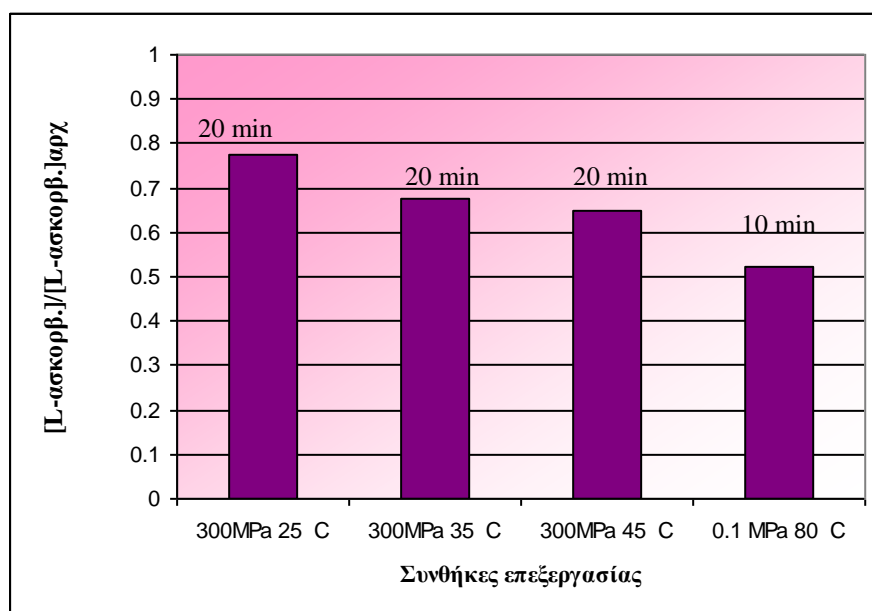
Διάγραμμα 5.35. Εναπομένουσα περιεκτικότητα L-ασκορβικού οξέως σε ισοβαρείς διεργασίες ΥΥΠ (α) 300 και (β) 600 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 25, 35 και 45 °C.

Από τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται πώς με την αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται η εναπομένουσα συγκέντρωση του L- ασκορβικού οξέως. Η βιταμίνη C είναι ευαίσθητη στη θερμοκρασία καθώς ακόμη και ήπιες σχετικά θερμοκρασίες είναι ικανές να μειώσουν τη συγκέντρωσή της περίπου στο μισό της αρχικής. Η μείωση του L-ασκορβικού οξέως είναι ακόμα μεγαλύτερη όταν η θερμοκρασία συνδυάζεται με υψηλές πιέσεις. Σε σχετικές έρευνες έχει παρατηρηθεί πως η επίδραση της πίεσης στην συγκέντρωση της

βιταμίνης C είναι σχεδόν αμελητέα ενώ αντίθετα η ευαισθησία της στη θερμοκρασία είναι υψηλή. Οι Patras et al. (2009b) παρατήρησαν μείωση 21 % στη συγκέντρωση της βιταμίνης C κατά τη θερμική επεξεργασία πολτού φράουλας σε θερμοκρασία 70 °C για 2 min ενώ κατά την διεργασία με υπερυψηλή πίεση σε πιέσεις από 400 έως 600 MPa δεν παρατηρήθηκε σχεδόν καθόλου μείωση της περιεκτικότητας σε L-ασκορβικό οξύ. Ακόμη σε άλλη έρευνα κατά την θερμική επεξεργασία (70 °C-2 min) πολτού από καρότο παρατηρήθηκε 46 % μείωση του L-ασκορβικού οξέος (Patras et al., 2009b).

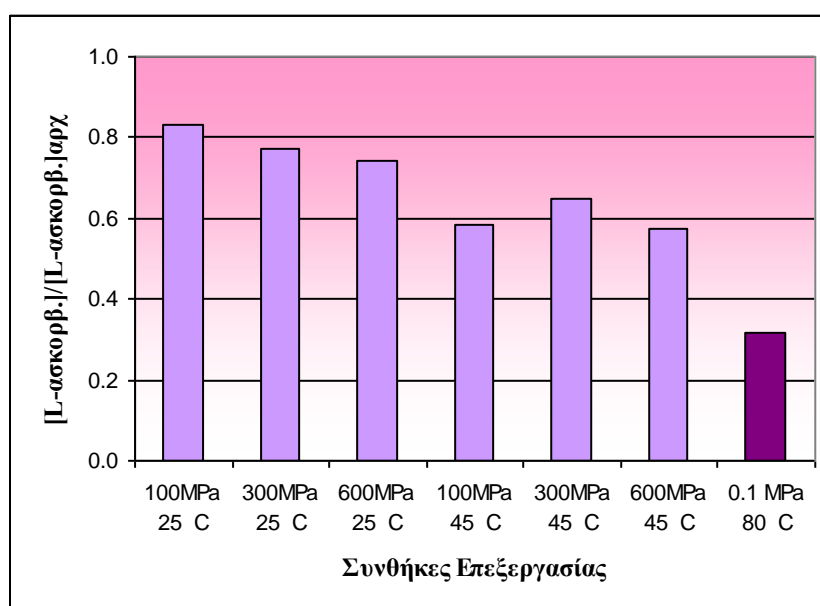
5.3.3. Συγκριτικά αποτελέσματα της επίδρασης της θερμικής επεξεργασίας και της ΥΥΠ στη συγκέντρωση της βιταμίνης C

Στη συνέχεια είναι σκόπιμο να γίνει μια συγκριτική μελέτη των δύο μεθόδων παστερίωσης. Ακολουθούν συνδυαστικά διαγράμματα για την επίδραση της θερμικής και της επεξεργασίας με υπερυψηλή πίεση στην συγκέντρωση του L-ασκορβικού οξέος στα δείγματα χυμού ροδιού.



Διάγραμμα 5.36. Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση των διαφορετικών συνθηκών επεξεργασίας στην εναπομένουσα συγκέντρωση L- ασκορβικού οξέος.

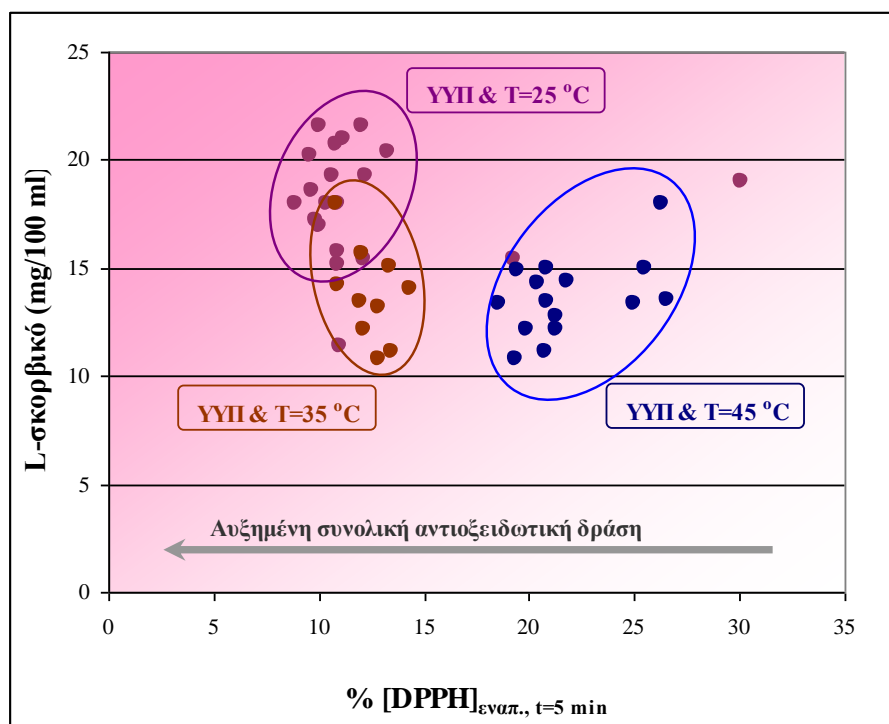
Στο διάγραμμα 5.36 φαίνεται η εναπομένουσα συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέος μετά από χρόνο 30 min σε πίεση 300 MPa, σε συνδυασμό με τρεις διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας, 25, 35 και 45 °C. Επίσης, δίνεται η αντίστοιχη τιμή για δείγμα χυμού το οποίο επεξεργάστηκε θερμικά στους 80 °C για 10 min. Παρατηρούμε ότι η θερμική επεξεργασία υποβάθμισε σημαντικά το χυμό ως προς την περιεκτικότητα του σε βιταμίνη C, ενώ η ΥΥΠ φαίνεται να μην επιδρά σημαντικά σε αυτήν την παράμετρο. Θα πρέπει όμως να παρατηρήσουμε ότι ο συνδυασμός ΥΥΠ με μεγαλύτερη θερμοκρασία οδηγεί και σε μεγαλύτερη μείωση του περιεχόμενου L-ασκορβικού οξέος.



Διάγραμμα 5.37. Συγκριτικό διάγραμμα για την επίδραση των συνθηκών επεξεργασίας στην εναπομένουσα συγκέντρωση του L-ασκορβικού οξέος για χρόνο παραμονής 20 min.

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται πως η επίδραση λόγω αύξησης πίεσης είναι μικρότερη σε σχέση με την επίδραση λόγω αύξησης θερμοκρασίας. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς γνωρίζουμε πως η υπερυψηλή πίεση δεν επηρεάζει σημαντικά μικρά μόρια όπως οι βιταμίνες. Αντίθετα, η αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του L-ασκορβικού οξέος.

Ακολουθεί ένα ακόμη ενδιαφέρον διάγραμμα που δείχνει τη συσχέτιση μεταξύ της εναπομένουσας συγκέντρωσης L-ασκορβικού οξέος με την αντιοξειδωτική δράση των δειγμάτων και τη θερμοκρασία.



Διάγραμμα 5.37. Η συσχέτιση της περιεκτικότητας σε ασκορβικό οξύ με την αντιοξειδωτική δράση του χυμού και η εξάρτησή τους από την θερμοκρασία.

Από το διάγραμμα 5.37. είναι εμφανές πως η συνολική αντιοξειδωτική δράση και η περιεκτικότητα σε ασκορβικό οξύ του χυμού σε διεργασίες ΥΥΠ εξαρτώνται έντονα από τη θερμοκρασία κατά την εφαρμογή της ΥΥΠ. Μάλιστα αυτές οι δύο παράμετροι σχετίζονται άμεσα αφού τα δείγματα ΥΥΠ τα οποία παρουσίασαν μειωμένη αντιοξειδωτική δράση είχαν και τη χαμηλότερη συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέως. Αυτό είναι λογικό αφού γνωρίζουμε ότι η αντιοξειδωτική δράση οφείλεται και στην παρουσία του ασκορβικού οξέως.

Βιβλιογραφία 5^ο Κεφαλαίου

- Bondet V., Brand-Williams W., Berset C. (1997). Kinetics and Mechanisms of Antioxidant Activity using the DPPH• Free Radical Method, *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 30, 609–615.
- Gogus F., Bozkurt H., Eren S. (1998) Kinetics of Maillard Reactions Between the Major Sugars and Amino Acids of Boiled Grape Juice, *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 31, 196–200
- Jaiswal V, DerMarderosian A., Porter J. R. (2010) . Anthocyanins and polyphenol oxidase from dried arils of pomegranate (*Punica granatum L.*), *Food Chemistry* 118, 11–16.
- Lo Scalzo R., Iannocari T., Summa C, Morelli R., Rapisarda P. (2004). Effect of thermal treatments on antioxidant and anti-radical activity of blood orange juice, *Food chemistry* 85, 41–47.
- McInerney J. K., Seccafien C. A., Stewart C. M., Bird A. R. (2007) Effects of high pressure processing on antioxidant activity, and total carotenoid content and availability, in vegetables. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 8 543–548.
- Patras A., Brunton N. P., Da Pieve S., Butler F, Downey G. (2009 a) Effect of thermal and high pressure processing on antioxidant activity and instrumental colour of tomato and carrot purées, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 10, 16–22
- Patras A., Brunton N. P., Da Pieve S., Butler F. (2009 b). Impact of high pressure processing on total antioxidant activity, phenolic, ascorbic acid, anthocyanin content and colour of strawberry and blackberry purées, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 10(3), 308-313
- Polydera A.C., Stoforos N.G. , Taoukis P.S. (2005). Effect of high hydrostatic pressure treatment on post processing antioxidant activity of fresh Navel orange juice, *Food Chemistry* 91495–503.
- Schweiggert U., Schieber A., Carle R. (2005) Inactivation of peroxidase, polyphenoloxidase, and lipoxygenase in paprika and chili powder after immediate thermal treatment of the plant material, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 6, 403 – 411.

- Taoukis, P. S., Panagiotidis, P., Stoforos, N. G., Butz, P., Fister, H., & Tauscher, B. (1998). Kinetics of vitamin C degradation under high pressure–moderate temperature processing in model systems and fruit juices. In Isaacs (Ed.), *High pressure food science, bioscience and chemistry* (pp. 310–316). Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Verbeyst L, Oey I., Van der Plancken I., Hendrickx M., Van Loey M. (2010). Kinetic study on the thermal and pressure degradation of anthocyanins in strawberries, *Food Chemistry* 123 269–274

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συμπεράσματα

Η εφαρμογή υπερυψηλής πίεσης στο χυμό του ροδιού παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς το ρόδι είναι ένα προϊόν με μεγάλη διατροφική αξία. Έχει αποδειχθεί πως οι ανθοκυανίνες, οι πολυφαινόλες και οι τανίνες που περιέχει προάγουν την υγεία και λειτουργούν ευεργετικά και ανασταλτικά για διάφορες σημαντικές ασθένειες. Από τα πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν φάνηκε πως η διεργασία υπερυψηλής πίεσης παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της κλασικής επεξεργασίας με θέρμανση καθώς με τη πρώτη ο χυμός διατήρησε τα ποιοτικά του χαρακτηριστικά. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν επικράτησαν συνθήκες 80 και 90 °C για χρόνους παραμονής από 0 έως 60 λεπτά για τη θερμική επεξεργασία, ενώ για την επεξεργασία με ΥΥΠ εφαρμόστηκαν πιέσεις από 100 έως 800 MPa, θερμοκρασίες από 25 έως 45 °C και χρόνοι παραμονής δειγμάτων από 0 έως 50 λεπτά. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά που μελετήθηκαν ήταν η αντιοξειδωτική δράση, το χρώμα του χυμού και η περιεκτικότητά τους σε L-ασκορβικό οξύ.

Συγκεκριμένα, κατά την επεξεργασία με θέρμανση ακόμη και για χρόνο παραμονής 10 min στους 80 °C, η εναπομένουσα συγκέντρωση DPPH μετά από 5 λεπτά αντίδρασης ήταν μεγαλύτερη του 40% που δηλώνει σημαντική μείωση της αντιοξειδωτικής ικανότητας του δείγματος χυμού. Αντίθετα με τη διεργασία της υπερυψηλής πίεσης η αντιοξειδωτική ικανότητα του χυμού δεν μειώθηκε σημαντικά καθότι δεν φάνηκε να επηρεάζεται σημαντικά από την πίεση. Ακόμη και σε υψηλές πιέσεις 800 MPa και για χρόνο παραμονής 25 min στους 25 °C η αντιοξειδωτική δράση του χυμού διατηρήθηκε καθώς παρατηρήθηκε πως η εναπομένουσα συγκέντρωση DPPH μετά από 5 λεπτά έφτανε μόλις το 10%. Ο χρόνος παραμονής επηρέασε την αντιοξειδωτική δράση μόνο στις περιπτώσεις όπου η θερμοκρασία ήταν μεγαλύτερη από αυτήν του περιβάλλοντος αλλά ακόμη και σε αυτήν την περίπτωση η αντιοξειδωτική δράση δεν μειώθηκε σημαντικά. Για παράδειγμα στα 600 MPa στους 45 °C και για χρόνο 25 min η εναπομένουσα συγκέντρωση DPPH μετά από χρόνο αντίδρασης 5 min ήταν μόλις 20%. Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς ο χυμός

ροδιού έχει μεγάλο εμπορικό ακριβώς λόγω της αντιοξειδωτικής του δράσης και τα οφέλη που προσφέρει στον οργανισμό.

Επιπλέον παρατηρήθηκε πως η υποβάθμιση του χρώματος με τη θερμική επεξεργασία ήταν πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με την υποβάθμιση λόγω υπερυψηλής πίεσης. Ενδεικτικά, κατά τη θερμική επεξεργασία ο δείκτης αμαύρωσης BI κυμάνθηκε γύρω στο 4,5 χωρίς ιδιαίτερες μεταβολές για δείγματα με διαφορετικούς χρόνους παραμονής. Αντίστοιχα ο δείκτης μεταβολής ολικού χρώματος ΔΕ κατά τη διεργασία με θέρμανση κυμάνθηκε μεταξύ των τιμών 2 με 3.5. Από τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με υπερυψηλή πίεση φαίνεται πως η πίεση δεν επιδρά αρνητικά στο χρώμα. Συγκεκριμένα για πίεση 300 MPa και χρόνο παραμονής 50 min στους 25 °C ο δείκτης αμαύρωσης BI πήρε τιμές μέχρι 2 ενώ ο δείκτης μεταβολής ολικού χρώματος κυμάνθηκε γύρω στο 0.4. Το χρώμα φάνηκε να επηρεάζεται περισσότερο στις περιπτώσεις όπου η επεξεργασία ΥΥΠ συνδυάζεται με θερμοκρασία μεγαλύτερη του περιβάλλοντος. Στα 600 MPa και θερμοκρασία 45 °C για παράδειγμα ο δείκτης αμαύρωσης πήρα τιμές μέχρι 4 ενώ ο δείκτης μεταβολής ολικού χρώματος ήταν γύρω στο 2. Το χρώμα στην περίπτωση του ροδιού οφείλεται στις ανθοκυανίνες ένα ακόμη συστατικό με ευεργετική δράση. Με την υπερυψηλή πίεση το χρώμα διατηρήθηκε σχεδόν αναλλοίωτο. Έτσι, ο χυμός διατηρεί τα θρεπτικά του συστατικά ενώ παράλληλα έχει ένα οργανοληπτικά ελκυστικό χρώμα.

Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της ΥΥΠ αλλά και της θερμικής επεξεργασίας στην περιεχόμενη βιταμίνη C. Για το λόγο αυτό προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του L-ασκορβικού οξέως πριν και μετά την επεξεργασία με θέρμανση και με ΥΥΠ. Η βιταμίνη C είναι ένα σημαντικό θρεπτικό συστατικό και καθότι παρουσιάζει σημαντική αντιοξειδωτική δράση αποτελεί και έναν από τους πιο σημαντικούς δείκτες ποιότητας σε τρόφιμα όπως είναι τα φρούτα (π.χ. εσπεριδοειδή, ρόδι). Όπως και στις άλλες δύο περιπτώσεις και η συγκέντρωση του L-ασκορβικού οξέως αποδείχτηκε να επηρεάζεται ελάχιστα από την εφαρμογή ακόμα και μεγάλων πιέσεων, έως και 800 MPa. Αναλυτικότερα, κατά τη θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία 80 °C η εναπομένουσα συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέως μειώθηκε στο 0.2 της αρχικής μετά από χρόνο παραμονής 20 min. Η επίδραση της πίεσης στην περιεχόμενη συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέως ήταν μικρότερη. Ενδεικτικά, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πίεση 600 MPa η εναπομένουσα συγκέντρωση της βιταμίνης C μειώθηκε σχεδόν στο 0.7 της αρχικής. Όπως

και στις άλλες δύο περιπτώσεις και για τη βιταμίνη C ο χρόνος επεξεργασίας φαίνεται να παίζει περισσότερο ρόλο στις διεργασίες όπου συνδυάστηκε ΥΥΠ με θερμοκρασία. Για θερμοκρασία 45 ° C και πίεση 300 MPa η εναπομένουσα συγκέντρωση L-ασκορβικού οξέος μειώθηκε στο 0.6 της αρχικής για χρόνο παραμονής 50min. Ακόμη από τα δεδομένα μείωσης συγκέντρωσης του L-ασκορβικού οξέος με το χρόνο για τις διάφορες συνθήκες επεξεργασίας βρέθηκε πως η υποβάθμιση της συγκέντρωσης βιταμίνης C κατά την επεξεργασία με ΥΥΠ ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας οδηγούν στο συμπέρασμα πως η τεχνολογία της υπερυψηλής πίεσης υπερτερεί σημαντικά έναντι της συμβατικής θερμικής επεξεργασίας αφού βρέθηκε ότι η εφαρμογή της είναι ικανή να υποβαθμίσει σε πολύ μικρό βαθμό τα ποιοτικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του χυμού ροδιού. Μάλιστα, η εφαρμογή πιέσεων από 300 έως 600 MPa σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ένα εύρος συνθηκών το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή εμπορικά διαθέσιμων προϊόντων ΥΥΠ, βρέθηκε ότι αφήνει σχεδόν αναλλοίωτους τους δείκτες ποιότητας τους οποίους μελετήσαμε (συνολική αντιοξειδωτική δράση, χρώμα και L-ασκορβικό οξύ).

Η τεχνολογία της υπερυψηλής πίεσης πλέον εφαρμόζεται όλο και πιο συχνά σε προϊόντα με λειτουργικά χαρακτηριστικά όπως το ρόδι. Στο μέλλον, λοιπόν αναμένουμε πως η τεχνολογία υπερυψηλής πίεσης θα μπορεί να προσφέρει στους καταναλωτές υψηλής ποιότητας προϊόντα που θα διατηρούν τα χαρακτηριστικά ενός φρέσκου τροφίμου με όλα τα πολύτιμα για την υγεία θρεπτικά συστατικά.