

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Χημικών Μηχανικών
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ



**Συνκοιτική μελέτη της επίδρασης της θερμικής
επεξεργασίας και της υπερυψηλής πίεσης στα
αρωματικά συστατικά γυμού πορτοκαλιού**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΜΠΑΒΕΛΑ ΣΤΑΜΑΤΙΝΑ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΤΑΟΥΚΗΣ ΠΕΤΡΟΣ
ΑΘΗΝΑ 2011

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Χημικών Μηχανικών
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ



Συνκριτική μελέτη της επίδρασης της θερμικής επεξεργασίας και της υπερυψηλής πίεσης στα αρωματικά συστατικά γυμού πορτοκαλιού



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΜΠΑΒΕΛΑ ΣΤΑΜΑΤΙΝΑ

ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΤΑΟΥΚΗΣ ΠΕΤΡΟΣ
ΑΘΗΝΑ 2011

Στην οικογένεια μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική αυτή εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Στο σημείο αυτό νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους όσους με βοήθησαν, κατά την διάρκεια αυτής της εργασίας.

Τον Καθηγητή Ε.Μ.Π. Πέτρο Ταούκη τόσο για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου με την ανάθεση της παρούσης εργασίας, όσο και για την πολύτιμη και ουσιαστική καθοδήγηση που μου παρείχε σε όλη την διάρκεια αυτής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες για τη συνεργασία μας, στον επιβλέποντα διδάκτορα Δημήτρη Τσιμογιάννη για τις πολύτιμες συμβουλές και τη στήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Η συνεχής καθοδήγηση και στήριξη που ανιδιοτελώς μου προσέφερε αποτέλεσε βασικό θεμέλιο για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Επίσης οφείλω ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στην Διδάκτορα Ελένη Γώγου, η οποία με βοήθησε ιδιαίτερα σε συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις και με καθοδήγησε με ιδιαίτερη υπομονή και φροντίδα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τους Καθηγητές, τους Υποψήφιους Διδάκτορες και τους συμφοιτητές μου στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Ε.Μ.Π. για τη συνεργασία μας καθ' όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής της διπλωματικής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η συγκριτική μελέτη της επίδρασης της Υπερυψηλής Πίεσης (ΥΠ) και της συμβατικής θερμικής παστερίωσης στη σύσταση των αρωματικών ενώσεων του φυσικού χυμού Navel.

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε φρέσκος χυμός πορτοκαλιού Navel, ελληνικής προέλευσης. Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των πτητικών ουσιών που συνεισφέρουν στη χαρακτηριστική οσμή, γεύση και συνολικό flavor χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρία μάζας (GC-MS).

Για τη μελέτη της σύστασης των αρωματικών ενώσεων χυμού πορτοκαλιού, διερευνήθηκε αρχικά η ανάπτυξη της κατάλληλης μεθόδου για το συγκεκριμένο προϊόν. Μελετήθηκαν διαφορετικές μέθοδοι προετοιμασίας του δείγματος για την εισαγωγή στο σύστημα GC-MS και αξιολογήθηκαν ως προς την αναπαραγωγιμότητα και επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά διαθέσιμα δεδομένα για την καταγραφή των αρωματικών ενώσεων χυμού πορτοκαλιού απαιτείται εκχύλιση της οργανικής φάσης η οποία στη συνέχεια χρησιμοποιείται για ανάλυση GC-MS. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι αρκετά χρονοβόρα και οικονομικά ασύμφορη. Για αυτό το λόγο οι προσπάθειες επικεντρώθηκαν στην ανάπτυξη μιας εναλλακτικής μεθόδου αποτίμησης των αρωματικών αυτών ενώσεων με χρήση του συστήματος GC-MS σε συνδυασμό με τη μέθοδο Purge & Trap. Οι προσπάθειες οδήγησαν στην ανάπτυξη μιας μεθόδου στην οποία ο χυμός πορτοκαλιού εισάγεται στο σύστημα Purge & Trap χωρίς να απαιτείται προεπεξεργασία του δείγματος. Επιπλέον, για αυτήν τη μέθοδο απαιτείται μια πολύ μικρή ποσότητα δείγματος, μόλις 2 μL.

Μετά από βιβλιογραφική ανασκόπηση, το λεμονένιο αναγνωρίστηκε ως ένα από τα πιο σημαντικά τερπένια τα οποία συνεισφέρουν στη σύσταση των αρωματικών ενώσεων των προϊόντων εσπεριδοειδών και συγκεκριμένα του χυμού πορτοκαλιού. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του λεμονενίου με το σύστημα Purge & Trap GC-MS σε χυμό πορτοκαλιού Navel βρέθηκε ότι είναι επαναλήψιμος και συσχετίσιμος με την ποιοτική υποβάθμιση του αρωματικού προφίλ δειγμάτων τα οποία έχουν υποστεί

θερμική επεξεργασία, η οποία χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία χυμοποίησης για την παραγωγή προϊόντων με μεγάλη διάρκεια ζωής.

Στο δεύτερο μέρος της παρούσας εργασίας μελετήθηκε η επίδραση της θερμικής παστερίωσης και της ΥΠ στην υποβάθμιση του λεμονενίου. Δείγματα φρέσκου χυμού επεξεργάστηκαν θερμικά σε θερμοκρασίες από 80 έως 92 °C. Η επιλογή του θερμοκρασιακού εύρους πραγματοποιήθηκε έχοντας υπόψη τη βιομηχανική πρακτική παστερίωσης πορτοκαλοχυμού. Στη συνέχεια φρέσκος χυμός επεξεργάστηκε με την εφαρμογή ΥΠ σε πιέσεις από 100 έως 700 MPa, τόσο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όσο και σε συνδυασμό με ήπια θέρμανση (40 °C).

Από τα συνολικά αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι η θερμική παστερίωση οδηγεί σε σημαντική μείωση του λεμονενίου η οποία ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης. Ο ρυθμός μείωσης του λεμονενίου προσδιορίστηκε στις θερμοκρασίες των 80, 85 και 92 °C και στη συνέχεια υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης ίση με 132,9 kJ/mol.

Η εφαρμογή πιέσεων 400 και 700 MPa αποδείχθηκε ότι όχι μόνο δεν οδηγεί στη μείωση του λεμονενίου αλλά διαπιστώθηκε ότι τα δείγματα επεξεργασμένα με ΥΠ παρουσίασαν μεγαλύτερη συγκέντρωση λεμονενίου από εκείνη του φρέσκου ανεπεξέργαστου χυμού. Αυτή η αύξηση (17,59 %), επιβεβαιώθηκε με επαναληπτικές μετρήσεις. Όταν η ΥΠ συνδυάστηκε με ήπια θέρμανση (40 °C) δεν διαπιστώθηκε αύξηση του λεμονενίου. Η εφαρμογή πιέσεων 100 και 400 MPa σε συνδυασμό με τους 40 °C οδήγησε σε μικρή μείωση του λεμονενίου η οποία όμως ήταν μικρότερη από αυτήν η οποία παρατηρήθηκε στα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα χυμού. Η πίεση των 550 MPa σε συνδυασμό με ήπια θέρμανση στους 40 °C οδήγησε σε μεγαλύτερη μείωση του λεμονενίου κατά 22,5 %.

Τέλος, τα δείγματα ΥΠ και θερμικής παστερίωσης αποθηκεύτηκαν σε τρεις θερμοκρασίες: 5, 10 και 15 °C. Στόχος ήταν να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης στη συγκέντρωση λεμονενίου. Μετά την αποθήκευση δείγματος χυμού θερμικά παστεριωμένου (92 °C, 2 min), στους 15 °C και για 40 ημέρες, υπήρξε μείωση στη συγκέντρωση του λεμονενίου κατά 35,5 %. Ενώ, για τις ίδιες συνθήκες αποθήκευσης, στο χυμό επεξεργασμένο με ΥΠ (700 MPa, 20 min) παρατηρήθηκε μείωση λεμονενίου, 18,1 %.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
-----------------------	----------

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΠΟΡΤΟΚΑΛΙ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΟΡΤΟΚΑΛΟΧΥΜΟΥ

1.1. Ποικιλίες Πορτοκαλιών	5
<u>1.1.1</u> Γλυκά πορτοκάλια	5
<u>1.1.2</u> Πικρά πορτοκάλια	6
1.2. Μορφολογία πορτοκαλιού	7
1.3. Βιοχημεία του πορτοκαλιού	8
1.4. Εξαγωγή χυμού	9
1.5. Παρασκευή χυμού	10
1.6. Εξαέρωση/Φυγοκέντρωση	11
1.7. Θερμική επεξεργασία	12
1.8 Αποπύκνωση	15
1.9. Άρωμα	16

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΠΤΗΤΙΚΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ

2.1. Εισαγωγή	17
2.2. Κατηγορίες πτητικών αρωματικών ενώσεων	19
<u>2.2.1</u> Αλκοόλες	19
<u>2.2.2</u> Εστέρες	22
<u>2.2.3</u> Φαινόλες	23
<u>2.2.4</u> Κετόνες	24
<u>2.2.5</u> Αλδεΐδες	26
<u>2.2.7</u> Φουράνες και Φουρανόνες	27
<u>2.2.8</u> Αιθέρια οργανικά οξέα	28
<u>2.2.9</u> Τερπένια Υδρογονανθράκων	28
<u>2.2.10</u> Πτητικές ουσίες που περιέχουν θείο ή άζωτο	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΟΡΤΟΚΑΛΟΧΥΜΟΥ

3.1. Εισαγωγή	35
---------------------	----

3.2. Θερμικές Διεργασίες.....	36
<u>3.2.1. Εισαγωγή.....</u>	36
<u>3.2.2. Βασικές αρχές θερμικής επεξεργασίας</u>	36
<u>3.2.4. Μειονεκτήματα Θερμικής επεξεργασίας</u>	37
<u>3.2.5 Σωστός σχεδιασμός και έλεγχος των θερμικών επεξεργασιών</u>	38
3.3. Επίδραση της παστερίωσης στις αρωματικές ενώσεις του πορτοκαλοχυμού	38
<u>3.3.1. Αλκοόλες.....</u>	39
<u>3.3.2. Αλδεΐδες.....</u>	40
<u>3.3.3. Εστέρες.....</u>	40
<u>3.3.4. Κετόνες.....</u>	40
<u>3.3.5. Τερπένια Υδρογονανθράκων</u>	41
3.4. Εναλλακτικές θερμικές και μη θερμικές μέθοδοι	41
<u>3.4.1. Συσκευασία υπό κενό</u>	42
<u>3.4.2. Παλλόμενα ηλεκτρικά πεδία</u>	42
<u>3.4.3. Συνδυασμός υπερήχων και θέρμανσης</u>	42
<u>3.4.4. Υπεριώδης και Λευκή ακτινοβολία</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>3.4.5. Ψύξη - Κατάψυξη.....</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>3.4.6. Προσθήκη συντηρητικών - «hurdle technology»</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>3.4.7. Οξίνιση</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>3.4.8. Μικροκύματα.....</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>3.4.9. Ιοντίζουσες ακτινοβολίες.....</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>3.4.10. Μαγνητικά πεδία Υψηλής Έντασης</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>3.4.11. Ακτίνες υψηλής έντασης</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>3.4.12. Μείωση ενεργότητας νερού</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>3.4.13. Τεχνολογία της Υπερυψηλής Υδροστατικής Πίεσης</u>	43
<u>3.4.13.1 Ιστορική Εξέλιξη της Υπερυψηλής Πίεσης.....</u>	45
<u>3.4.13.2 Μονάδες Υπερυψηλής Πίεσης</u>	46
<u>3.4.13.3. Αρχή Λειτουργίας</u>	47
<u>3.4.13.4. Κύκλος της Υπερυψηλής Πίεσης</u>	48
<u>3.4.13.5. Μηχανολογικός εξοπλισμός</u>	49
<u>3.4.13.6. Κατηγοριοποίηση μονάδων Υπερυψηλής Πίεσης.....</u>	50

3.4.13.9. Συνδυασμός Υπερυψηλής Πίεσης με άλλες τεχνολογίες ..	54
.....	55
3.4.13.10. Ποφάνια	55
3.4.13.11. Υγιεινή, καθαρισμός και απολύμανση	56
3.4.13.12. Έλεγχος της διεργασίας	56
3.4.13.13. Έλεγχος της εγκατάστασης	56
3.4.13.14. Προϊόντα επεξεργασμένα με Υπερυψηλή Πίεση	57
3.4.13.15. Οικονομική ανάλυση	59
3.4.13.16. Μελλοντικές τάσεις	59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΣΤΙΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

ΧΥΜΟΥ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΥ

4.1. Εισαγωγή.....	61
4.2. Επίδραση του συνδυασμού Υπερυψηλής Πίεσης και θερμικής επεξεργασίας στη διατηρησιμότητα του πορτοκαλοχυμού	61
4.3. Επίδραση της Υπερυψηλής Πίεσης στις αρωματικές ενώσεις του χυμού	62
4.4. Επίδραση της Υπερυψηλής Πίεσης στο λεμονένιο	66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΑΛΛΑΓΕΣ ΣΤΟ ΑΡΩΜΑ ΤΟΥ ΧΥΜΟΥ ΕΞΑΙΤΙΑΣ ΤΗΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ

5.1. Ανεπιθύμητα αρώματα (Off-Flavors) κατά την αποθήκευση	74
5.2. Θερμοκρασία αποθήκευσης.....	75
5.3. Αλληλεπιδράσεις συσκευασίας.....	76
5.4 Επίδραση οξυγόνου	77
5.5 Επίδραση φωτός.....	78

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Εισαγωγή.....	79
6.2. Σκοπός.....	79
6.3. Υλικά – Αντιδραστήρια – Συσκευές	79

6.5. Προετοιμασία των δειγμάτων	81
	..82
	..82
<u>6.6.2. Επεξεργασία πορτοκαλοχυμού με ΥΠ</u>	82
6.7. Πειράματα διατηρησιμότητας.....	87
6.8. Τεχνικές ανάκτησης αρωματικών ουσιών	88
<u>6.8.1. Εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες.....</u>	88
<u>6.8.2. Λυοφιλίωση δειγμάτων πορτοκαλοχυμού.....</u>	88
<u>6.8.3. Ανάκτηση αρωματικών ουσιών με συσκευή Purge & Trap</u>	88
6.9. Αναλυτικές Μέθοδοι.....	90
<u>6.9.1 Μέτρηση χρώματος</u>	90
<u>6.9.2 Ανάλυση πτητικών αρωματικών με GC-MS.....</u>	91

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1 Περιγραφή της ανάπτυξης μεθόδου Purge & Trap GC-MS.....	95
<u>7.1.1 1^η Μέθοδος - Εκχύλιση με διαλύτες και ανάλυση με GC-MS.....</u>	95
<u>7.1.2 2^η Μέθοδος - Ανάλυση ξηρής σκόνης χυμού με Purge & Trap GC-MS.....</u>	98
<u>7.1.3 3^η Μέθοδος - Απευθείας ανάλυση χυμού στο Purge & Trap.....</u>	99
<u>7.1.4 Συμπεράσματα-Προτεινόμενη μέθοδος ανάλυσης GC-MS για την ποσοτικοποίηση λεμονενίου σε πορτοκαλοχυμό Navel.....</u>	101
7.2. Καταγραφή της σύστασης των αρωματικών ενώσεων εμπορικά διαθέσιμου ελληνικής προέλευσης χυμού πορτοκαλιού	102
7.3. Επίδραση της θερμικής παστερίωσης στη σύσταση των αρωματικών ενώσεων του χυμού από πορτοκάλι	106
7.4 Επίδραση της ψυχρής παστερίωσης με εφαρμογή Υπερυψηλής Πίεσης στη σύσταση των αρωματικών ενώσεων του χυμού από πορτοκάλι	114
7.5 Επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης σε χυμό πορτοκαλιού επεξεργασμένο θερμικά και με Υπερυψηλή Πίεση	121
7.6 Μεταβολή χρώματος κατά την αποθήκευση πορτοκαλοχυμού	131

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ135

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πορτοκάλι αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της ανθρώπινης διατροφής. Αποτελεί πηγή φυτικών ινών, βιταμινών, ιχνοστοιχείων και άλλων στοιχείων, πολύ σημαντικών για την ανθρώπινη υγεία. Είναι επίσης γεγονός, ότι ο χυμός του λόγω της ευχάριστης γεύσης, του αρώματος και του χρώματος του έχει μεγάλη αποδοχή από το καταναλωτικό κοινό.

Ο χυμός πορτοκαλιού είναι ο πιο ευρέως καταναλισκόμενος χυμός παγκοσμίως. Παρόλα αυτά δεν έχουν όλοι οι χυμοί πορτοκαλιού την ίδια γεύση. Η ευχάριστη οσμή του φρεσκοστυμμένου χυμού πορτοκαλιού είναι αισθητά διαφορετική σε σύγκριση με τους χυμούς του εμπορίου. Επιπλέον υπάρχει ένα μεγάλο εύρος γεύσεων ανάμεσα σε διαφορετικούς τύπους πορτοκαλοχυμών.



Οι διαφορές αυτές αποδίδονται σε συνδυασμένες αιτίες όσον αναφορά στην καλλιέργεια, την ωριμότητα, τον χρόνο και την θερμοκρασία επεξεργασίας του χυμού, στο βαθμό και τη μέθοδο συμπύκνωσης και στο ποσοστό και στην ανάκτηση των πτητικών συστατικών μετά τη διαδικασία συμπύκνωσης. Επιπρόσθετα ο χρόνος αποθήκευσης, οι συνθήκες θερμοκρασίας αποθήκευσης και ο τύπος της συσκευασίας διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη γεύση του χυμού κατά την κατανάλωση.

Παρόλο που εναλλακτικές διεργασίες έχουν αναπτυχθεί, σχεδόν όλα τα εμπορικά διαθέσιμα προϊόντα πορτοκαλοχυμού είναι θερμικά καταπονημένα εφόσον η θερμική διεργασία της παστερίωσης είναι η πιο απλή και αποτελεσματική διαδικασία μείωσης μικροβιακών πληθυσμών και ελάττωσης της ενζυμικής δραστηριότητας. Η θερμική παστερίωση αν και οδηγεί σε προϊόντα με μεγάλη διάρκεια ζωής ταυτόχρονα υποβαθμίζει ποιοτικά τέτοια προϊόντα. Η θερμική παστερίωση επιφέρει σημαντική μείωση της συγκέντρωσης κάποιων πτητικών συστατικών του χυμού τα οποία συνεισφέρουν σημαντικά στη χαρακτηριστική οσμή και flavor του χυμού πορτοκαλιού. Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διεργασία της παστερίωσης επιταχύνει μια σύνθετη σειρά χημικών αντιδράσεων

που παράγουν τελικά άρωμα/γεύση που αποκλίνει από αυτήν του φρεσκοστυμμένου πορτοκαλιού (Bazemore, Goodner, Rouseff, 1999).

Εκτός από την παστερίωση υπάρχουν και άλλα στάδια στη διαδικασία παραγωγής χυμού τα οποία μπορούν να επηρεάσουν τη γεύση και άρωμά του. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των εμπορικών χυμών είναι η μηχανική πίεση που χρησιμοποιείται για να εξαχθεί ο χυμός από το φρούτο. Η υψηλή πίεση εξαγωγής έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης χυμοποίησης ενώ αντίθετα η χαμηλή πίεση παράγει λιγότερο χυμό αλλά η γεύση του είναι παρόμοια με την γεύση αν στυβόταν ο χυμός με τη χρήση οικιακών συσκευών. Οι συνθήκες εξαγωγής θα καθορίσουν τα σχετικά επίπεδα χυμού και τα συστατικά της φλούδας και συνεπώς την τελική γεύση. Η αφαίρεση της πούλπας μπορεί να μειώσει κάποια πτητικά συστατικά που σχετίζονται με αυτήν και άρα να αλλάξουν την γεύση και το άρωμα του χυμού (Brat et al., 2003). Ο εξαερισμός είναι ένα από τα τελικά στάδια που εφαρμόζονται πριν την παστερίωση και μπορεί να αλλάξει τη συγκέντρωση των πτητικών συστατικών με το να αποβάλλει μερικά από τα σημαντικότερα πτητικά συστατικά μαζί με τον αέρα.

Τα υλικά συσκευασίας, ο χρόνος αποθήκευσης, οι συνθήκες θερμοκρασίας και η ανάπτυξη μικροβιακού πληθυσμού μπορούν επίσης να αλλάξουν την γεύση του χυμού. Τα συστατικά του αρώματος του χυμού μπορούν να απορροφηθούν από πολυμερή των υλικών συσκευασίας (Graumlich, 1986; Van Willige, 2003; Marcy, Hansen, 1989) ενώ μπορεί να παρατηρηθεί και το φαινόμενο της μετανάστευσης ουσιών από τη συσκευασία στο χυμό (Moshonas, Shaw, 1989). Ο χρόνος και η θερμοκρασία αποθήκευσης μπορούν ακόμα να αλλάξουν το άρωμα του χυμού εξαιτίας της αντίδρασης Maillard και των όξινων καταλυτικών αντιδράσεων υδρόλυσης. Ο σχηματισμός μεθιονάλης από την μεθειονίνη είναι το πιο σπουδαίο παράδειγμα της υποβάθμισης Strecker στο πορτοκαλοχυμό. Επιπροσθέτως οι μικροβιακές μολύνσεις μπορούν να μεταβάλλουν το χαρακτηριστικό άρωμα των χυμών πορτοκαλιού ή να παράγουν συγκεκριμένα off-flavor, ενισχύοντας την δυσαρέσκεια των καταναλωτών και την απόρριψη του προϊόντος (Gocmen et al., 2005).

Οι καταναλωτές απαιτούν προϊόντα χυμού με χαρακτηριστικά όμοια με τους φρεσκοστυμμένους χυμούς, συνεπώς η κατανόηση των αλλαγών στα πτητικά

συστατικά λόγω της διαδικασίας παραγωγής/επεξεργασίας, της συσκευασίας και της αποθήκευσης μπορούν να οδηγήσουν σε εμπορικούς χυμούς με βελτιωμένη γεύση (Pilar, Roussell, 2008).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, έγινε προσπάθεια να προσδιοριστούν ποιοτικά και ποσοτικά κάποια από τα πτητικά συστατικά αρώματος του πορτοκαλοχυμού, τα οποία συνεισφέρουν στο επιθυμητό του άρωμα και γεύση. Παράλληλα, έγινε η προσπάθεια διερεύνησης της επίδρασης της παστερίωσης και της Υπερυψηλής Πίεσης στα συστατικά αυτά.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΠΟΡΤΟΚΑΛΙ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΟΡΤΟΚΑΛΟΧΥΜΟΥ

1.1. Ποικιλίες Πορτοκαλιών



Τα πορτοκάλια μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο βασικές κατηγορίες. Αυτές είναι τα *γλυκά* και τα *πικρά*, ενώ τα γλυκά μπορούν στη συνέχεια να κατηγοριοποιηθούν περαιτέρω.

1.1.1 Γλυκά πορτοκάλια

Η παραγωγή γλυκών πορτοκαλιών αντιστοιχεί στα δύο τρίτα της παγκόσμιας παραγωγής εσπεριδοειδών αποτελώντας έτσι την πιο μεγάλη και σημαντική τάξη των εμπορικών εσπεριδοειδών που καλλιεργούνται στον κόσμο. Στις Η.Π.Α. και στη Βραζιλία χρησιμοποιούνται κυρίως για παραγωγή χυμού. Τα γλυκά πορτοκάλια μπορούν να ταξινομηθούν σε 4 κατηγορίες (Kimball, 1999; Κουτίνας & Πεφάνης, 2001): *κοινά πορτοκάλια*, *πορτοκάλια Navel*, *σαγκουίνια* και *πορτοκάλια ζάχαρη (sugar orange)*.

Κοινά πορτοκάλια ή πορτοκάλια Valencia

Η κατηγορία αυτή πέρα από το μεγαλύτερο ποσοστό γλυκών πορτοκαλιών, κατέχει και ένα μεγάλο αριθμό διαφορετικών ονομασιών ανά τον κόσμο όπως *blanca* στην Ισπανία, *biondo* στην Ιταλία και *blonde* στη Γαλλία. Ονομάζονται επίσης και *Valencia* επειδή έτσι ονομάζεται η μεγαλύτερη ποικιλία σε αυτήν την ομάδα η οποία μάλιστα αποτελεί τη μισή παραγωγή πορτοκαλιών στις Η.Π.Α. (Kimball, 1999; Κουτίνας & Πεφάνης, 2001).

Αποτελεί το πιο ευρέως καλλιεργούμενο κοινό πορτοκάλι και η παραγωγή του σε μεγάλο ποσοστό καταλήγει σε βιομηχανίες για χυμοποίηση και παραγωγή άλλων προϊόντων. Το φρούτο σε πλήρη ωριμότητα είναι γλυκό, χυμώδες και το εσωτερικό του είναι ανοιχτό πορτοκαλί με λίγα σπόρια (Xin Lu, L. 2001; Del Rivero, 1981).

Σαγκουίνια

Τα πορτοκάλια με το χαρακτηριστικό κόκκινο χρώμα, των οποίων ο χυμός θεωρείται από πολλούς ο πιο νόστιμος στον κύκλο των εσπεριδοειδών. Αλλιώς γνωστά και ως αιματόσαρκα, οφείλουν το χρώμα τους σε μια κόκκινη χρωστική ουσία η οποία αποτελεί αποτέλεσμα της παρουσίας ανθοκυανών. Οι ανθοκυάνες έχουν την τάση να χάνουν το χρώμα τους κατά την επεξεργασία του πορτοκαλιού και την αποθήκευση του χυμού δίνοντας έτσι ένα θολό χρώμα στο χυμό, που οργανοληπτικά δεν είναι αρεστό. Όμως η απομάκρυνση των ανθοκυανών θα απομάκρυνε βιταμίνης C και λιμονίνης, κάτι που επίσης δεν είναι επιθυμητό. Τα σαγκουίνια έχουν και αυτά δική τους κατηγοριοποίηση ανάλογα με την περιοχή στην οποία καλλιεργούνται και την περίοδο του έτους που συλλέγονται (Kimball, 1999; Κουτίνας & Πεφάνης, 2001).

Πορτοκάλια Navel

Τα μεγάλα σε μέγεθος και βάρος πορτοκάλια με την εξαιρετική ποιότητα και την απουσία σπόρων. Χωρίζονται σε ποικιλίες Ουάσιγκτον (η πιο διαδεδομένη), Baianinha (Βραζιλία), Lanelate (Αυστραλία) και Palmer (Νότια Αφρική) Navelate , Newhall (Xin Lu, 2001; Del Rivero, 1981).

Πορτοκάλια ζάχαρη (sugar orange)

Τα πορτοκάλια με τα πολύ χαμηλά επίπεδα οξέων. Λόγω των μικρών επιπέδων οξέων καθίσταται δύσκολη η επεξεργασία τους λόγω του κινδύνου ανάπτυξης παθογόνων μικροοργανισμών (Kimball, 1999; Κουτίνας & Πεφάνης, 2001).

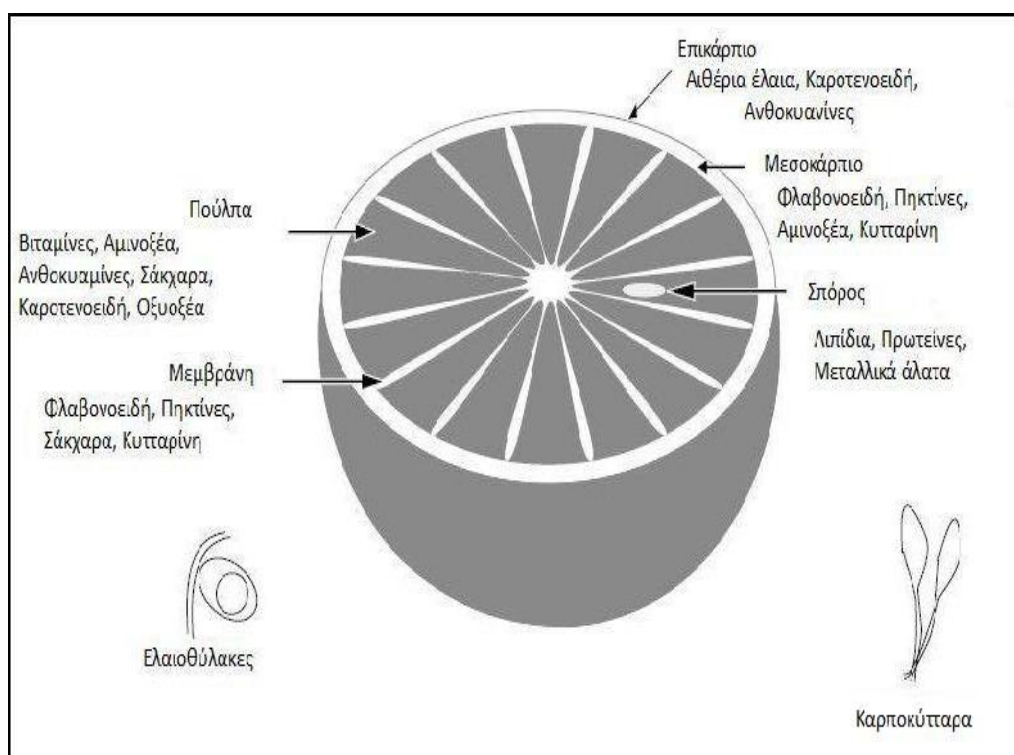
1.1.2 Πικρά πορτοκάλια

Γνωστά και ως πορτοκάλια Σεβίλλης. Τα πικρά πορτοκάλια είναι πολύ ξινά και πολύ πικρά. Συνήθως χρησιμοποιούνται για την παραγωγή μαρμελάδας, η οποία για τους Βρετανούς είναι ανώτερη της μαρμελάδας από γλυκά πορτοκάλια. Ο χυμός

τους και τα έλαια αυτών είναι ανεπιθύμητα για να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή άλλου προϊόντος (Kimball, 1999; Κουτίνας & Πεφάνης, 2001).

1.2. Μορφολογία πορτοκαλιού

Η σχηματική παράσταση της τομής του πορτοκαλιού απεικονίζεται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1 Σχηματική παράσταση τομής πορτοκαλιού

Αναλυτικά, το πορτοκάλι αποτελείται από:

1. Το ενδοκάρπιο

Αποτελεί και το εδώδιμο μέρος του καρπού. Συνίσταται από τμήματα, εξωτερική μεμβράνη, τμηματικό τοίχωμα, πυρήνα και σπόρους. Στο εσωτερικό των τμημάτων αυτών, βρίσκονται οι πολυκυτταρικοί θύλακες χυμού, οι οποίοι περιέχουν το χυμό. Παρόντα επίσης στους θύλακες χυμού είναι σταγονίδια από έλαια χυμού και λιπίδια.

2. Τον φλοιό

Ο φλοιός περιλαμβάνει ένα εξωτερικό στρώμα, το επικάρπιο κι ένα εσωτερικό, το μεσοκάρπιο. Στο επικάρπιο (flavedo), το οποίο βρίσκεται κάτω από την επιδερμίδα,

βρίσκονται οι χρωμοπλάστες και οι **ελαιοθύλακες**, που περιέχουν συστατικά τα οποία επηρεάζουν έμμεσα την ποιότητα του πορτοκαλοχυμού.

Οι χρωμοπλάστες περιέχουν ελαιοδιαλυτές χρωστικές ουσίες που είναι εν μέρει υπεύθυνες για το χρώμα του χυμού. Οι ελαιοθύλακες περιέχουν τα αιθέρια έλαια του εσπεριδοειδούς τα οποία περνούν στο χυμό κατά το στύψιμο του καρπού ή μπορούν να ανακτηθούν και να προστεθούν στο συμπύκνωμα των εσπεριδοειδών.

3. Το μεσοκάρπιο

Έχει λευκό χρώμα και σπογγώδη μορφή και αποτελείται από υδατάνθρακες, πηκτινικά συστατικά, ίνες, φλαβονόες και γλυκοζίδια αυτών, ενώ επίσης έχει μεγάλα μεσοκυτταρικά διαστήματα γεμάτα αέρα.

4. Τον πυρήνα






Στο κέντρο του καρπού είναι ο πυρήνας, που έχει σύσταση παρόμοια με αυτή του μεσοκαρπίου. Κατά την εξαγωγή του πορτοκαλοχυμού υπό έντονες συνθήκες, ο πυρήνας, οι μεμβράνες και το μεσοκάρπιο, προσθέτουν πούλπα στο χυμό .










5. Τους σπόρους

Οι σπόροι βρίσκονται κοντά στον πυρήνα και είναι πλούσιοι σε έλαιο (Chen et al., 1993; Ting & Rouseff, 1986).

1.3. Βιοχημεία του πορτοκαλιού

Το πορτοκάλι όπως έχει ήδη αναφερθεί, αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι της ανθρώπινης διατροφής. Αποτελεί πηγή διαφόρων βιοχημικών συστατικών τα οποία διαθέτει σε μεγάλη ποικιλία. Πέρα από τα θρεπτικά συστατικά συναντάμε επίσης μεγάλο αριθμό ουσιών που προσδίδουν ιδιότητες στην εμφάνιση, στη γεύση και στο άρωμα του χυμού. Οι ουσίες αυτές λοιπόν είναι:

-  Υδατάνθρακες
-  Πηκτίνες
-  Οργανικά οξέα
-  Αζωτούχα συστατικά
-  Αμινοξέα

-  Πρωτεΐνες
-  Ένζυμα
-  Λιπίδια
-  Πτητικές αρωματικές
-  Έλαια
-  Χρωστικές
-  Φαινόλες, φλαβονοειδή και λιμονοειδή
-  Βιταμίνες
-  Ανόργανα στοιχεία

Στην διπλωματική αυτή εργασία στόχος αποτελεί η διερεύνηση των πτητικών αρωματικών ουσιών του πορτοκαλιού για αυτό και θα γίνει αναφορά εκτενέστερα μόνο σε αυτά.

1.4. Εξαγωγή χυμού

Βοτανολογικά, τα πορτοκάλια (*citrus sinensis*) είναι μούρα με μια αρωματική φλούδα και ένα σαρκώδες εσωτερικό. Η φλούδα αποτελείται από ένα πορτοκαλί εξωτερικό στρώμα αποκαλούμενο επικάρπιο (flavedo), το οποίο περιέχει τις χρωστικές και τα αιθέρια έλαια και ένα άσπρο σπογγώδες εσωτερικό στρώμα το μεσοκάρπιο (albedo). Το σαρκώδες εσωτερικό αποτελείται από διαμορφωμένα τμήματα που υπάρχουν τα καρποκύτταρα τα οποία αποτελούν την εδώδιμη μερίδα ενός εσπεριδοειδούς και παρέχουν την αρχική πηγή του χυμού εσπεριδοειδών (Swingle, 1943).

Ο χυμός πορτοκαλιού αποτελεί ένα σύνθετο χημικό μίγμα με τις επιμέρους ενώσεις να βρίσκονται σε χωριστούς θαλάμους το οποίο οφείλεται στη φυσική διαμερισματοποίηση του φρούτου. Ο χυμός ελευθερώνεται κατά τη διάρκεια της φυσικής εξαγωγής από τους καρπούς του πορτοκαλιού με αποτέλεσμα όλες οι χημικές ενώσεις να βρεθούν ελεύθερες και να μπορούν να αλληλεπιδράσουν μεταξύ τους. Επίσης, το έλαιο φλούδας το οποίο υπάρχει στο επικάρπιο (flavedo) αναμειγνύεται με το χυμό κατά τη διάρκεια της εξαγωγής του. Ο χυμός περιέχει επίσης ένα εγγενές ποσό ελαίου, το οποίο είναι ελαφρώς διαφορετικό στη σύνθεση

από αυτό στη φλούδα (flavedo). Επομένως, ο τύπος εμπορικού εξαγωγέα και της πίεσης είναι εκείνες οι παράμετροι οι οποίες καθορίζουν τα σχετικά επίπεδα ελαίου φλούδας και ελαίου χυμού και της σύνθεσης των πτητικών ουσιών, και επομένως, τη συνολική γεύση και το άρωμα του χυμού.

Η εξαγωγή χυμού με τη χρήση οικιακών συσκευών αποτελεί τον ηπιότερο τρόπο χυμοποίησης και περιέχει συνήθως μικρότερα επίπεδα ελαίου φλούδας. Εντούτοις, έχει αποδειχθεί ότι ο συγκεκριμένος τρόπος εξαγωγής χυμού μπορεί να είναι ικανός να οδηγήσει στην εκχύλιση μικρών ποσοτήτων ελαίου φλούδας στο χυμό (Nagy, Shaw, 1990; Bazemore et al., 2003). Ο μηχανικά συμπιεσμένος χυμός από πορτοκάλι περιέχει πιο υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης ορισμένων αλδεϋδών (οκτανάλη, εννεανάλη και δεκανάλη) και τερπενίων (κυρίως λεμονένιο, μυρκένιο και λιναλοόλη) από ότι ο στυμμένος με το χέρι φρέσκος χυμός (Moshonas et al., 1994; Attaway et al., 1973).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι διαφορές στο άρωμα και τη γεύση του φρεσκοστυμμένου χυμού από αυτές του εμπορικά διαθέσιμου μπορούν να αποδοθούν στη διαφορετική μηχανική καταπόνηση και κατ' επέκταση στα διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης πτητικών ενώσεων όπως τα τερπένια.

1.5. Παρασκευή χυμού

Αμέσως μετά από τη διαδικασία χυμοποίησης ακολουθεί το στάδιο διαχωρισμού των εξωγενών κύτταρων από το χυμό. Σε αυτήν την διαδικασία, ένας κοχλίας πιέζει ώστε να χωρίσει όσο το δυνατόν περισσότερο χυμό από το ανεπιθύμητο στερεό υλικό. Ο βιομηχανικός όρος για αυτήν την διαδικασία καλείται φινιρίσμα (finishing), η πίεση που χρησιμοποιείται για να χωρίσει το χυμό από αυτήν την πούλπα αναφέρεται ως πίεση φινιρίσματος (finisher pressure). Η σύνθεση χυμού μπορεί να αλλάξει ανάλογα με την πίεση φινιρίσματος που υιοθετείται.

Οι υψηλές πιέσεις φινιρίσματος συμπιέζουν αποτελεσματικά την πούλπα τόσο που το υγρό μέρος της προστίθεται στο χυμό. Εκείνα τα στερεά μόρια που περνούν μετά το στάδιο του φινιρίσματος στη συνέχεια με την χρήση ομοιογενοποιητών διαχωρίζονται σε μικρότερα μόρια (Pilar, Roussell, 2008).

Σε ένα τελευταίο στάδιο, μερικοί κατασκευαστές χυμού προσθέτουν καρποκύτταρα (juice sacs) για να παραγάγουν ένα πιο ζουμερό προϊόν χυμού περισσότερο όμοιο οργανοληπτικά με το φρεσκοστυμμένο χυμό που προετοιμάζουν οι καταναλωτές στο σπίτι. Τα διαλυμένα στερεά, που δίνουν στο χυμό τη θολή εμφάνισή του, αναφέρονται ως θόλωμα. Αυτά τα στερεά διατηρούν πολλές πτητικές ουσίες του χυμού, οι οποίες διαχωρίζονται μεταξύ της αδιάλυτης πούλπας και του υδάτινου ορού. Οι υδρογονάνθρακες σχεδόν αποκλειστικά (80-90%) απαντώνται στην πούλπα, ενώ οι οξυγονωμένες ενώσεις (εστέρες, αλκοόλες και αλειφατικές αλδεΐδες) απαντώνται στον ορό (Brat et al., 2003; Radford et al., 1974; Jordan et al., 1996; Johnson et al., 2001). Στην περίπτωση που ο χυμός περνάει από το στάδιο της διαύγασης, αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να χαθεί ένα σημαντικό μέρος των αρωματικών ενώσεων του, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται η γεύση και το άρωμα του τελικού προϊόντος (Hernandez et al., 1992). Έχει αναφερθεί ότι οι πτητικές ενώσεις που συνδέονται με τα διαλυμένα στερεά (πούλπα) στο φρεσκοστυμμένο χυμό από πορτοκάλι αντιπροσωπεύουν το 80 % των συνολικών πτητικών ουσιών του χυμού (Radford et al., 1974).

Επειδή η περιεκτικότητα σε πούλπα μπορεί να ελεγχθεί κατά την παραγωγική διαδικασία, οι εμπορικά παραγόμενοι χυμοί από πορτοκάλι έχουν μια πιο ικανοποιητική φυσική διανομή πούλπας (Cameron et al., 1999).

1.6. Εξαέρωση/Φυγοκέντρηση

Η εξαέρωση είναι η διαδικασία αφαίρεσης του αέρα από το χυμό, ακριβώς πριν από τη θερμική επεξεργασία και μπορεί να έχει επιπτώσεις στην ποιότητα του χυμού (Jordan et al., 2003; Chan et al., 1986; Sagi et al., 1988; Laencina et al., 1988). Ο εισερχόμενος αέρας μπορεί να προκαλέσει προβλήματα που σχετίζονται με την συσκευασία καθώς και να επιταχύνει την υποβάθμιση της βιταμίνης C κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης.

Η εξαέρωση υιοθετείται μόνο για εκείνους τους χυμούς που δεν θα υποβληθούν σε συμπύκνωση καθώς η διαδικασία αυτή αφαιρεί τον παρασυρμένο αέρα μαζί με το ύδωρ και τις περισσότερες πτητικές ουσίες αρώματος. Για τους μη συμπυκνωμένους χυμούς η εξαέρωση ολοκληρώνεται με την έκθεση του χυμού σε

κενό, αν και άλλες διαδικασίες όπως η φυγοκέντρωση είναι διαθέσιμες. Η εξαέρωση μπορεί να μειώσει σημαντικά τις πιο πτητικές αλκοόλες, τις αλδεΐδες και τις συγκεντρώσεις υδρογονανθρακικών τερπενίων (Pilar, Roussell, 2008).

Έτσι η ποιότητα γεύσης και αρώματος χυμού υποβαθμίζεται καθώς πολλές από αυτές τις πτητικές ουσίες συνεισφέρουν σημαντικά στο άρωμα χυμού από πορτοκάλι. Ακόμα κι αν οι συγκεντρώσεις εστέρων και κετονών ήταν ουσιαστικά ανεπηρέαστες από τη διαδικασία εξαέρωσης. Ο Jordan και οι συνεργάτες του (2003) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι σημαντικότερες αλλαγές στις πτητικές ενώσεις του χυμού από πορτοκάλι οφείλονται στην εξαέρωση και όχι στην παστερίωση.

1.7. Θερμική επεξεργασία

Η θέρμανση χρησιμοποιείται για να καταστρέψει τους μικροοργανισμούς (παθογόνους και αλλοιογόνους) καθώς επίσης και να αδρανοποιήσει ένζυμα όπως η πηκτινομεθυλεστεράση η δράση της οποίας οδηγεί στην ποιοτική υποβάθμιση χυμών πορτοκαλιού κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης τους (Rouseff et al., 1992).

Ακόμα κι αν χρησιμοποιούνται υψηλές θερμοκρασίες για σύντομο χρονικό διάστημα, το άρωμα του χυμού αλλάζει λόγω απωλειών των αρχικών αρωματικών πτητικών ενώσεων (κυρίως αλδεΐδες και εστέρες) και του σχηματισμού των νέων πτητικών ενώσεων ή των προδρόμων τους. Όταν ο χυμός από πορτοκάλι θερμαίνεται, μια σύνθετη σειρά χημικών αντιδράσεων αρχίζει περιλαμβάνοντας τα τμήματα ελαίου φλούδας, τις φαινολικές ενώσεις, τα σάκχαρα, τα αμινοξέα, τα λιπίδια, το ασκορβικό οξύ και τα συστατικά που αποτελούνται από θείο (Nagy, Rouseff, Lee, 1989). Πολλές από τις πιο ισχυρές αρωματικές πτητικές ουσίες (αλδεΐδες, κετόνες και αλκοόλες) παράγονται από την υπεροξειδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Η θέρμανση είναι υπεύθυνη για την αύξηση του ποσοστού στο οποίο μια σειρά αλκοολών όπως η τερπινεόλη παράγεται από την όξινο-καταλυμένη υδρόλυση των τερπενίων, υποβάθμιση των κινωμικών οξέων, υποβάθμιση των υδατανθράκων διαμορφώνοντας φουραναλδεΐδες (furanaldehydes), φουρανόνες (furanones) και άλλων τύπων Maillard ενώσεων και υποβάθμισης των ελεύθερων αμινοξέων που παράγουν τις αλδεΐδες Strecker.

Παρόλα αυτά, κατά την διάρκεια θερμικών διεργασιών παράγονται πολλές σημαντικές αρωματικές ενώσεις θείου, ως ένα αποτέλεσμα βιοχημικών και φυσικών μονοπατιών. Η αρχική πηγή θείου, από την οποία οι ενώσεις αρώματος που περιέχουν θείο μπορούν να προέλθουν, είναι τα αμινοξέα, οι κυστεΐνες, οι κυστίνες και η μεθειονίνη του θείου (Motttram, 2002). Δεδομένου ότι η συμβατική επεξεργασία παστερίωσης μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στη γεύση και το άρωμα του χυμού από πορτοκάλι, έχουν εξεταστεί διαφορετικές διαδικασίες θέρμανσης. Οι Leizeron και Shimon (2005) μελέτησαν την εφαρμογή της ωμικής θέρμανσης στην ποιότητα και τη διάρκεια ζωής του προϊόντος στο ράφι έναντι αυτού του συμβατικά παστεριωμένου χυμού από πορτοκάλι. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ωμική θέρμανση χυμού από πορτοκάλι οδήγησε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αρωματικών πτητικών από τη συμβατική παστερίωση. Τα χαμηλότερα επίπεδα θέρμανσης κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ηλεκτρικών πεδίων προκαλούν λιγότερες χημικές αντιδράσεις, κάτι που οδηγεί στη μεγαλύτερη διατήρηση των αρχικών ενώσεων γεύσης και αρώματος. Επιπλέον, ο οργανοληπτικός έλεγχος των προϊόντων έδειξε ότι αν και οι δοκιμαστές θα μπορούσαν να διακρίνουν μεταξύ των φρέσκων και παστεριωμένων δειγμάτων και μεταξύ των παστεριωμένων και επεξεργασμένων με ωμική θέρμανση χυμών, δεν θα μπορούσαν να αντιληφθούν οργανοληπτικές διαφορές μεταξύ του φρέσκου και επεξεργασμένου με ωμική θέρμανση πορτοκαλοχυμού. Κατά συνέπεια, η ωμική θέρμανση παρήγαγε ένα χυμό που διατήρησε τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του αρχικού χυμού και μείωσε το μικροβιακό φορτίο και την ενζυμική δραστηριότητα στα απαραίτητα επίπεδα. Ο Min και οι συνεργάτες του (2003) πέτυχαν παρόμοια αποτελέσματα στη μελέτη του μικροβιακού φορτίου και των θρεπτικών και οργανοληπτικών ιδιοτήτων ωμικά επεξεργασμένου χυμού. Οι Baxter και οι συνεργάτες του (2005) υπέβαλλαν το χυμό από πορτοκάλι σε υπερυψηλή πίεση. Η ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας έδειξε ότι τα επίπεδα 20 βασικών ενώσεων αρώματος στο συμβατικά παστεριωμένο χυμό και επεξεργασμένο με υψηλή πίεση ήταν παρόμοια. Έχει εξεταστεί επίσης η παστερίωση του χυμού από πορτοκάλι που χρησιμοποιεί την ακτινοβολία γ (Foley et al., 2002; Fan, 2004). Εντούτοις, οι αυξημένες ποσότητες ακτινοβολίας απαραίτητες για τη μείωση του μικροβιακού φορτίου, οδήγησαν στη δημιουργία ανεπιθύμητου αρώματος (off-odors) που

κατέστησε το προϊόν μη αποδεκτό. Μερικές από τις ενώσεις που ευθύνονται για αυτή την υποβάθμιση στο άρωμα στον ακτινοβολημένο χυμό από πορτοκάλι ήταν ενώσεις θείου όπως το διμεθυλικό σουλφίδιο, το διμεθυλικό δισουλφίδιο και το διμεθυλικό τρισουλφίδιο.

Μετά από το στάδιο της θερμικής επεξεργασίας ο χυμός ακολουθεί διαφορετικά μονοπάτια με τη δυνατότητα παραγωγής διαφορετικών προϊόντων:

- **Φρεσκοστυμμένος χυμός:** Έχει μια διάρκεια ζωής 5 με 6 ημέρες και είναι ένα προϊόν που δεν υποβάλλεται σε θερμική επεξεργασία, ικανοποιώντας κατά συνέπεια την αυξανόμενη ζήτηση για φυσικά προϊόντα. Οι πρώτες ύλες επιλέγονται με μεγάλη προσοχή, πλένονται, συμπιέζονται και ο χυμός συσκευάζεται ασηπτικά και διανέμεται για τη λιανική πώληση.
- **Φρέσκος χυμός μη συμπυκνωμένος:** Ελάχιστη θερμική επεξεργασία χρησιμοποιείται για αυτόν το χυμό. Υποβάλλεται σε επεξεργασία και αποθηκεύεται παγωμένος ή παστεριώνεται και αποθηκεύεται με αποστειρωμένη μορφή. Πολλές φορές οι χυμοί αυτοί αποτελούνται επίσης από ένα μίγμα, από πολλές διαφορετικές ποικιλίες πορτοκαλιού, διαφορετικό στην ποιότητα χρώματος, περιεκτικότητα σε ζάχαρη, που εξάγεται καθ' όλη τη διάρκεια της εποχής επιλογής ή/και στις διαφορετικές χώρες παραγωγής.
- **Συμπυκνωμένος χυμός:** Αυτή η μορφή είναι πολύ συμφέρουσα για την αποθήκευση και τη μεταφορά, καθώς απαιτεί λιγότερο από πέντε έως έξι φορές τον όγκο από το φρέσκο χυμό. Καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου επιτρέπει το συνεχή ανεφοδιασμό στους καταναλωτές. Πολλές φορές ο συμπυκνωμένος χυμός μπορεί να αποτελείται από πολλές διαφορετικές ποικιλίες πορτοκαλιού (Lanza, 2003).

1.8 Αποπίκραση

Η παραγωγή μη συμπυκνωμένου χυμού από τη κύρια ελληνική καλλιεργούμενη ποικιλία Navel αντιμετωπίζει το πρόβλημα της ανάπτυξης πικρής γεύσης. Η επίλυση αυτού του προβλήματος θα εξασφάλιζε βιωσιμότητα στην παραγωγή πορτοκαλοχυμού και απορρόφηση της παραγωγής πορτοκαλιού. Τα πορτοκάλια Navel χρησιμοποιούνται ευρέως στη χυμοποίηση για παραγωγή συμπυκνωμένου χυμού (200.000-300000 τόνοι ετησίως) μετά την είσοδο των τεχνολογιών αποπίκρασης με τη χρήση ρητινών. Η τεχνολογία αυτή, αν και επιλύει το πρόβλημα, προσθέτει μια σειρά προκατεργασίες (μηδενισμό της διαλυτής πούλπας και επαναπρόσθεσή της σε επόμενο στάδιο) που αυξάνουν το κόστος και δυσχεραίνουν την παραγωγή, ταυτόχρονα υποβαθμίζει οργανοληπτικά τον πορτοκαλοχυμό εξαιτίας της μη επιλεκτικής (κατά 100%) δράσης των ρητινών για τη δέσμευση μόνον των υπαίτιων για την πικρή γεύση ενώσεων.

Η σύγχρονη τεχνολογία αποπίκρασης με ρητίνες έχει μια σειρά από μειονεκτήματα που συνδέονται τόσο με τις αυξημένες προκατεργασίες όσο και με την οργανοληπτική υποβάθμιση του τελικού προϊόντος. Οι αυξημένες προκατεργασίες, κυρίως η μείωση των αδιάλυτων στερεών με θέρμανση και φυγοκέντρηση πριν ο χυμός διέλθει των φίλτρων ρητινών, δημιουργούν αυξημένα κόστη επεξεργασίας, αύξηση της κατανάλωσης ενέργειας, μερική υποβάθμιση του προϊόντος. Η διεργασία αυτή επίσης απαιτεί εξειδικευμένο προσωπικό και μια μεγάλη ποσότητα από χημικές ουσίες (καυστικό νάτριο και φωσφορικό οξύ) για την αναγέννηση των ρητινών μετά από κάθε κύκλο λειτουργίας.

Συνέπεια των παραπάνω είναι και η μερική αδυναμία των ελληνικών παραγωγών να παράξουν υψηλής ποιότητας μη συμπυκνωμένο «φυσικό» χυμό ή όπως διεθνώς χαρακτηρίζεται ως NFC (Not From Concentrate). Οι τοπικές κλιματικές συνθήκες, το πρόβλημα της συγκεκριμένης ποικιλίας να δίνει χυμό υψηλής συγκέντρωσης σε λιμονίνη, η αδυναμία της υπάρχουσας τεχνολογίας για άριστη λύση, οδηγεί στην ανάγκη διερεύνησης καινοτόμων διεργασιών και τεχνολογιών για τη βελτίωση του συγκεκριμένου προϊόντος.

Η αποπίκραση των χυμών έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας. Έχει μελετηθεί η χρήση β-κυκλοδεξτρίνης, φλορισίλης, υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα και διάφορες μέθοδοι προσρόφησης . Οι συγκεκριμένες μέθοδοι αν και είναι ικανές να μειώσουν τις συγκεντρώσεις λιμονίνης, είναι οικονομικά ασύμφωρες για να χρησιμοποιηθούν από τη βιομηχανία τροφίμων. Άλλη μία υποσχόμενη μέθοδος αποπίκρασης φαίνεται να είναι η χρήση μικροοργανισμών για την βιοαποικοδόμηση της λιμονίνης. Για την βιοαποικοδόμηση της λιμονίνης έχει μελετηθεί κυρίως το βακτήριο *Rhodococcus fascians*.

1.9. Άρωμα

Ένα σημαντικό στάδιο για την ανάκτηση των πτητικών συστατικών (άρωμα) είναι αυτό που ακολουθεί μετά τη διαδικασία συμπύκνωσης του χυμού και αποτελεί μια ενδιαφέρουσα διαδικασία. Η ανάκτηση των πτητικών ενώσεων μπορεί να χωριστεί σε δύο φάσεις. Η πρώτη χρησιμοποιείται για την ανάκτηση των υδατοδιαλυτών ενώσεων (άρωμα) και η δεύτερη για το αιθέριο έλαιο στο οποίο οφείλεται το άρωμα των φρούτων, όπως τα εσπεριδοειδή. Το αιθέριο έλαιο που ανακτάται κατά την δεύτερη φάση προτιμάται από το αιθέριο έλαιο της φλούδας ειδικότερα σε βιομηχανίες αναψυκτικών και ποτών (C.M. Lanza, 2003).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΠΤΗΤΙΚΑ ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ

2.1. Εισαγωγή

Όλοι οι χυμοί έχουν μια γλυκιά γεύση λόγω των υδρογονανθράκων τους και μια ξινή λόγω των οργανικών οξέων τους, ο συνδυασμός των οποίων δημιουργεί το ίδιο άρωμα για όλους τους χυμούς. Η γεύση που είναι χαρακτηριστική για τον κάθε χυμό μπορεί να αποδοθεί στα έλαια και τις αρωματικές ουσίες που εμφανίζονται σε αυτούς. Παρόλο που κάποια συστατικά συνεισφέρουν περισσότερο στο άρωμα από κάποια άλλα, υπάρχει μία λεπτή ισορροπία μεταξύ των συστατικών.

Ο Rodorigo (1988) ερεύνησε την χημική σύσταση του πορτοκαλιού και έδειξε ότι: 12 αλδεΐδες, 12 αλκοόλες, 5 τερπένια και 3 εστέρες αποτελούν τις κύριες ουσίες που είναι υπεύθυνες για το άρωμα του πορτοκαλιού. Όλες αυτές οι ουσίες είναι πτητικές αρωματικές ουσίες.

Τα τερπένια που είναι κυκλικό υδρογονάνθρακες είναι το κυρίαρχο συστατικό στα έλαια όλων των εσπεριδοειδών. Το κυριότερο είναι το λεμονένιο (πάνω από 90%) μεγάλη ποσότητα του οποίου αντιλαμβανόμαστε ως «κάψιμο» στη γλώσσα (tartness). Ακριβώς για αυτόν τον λόγο τα επίπεδα ελαίων στα εσπεριδοειδή είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας ποιότητας.

Τα πορτοκάλια τώρα ως εσπεριδοειδή και αυτά, έχουν χαρακτηριστικά αρώματα καθώς απελευθερώνουν ποσότητες πτητικών ουσιών στην ατμόσφαιρα. Οι καταναλωτές αντιλαμβάνονται αυτές τις πτητικές ουσίες που είναι υπεύθυνες για το άρωμα και τη γεύση. Επομένως, ένας επεξεργασμένος χυμός πρέπει να έχει άρωμα και γεύση παρόμοιες με αυτές στις οποίες έχει συνηθίσει ο καταναλωτής (Tavera-Loza, 1999).

Η εκπομπή πτητικών αρωματικών ουσιών από τα πορτοκάλια αυξάνεται ανάλογα με την ωριμότητα και τη θερμοκρασία αποθήκευσης. Επίσης αυξάνεται πάρα πολύ εάν χτυπηθεί η φλούδα και σπάσουν οι ελαιοθύλακες. Γενικά οι αρωματικές πτητικές ενώσεις απομονώνονται και συγκεντρώνονται είτε με απόσταξη είτε με εκχύλιση, στη συνέχεια ακολουθεί ξήρανση. Η ουσία παραλαμβάνεται και αναλύεται με αέρια χρωματογραφία (GC) και τα συστατικά της ανιχνεύονται με τη χρήση φασματομέτρων υπέρυθρης ακτινοβολίας ή φασματόμετρων μάζας.

Η φλούδα του πορτοκαλιού είναι πλούσια σε έλαια που περιέχουν μονοτερπένια, όπως το λεμονένιο που αποτελεί το κύριο συστατικό καταλαμβάνοντας το 90% του ελαίου. Τα αιθέρια έλαια παραλαμβάνονται από τη φλούδα του πορτοκαλιού μέσω αποφλοιώσης του φρούτου και συμπίεση της φλούδας με πρέσες. Στη συνέχεια ακολουθεί διαχωρισμός του ελαίου από το παραγόμενο νερό μέσω φυγοκέντρησης. Τα αιθέρια έλαια της φλούδας πορτοκαλιού χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες τροφίμων, αναψυκτικών, φαρμάκων, αρωμάτων και παραγωγής σαπουνιών (Dreher, Rousseff, Naim, 2003). Τα αιθέρια συστατικά υπόκεινται σε διάφορες μεταβολές κατά τη συσκευασία και αποθήκευση. Για να αυξηθεί η σταθερότητα τους σε μη κατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης προστίθενται στα έλαια φυσικά ή φαινολικά αντιοξειδωτικά.

Η ανάπτυξη των τεχνικών μεθόδων προσδιορισμού των πτητικών ουσιών οδήγησαν στην αναγνώριση εκατοντάδων αιθέριων συστατικών που περιέχονται στο πορτοκάλι. Οι πιο σημαντικές πτητικές ενώσεις είναι αυτές που συνδέονται με το άρωμα και τη γεύση. Σε αυτές περιλαμβάνονται: υδρογονάνθρακες τερπενίων, καρβονυλικά μείγματα, αλκοόλες, εστέρες και αιθέρια οργανικά οξέα. Εντοπίζονται κυρίως στο έλαιο της φλούδας του επικαρπίου αλλά μπορούν να βρεθούν και στους ελαιοθύλακες.

Οι ουσίες α-πινένιο, σαμπινένιο, β-μυρκένιο και λεμονένιο παίζουν σημαντικό ρόλο στη γεύση. Η λιναλοόλη και το μυρκένιο έχουν θετική ενώ η 2-εξανόλη και η α-τερπινόλη έχουν αρνητική συμβολή στο άρωμα του πορτοκαλιού (Pino, 1982).

Πολλές από τις παραπάνω ενώσεις βρίσκονται τόσο στο έλαιο του φλοιού, όσο και στους θύλακες του χυμού. Γενικά, στο έλαιο του φλοιού υπάρχουν περισσότερα τερπένια (κυρίως λεμονένιο), αλδεΐδες και παραφίνες, ενώ στο χυμό περισσότερες αλκοόλες, εστέρες (π.χ. βουτυρικός αιθυλεστέρας) και πτητικά οξέα (Shaw, 1979; Shaw & Moshonas, 1997).

Είναι γενικά γνωστό ότι τα συστατικά γεύσης και αρώματος του φρέσκου πορτοκαλοχυμού, καθώς επίσης και αυτά της υποβάθμισης της γεύσης και του αρώματος του επεξεργασμένου χυμού, συνδέονται με το πτητικό κλάσμα. Αυτά τα κλάσματα αποτελούνται από συστατικά διαλυτά και αδιάλυτα στο νερό. Τα περισσότερα από τα χαρακτηριστικά συστατικά αρώματος και γεύσης του χυμού θεωρούνται ότι βρίσκονται στο πτητικό κλάσμα του ελαίου (Kirchmer, Miller, 1957).

Η ανάκτηση των πτητικών ενώσεων μετά το στάδιο της συμπύκνωσης, μπορεί να χωριστεί σε δύο φάσεις. Η πρώτη χρησιμοποιείται για την ανάκτηση των υδατοδιαλυτών ενώσεων (άρωμα) και η δεύτερη για το αιθέριο έλαιο στο οποίο οφείλεται το άρωμα των φρούτων, όπως τα εσπεριδοειδή. Το αιθέριο έλαιο που ανακτάται κατά την δεύτερη φάση προτιμάται από το αιθέριο έλαιο της φλούδας ειδικότερα σε βιομηχανίες αναψυκτικών και ποτών (C.M. Lanza, 2003).

Σε υδατοδιαλυτά συστατικά χωρίζονται τα συστατικά των θυλάκων του χυμού και ανήκουν η αιθυλική αλκοόλη, η μεθανόλη, η ακετόνη, η ακεταλδεΐδη, το οξικό αιθύλιο, το προπανικό αιθύλιο, η trans-2-εξανόλη, η εξανόλη, η cis-3-εξενόλη, η επτανάλη, η α-τερπινεόλη, η τερπιν-4-όλη, το βαλεντσένιο, κ.ά (Moshonas, Shaw, 2000).

Σε ελαιοδιαλυτά συστατικά χωρίζονται τα συστατικά του αιθέριου ελαίου του φλοιού, όπως το α-πινένιο, μυρκένιο, λεμονένιο, οκτανάλη, εννεανάλη, δεκανάλη, γερανιάλη, λιναλοόλη, σαμπινένιο, γ-τερπινένιο, καρβόνη, οκτανόλη, κ.ά., καθώς και συστατικά, όπως η φαινυλαιθυλική αλκοόλη, ολεφινική αλκοόλη, αμυλική αλκοόλη και εστέρες του μηρμυγκικού, οξικού και καπρυλικού οξέος, που βρίσκονται στο έλαιο των θυλάκων του χυμού (Moshonas, Shaw, 2000). Τα αιθέρια έλαια είναι ένα προϊόν που λαμβάνεται κατά τη συμπύκνωση του πορτοκαλοχυμού και είναι χρήσιμα ως αρωματικά μέσα διότι περιέχει πτητικές αρωματικές ενώσεις (Moshonas & Shaw, 1979).

Παρακάτω γίνεται κατηγοριοποίηση των πτητικών αρωματικών ενώσεων που απατώνται στο χυμό ξεχωριστά.

2.2. Κατηγορίες πτητικών αρωματικών ενώσεων

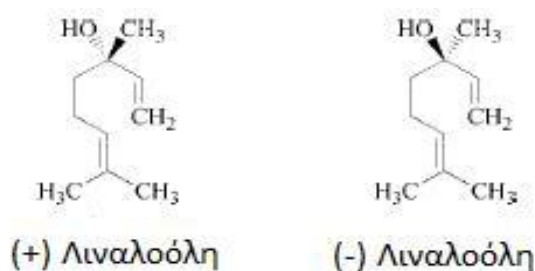
2.2.1 Αλκοόλες

Γενικά: Στα μείγματα πτητικών ουσιών των φρούτων έχουν ανιχνευθεί αλκοόλες. Οι κύριες αλκοόλες του πορτοκαλιού είναι η λιναλοόλη και η οκτανόλη και μετά η α-τερπινεόλη και η τερπιν-4-όλη.

Σε ίχνη έχουν ανιχνευθεί επίσης και οι παρακάτω ουσίες: μεθανόλη, αιθανόλη, ν-προπανόλη, ισοβουτανόλη, ν-βουτανόλη, ισοπεντανόλη, ν-πεντανόλη, ν-εξανόλη, 3-

εξενόλη, ν-επτανόλη, μέθυλο-επτενόλη, ν-δεκανόλη και δωδεκανόλη (Attaway et al., 1962; Hunter & Moshonas 1965).

Μετά από επεξεργασία: Στους επεξεργασμένους χυμούς πορτοκαλιού, με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας, έχουν αναφερθεί 5-τερπενικές αλκοόλες με αρωματική δράση. Όπως ήδη αναφέραμε, η λιναλοόλη, είναι η πιο ισχυρή αρωματική αλκοόλη και κατέχει ένα χαρακτηριστικό «λουλουδένιο», γλυκό άρωμα (Bauer et al., 2001).



Σχήμα 2.1 Συντακτικοί τύποι Λιναλοόλης.

Παρόλο που η λιναλοόλη βρίσκεται και σε φρεσκοστυμμένους χυμούς, τα επίπεδα των συγκεντρώσεών της είναι υψηλότερα σε επεξεργασμένους χυμούς αφού η περισσότερη προέρχεται από το έλαιο της φλούδας (Bazemore, Rouseff, Naim, 2003). Υψηλότερα επίπεδα λιναλοόλης ανιχνεύονται σε χυμούς NFC σαν αποτέλεσμα προσπαθειών ανάκτησης των πτητικών ενώσεων. Τα υπερβολικά υψηλά επίπεδα λιναλοόλης και άλλων αλκοολών μπορούν να προκαλέσουν ανισορροπίες στη γεύση.

Κάτω από τις όξινες συνθήκες του χυμού του πορτοκαλιού (pH≈3.8) τα υδατανθρακικά τερπένια που θα αναλυθούν στη συνέχεια, περνούν από μια σειρά από οξειδωτικές υδρολύσεις και αντιδράσεις αφυδάτωσης που παράγουν αλκοόλες π.χ. τερπινε-4-όλη, α-τερπινεόλη, και β-τερπινεόλη και άλλα προϊόντα π.χ. κυμένιο ή τερπινολένιο (Rouseff, et al., 1992; Rouseff, Naim, 2000). Ο σχηματισμός αυτών των θερμικά παραγόμενων τερπενικών αλκοολών μπορεί να αλλοιώσει τις συνολικές οργανοληπτικές ιδιότητες του χυμού του πορτοκαλιού. Η λιναλοόλη υποβαθμίζεται αρχικά σε α-τερπινεόλη αλλά και σε 1,8-κινεόλη, γερανιόλη, νερόλη και τερπινεν-4-όλη (Bazemore, et al., 2003; Askar et al., 1973; Haleva-Toledo et al., 1999). Παρόλο που και το λεμονένιο και η λιναλοόλη μπορούν να υποβληθούν σε υδρολύσεις με όξινους καταλύτες για να σχηματίσουν α-τερπινεόλη και παρόλο που

μειωμένο σε θερμικά επεξεργασμένους χυμούς πορτοκαλιού.

Η λακτόνη του κρασιού (3α,4,5,7α-τετραυδρο-3,6-διμεθυλο-2(3H)-βενζοφουρανόνη) είναι ένας κυκλικός εστέρας (λακτόνη), που έχει έναν από τους υψηλότερους δείκτες γεύσης, Flavor Dilution factor, σε επεξεργασμένους χυμούς πορτοκαλιού (Buettner et al., 2001). Η λακτόνη του κρασιού σχηματίζεται από λιναλοόλη μετά από υδρολυτική μετατροπή (Winterhalter, Bonplander, 2001). Παρόλα αυτά, πρέπει να σημειωθεί ότι η λακτόνη του κρασιού δεν έχει αναφερθεί ως αρωματικά δραστική σε κανένα χυμό πορτοκαλιού που έχει μελετηθεί. Έχει μόνο παρατηρηθεί σε δείγματα από απομονωμένους διαλύτες, προτείνοντας πως αυτό το δραστικό συστατικό (μαζί με τη βανιλίνη) έχει πολύ χαμηλή πίεση ατμού σε θερμοκρασία δωματίου και σε θερμοκρασία 37 °C.

2.2.3. Φαινόλες

Μετά από επεξεργασία: Πέντε αρωματικές φαινόλες έχουν αναφερθεί σε επεξεργασμένους χυμούς πορτοκαλιού, που καθεμία ξεχωριστά αλλά και σαν σύνολο μειώνουν την ποιότητα της γεύσης. Η ισχυρή, off-odor, 4-βινυλογουαϊακόλη είναι ίσως η πιο σημαντική. Παράγεται από ένα άοσμο πρόδρομο, το φερουλικό οξύ, το οποίο είναι ικανό να παράγει και βανιλίνη και 4-βινυλογουαϊακόλη. Το περισσότερο φερουλικό οξύ σε χυμό πορτοκαλιού βρίσκεται σε δεσμευμένες μορφές όπως γλυκοσίδες, εστέρες και αμίδια.

Παρόλα αυτά, το όξινο περιβάλλον, η θερμική επεξεργασία και η μετέπειτα αποθήκευση σε υψηλές θερμοκρασίες, παρέχουν τις ιδανικές συνθήκες για την απελευθέρωση φερουλικών οξέων από τις δεσμευμένες μορφές (Peleg et al., 1992; Naïm et al., 1988). Το φερουλικό οξύ μπορεί επίσης να μετατραπεί σε 4-βινυλογουαϊακόλη από μαγιά, η οποία έχει βρεθεί σε επεξεργασμένο χυμό πορτοκαλιού (Sutherland et al., 1995).

Σε πλαίσια σχετικών ποσοτήτων, η πλειονότητα των φερουλικών και των άλλων κινναμικών οξέων βρίσκονται στη φλούδα. Αυξημένη μηχανική πίεση κατά την εξαγωγή του φρούτου θα αυξήσει την παραγωγή του χυμού αλλά μπορεί να αλλοιώσει τη γεύση εξαιτίας της εισχώρησης των συστατικών της φλούδας μέσα στο χυμό. Πολλά από αυτά τα φαινορικά που προέρχονται από τη φλούδα είναι

πρόδρομα μόρια ανεπιθύμητου αρώματος (off-odors).

Η **βανιλίνη** είναι μια αρωματικά δραστική φαινόλη που βρίσκεται σε δείγματα χυμού πορτοκαλιού που εξάγονται με διαλύτες, αλλά δεν είναι από τα πιο ισχυρά αρωματικά. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να συνεισφέρει θετικά στο άρωμα του συνολικού χυμού, αλλά η συγκέντρωσή της είναι ιδιαίτερα υψηλότερη σε θερμικά επεξεργασμένους χυμούς εξαιτίας της χημικής υποβάθμισης του φερουλικού οξέος (Buettner et al., 2001). Τρεις επιπλέον αρωματικά δραστικές φαινόλες έχουν αναφερθεί σε επεξεργασμένους χυμούς πορτοκαλιού: η γουαϊακόλη, η 2,6-διχλωροφαινόλη και η 2,6-διβρωμοφαινόλη (Gocmen et al., 2005).

2.2.4. Κετόνες

Γενικά: Οι κετόνες έχουν σημαντική συμβολή στη γεύση του πορτοκαλιού (Stanley et al., 1961). Εντοπίζονται οι: 2-εξανόνη, οκτανόνη, δεκανόνη και γερανιόνη καθώς και ίχνη των: ακετόνη, ν-βουτυραλδεϋδή, ν-εξανόνη, μεθυλεθυλο κετόνη, ν-επτανόνη, εννεανόνη, μέθυλο-επτανόνη, ν-δωδεκανόνη και καρβόνη.

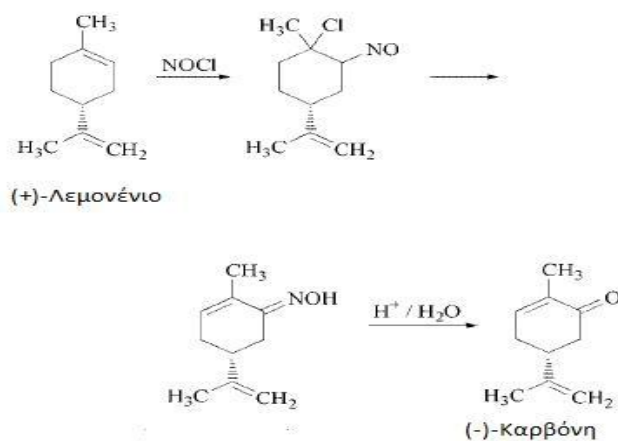
Μετά από επεξεργασία: Μία από τις πιο ισχυρές αρωματικές δραστικές αλειφατικές κετόνες σε χυμούς πορτοκαλιού είναι η **1,3-οκτενόνη**. Είναι ένα προϊόν λιπιδικής αποσύνθεσης, ιδιαίτερα δραστική και το άρωμα της έχει χαρακτηριστεί ως μεταλλικό και παρόμοιο με αυτό του μανιταριού (Peterson, Reineccius, 2002). Δύο κετονικά νορεσοπρενοειδή, β-ιονόνη και β-δαμασκηνόνη είναι επίσης αρωματικά δραστικά συστατικά σε επεξεργασμένους χυμούς πορτοκαλιού και προσδίδουν μια «λουλουδένια» νότα στις συγκεντρώσεις τους στους χυμούς. Παρόλα αυτά, έχουν μόνο αναφερθεί από μία ομάδα ερευνητών (Ruiz Perez-Cacho, et al., 2007).

Η β-ιονόνη έχει αναφερθεί ανάμεσα στα πιο αρωματικά πτητικά συστατικά σε φρεσκοστυμμένους χυμούς από πορτοκάλια της Valencia (Hinterholzer, Schieberle, 1998). Το άρωμα της περιγράφεται ως γλυκό, λουλουδένιο και σαν του βατόμουρου στο χυμό πορτοκαλιού και έχει ιδιαίτερα χαμηλό όριο γευστικής ανίχνευσης τόσο στο νερό όσο και σε χυμούς πορτοκαλιού (Plotto, et al., 2004; Buttery, et al., 1990).

Το άρωμα της β-δαμασκηνόνη περιγράφεται σαν αυτό του μήλου και «λουλουδένιο» και συνεισφέρει στο 19% των ανθοκυαμινικών συστατικών σε

φρέσκους χυμούς πορτοκαλιού που έχουν αναλυθεί με αέρια χρωματογραφία (Mahattanatawee et al., 2005). Με βάση αυτούς τους συγγραφείς, η συγκέντρωσή της κυμαίνεται από 0,122 έως 0,282 $\mu\text{g/L}$ σε χυμούς πορτοκαλιού μη επεξεργασμένους και αυξάνεται από 0,145 έως 0,690 $\mu\text{g/L}$ σε αναδημιουργημένους χυμούς μετά από επεξεργασία (Mahattanatawee et al., 2004). Αυτά τα ισοπρενοειδή μπορούν να παραχθούν από νεοξανθίνη (Winterhalter, Rouseff, R. 2002).

Η **καρβόνη** είναι μια κετόνη που παράγεται από την οξείδωση του λεμονενίου και μπορεί να βρεθεί σε δυο εναντιομερείς μορφές: S-(+) καρβόνη, η οποία μυρίζει σαν κάρι (το μυρωδικό), και την κατοπτρική της εικόνα, την R-(-) καρβόνη που μυρίζει σαν μέντα. Πιστεύεται πως υποβαθμίζει την ποιότητα του χυμού του πορτοκαλιού και η συγκέντρωσή της αναμένεται να αυξάνεται σαν αποτέλεσμα θερμικού χειρισμού και οξειδωτικής αποθήκευσης (Bazemore et al., 1999; Ruiz Perez-Cacho et al., 2007; Buettner et al., 2001). Σε προηγούμενες έρευνες στους χυμούς του πορτοκαλιού, το άρωμα της καρβόνης είχε περιγραφεί και σαν κάρι αλλά και σαν μέντα (Ruiz Perez-Cacho, et al., 2007). Ανάλογα με τις συνθήκες αντίδρασης, η αφυδρογονωμένη καρβόνη παράγει είτε καρβεόλη είτε υδρόξυ-καρβόνη, που αποτελούν επίσης ενώσεις γεύσης.



Σχήμα 2.4 Ισομερίωση καρβόνης.

2.2.5. Αλδεΐδες

Γενικά: Οι αλδεΐδες είναι δευτερογενείς μεταβολίτες που σχηματίζονται κατά την ωρίμανση των πορτοκαλιών. Είναι σημαντικές σε ότι έχει να κάνει με την ποιότητα του αρώματος και οι συγκεντρώσεις τους αυξάνουν με την ωρίμανση του φρούτου (Kealey, Kinsella, 1979). Κάποιες αλδεΐδες προκαλούν ένα κιτρώδες άρωμα στο φρεσκοστυμμένο χυμό πορτοκαλιού, ενώ άλλες προκαλούν ένα λιπαρό, μεταλλικό άρωμα.

Κάποιες αλδεΐδες όπως η ακεταλδεΐδη, η (Z)-εξ-3-εναλη, η νεράλη και η γερανιάλη υπάρχουν σε υψηλά επίπεδα σε φρεσκοστυμμένους χυμούς αλλά σε ελάχιστα επίπεδα σε επεξεργασμένους χυμούς, αν όχι μηδενικά. Η περισσότερη από την αισθητή ποιότητα αρώματος του χυμού του πορτοκαλιού παράγεται από σχετικές ποσότητες αυτών των αλδεϊδών. Η οκτανάλη εμφανίζεται σε διάφορα έλαια εσπεριδοειδών, όπως πορτοκαλιού. Είναι ένα άχρωμο υγρό με ένα πικάντικο άρωμα, το οποίο μοιάζει με αυτό των εσπεριδοειδών όταν διαλυθεί. Η οκτανάλη χρησιμοποιείται στην αρωματοποιία στις χαμηλές συγκεντρώσεις, σαν κολωνία και στα τεχνητά έλαια εσπεριδοειδών. Η εννεανάλη εμφανίζεται στα εσπεριδοειδή. Είναι ένα άχρωμο υγρό με ένα τριανταφυλλένιο άρωμα. Η δεκανάλη είναι ένα συστατικό πολλών αιθέριων ελαίων και των διάφορων ελαίων φλούδας εσπεριδοειδών. Είναι ένα άχρωμο υγρό με ισχυρό άρωμα, που θυμίζει τη φλούδα της πορτοκαλιάς, η οποία αλλάζει σε ένα φρέσκο άρωμα εσπεριδοειδών όταν αραιώνεται (Kurt Bauer et al., 2001).

Μετά από επεξεργασία: 12 αρωματικά ενεργές αλδεΐδες έχουν αναγνωρισθεί σε επεξεργασμένους χυμούς πορτοκαλιού. Η νεράλη και η γερανιάλη είναι σημαντικά πτητικά συστατικά του χυμού του πορτοκαλιού και του ελαίου της φλούδας. Αυτές οι 2 ισομερείς μονοτερπενικές αλδεΐδες τυπικά ανιχνεύονται σε αναλογία 2:3 και περιέχουν άρωμα που μοιάζει με αυτή του κίτρου ή του λεμονιού. Είναι ιδιαίτερα ασταθείς, και οι συγκεντρώσεις τους μειώνονται κατά τη θερμική κατεργασία και αποθήκευση. Η α-σινενσάλη και η β-σινενσάλη_είναι 2 ισομερείς μορφές που βρίσκονται σε αναλογία 2:1 β προς α και περιγράφονται με ένα γλυκό άρωμα.

Άνυδρα λιπαρά οξέα με μεγάλες αλυσίδες είναι σημαντικοί πρόδρομοι πολλών πτητικών μη-αρωματικών συστατικών, όπως τα αλκ-2,4-διεναλια, αλκ-2,6-διεναλια

και οι αλειφατικές υδατικές αλδεΐδες εξανάλη, οκτανάλη κτλ. Έχει δειχτεί ότι οι συγκεντρώσεις όλων αυτών των αλδεϊδών αυξάνονται όταν ο χυμός που πορτοκαλιού θερμαίνεται (Bazemore et al., 1999; Buettner, Schieberle, 2001; Rouseff et al., 2001). Οι συγκεντρώσεις διάφορων αλδεϊδών με ευθεία αλυσίδα όπως η οκτανάλη, η εννεανάλη και η δεκανάλη, ανιχνεύονται σε υψηλότερα επίπεδα σε επεξεργασμένους χυμούς διότι εμπεριέχονται στο συν-ανακατεμένο έλαιο της φλούδας που εμφανίζεται κατά την απόσταξη του χυμού (Vora et al., 1983). Τα περισσότερα από τα αλκ-2,4-διέναλια και αλκ-2,6-διέναλια περιέχουν ένα μεταλλικό ή τηγανιτό άρωμα που θα μπορούσε να συνεισφέρει στα off-flavors όταν βρίσκονται εκτός γευστικών ορίων ανίχνευσης.

Κάποιες σημαντικές αλδεΐδες αποκαθίστανται και ανασυντίθενται από συμπυκνωμένους, NFC χυμούς, με την προσθήκη υδατικού συστατικού και ελαίου φλούδας αφού τα φυσικά πτητικά έχουν χαθεί κατά τη διαδικασία της συμπύκνωσης. Παρόλα αυτά, εξαιτίας της σχετικά χαμηλής οικονομικής αξίας αυτού του προϊόντος, είναι σπάνιο το ότι όλες αυτές οι αρωματικά δραστικές αλδεΐδες αποθηκεύονται. Η ατελής και ανεπαρκής αποκατάσταση αυτών των πτητικών συντελεί στη μειωμένη ποιότητα αντίληψης της γεύσης αυτών των χυμών σε σχέση με τη γεύση των φρεσκοστυμμένων χυμών.

2.2.7. Φουράνες και Φουρανόνες

Η θερμική υποβάθμιση των σακχάρων, των αμινοξέων και του ασκορβικού οξέος, μπορεί να παράγει ανεπιθύμητα αρώματα (off-flavors) και μη ενζυμικά αμαυρωμένα προϊόντα. Αυτές οι θερμικές υποβαθμίσεις επιφέρουν την παράγωγη οξέων όπως οξικό ή βουτυρικό, φουράνες όπως φουρφουράνη, φουρανόνες, κετόνες, κυκλοπεντανόνες και πυρανόνες. Κάποιες από αυτές τις ενώσεις μεταδίδουν ένα γλυκό, καραμελένιο σαν ζάχαρη άρωμα (Lee, Nagy, 1988; Pilar, Rousell, 2008).

Άλλα προϊόντα αντιδράσεων όπως οι φουρφουράλες και 5-μέθυλο-φουρφουράνες των οποίων η συγκέντρωση αυξάνεται λόγω της θερμικής επεξεργασίας, είναι σπάνια αρωματικά ενεργές. Επειδή η φουρφουράνη σχηματίζεται από οξειδωτική διάσπαση του ασκορβικού οξέος, έχει χρησιμοποιηθεί

ως δείκτης του θερμικά καταπονημένου χυμού (Tonder et al., 1998; Pilar, Rousell, 2008). Οι φουρανόνες είναι προϊόντα αντίδρασης Maillard τα οποία έχουν επίσης ταυτοποιηθεί σε θερμικά επεξεργασμένους πορτοκαλοχυμούς. Η φουρανεόλη έχει ταυτοποιηθεί ως αρωματική ενεργή ένωση σε τυποποιημένους χυμούς με δυσάρεστο άρωμα (Tatum et al., 1975; Pilar, Rousell, 2008).

2.2.8. Αιθέρια οργανικά οξέα

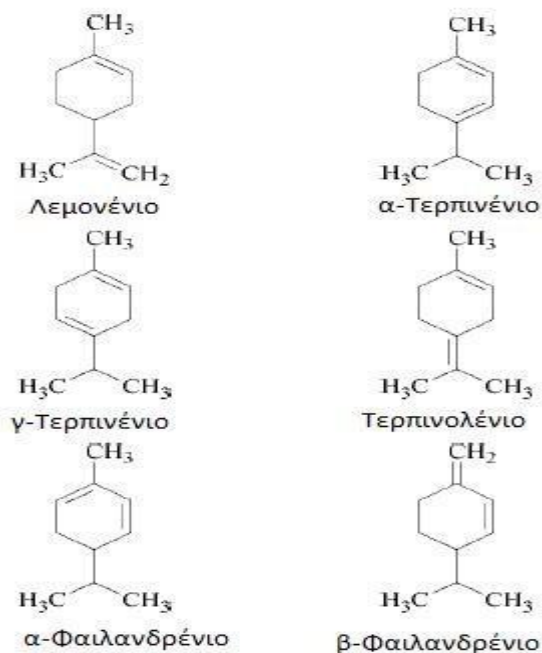
Γενικά: Έχουν ανιχνευθεί: οξικό, ν-προπανικό, ν-βουτυρικό, καπρονικό και καπρικό οξύ (Attaway et al., 1964). Παρά την σπουδαιότητα των αρωματικών μειγμάτων στην ποιότητα του πορτοκαλιού, πολλά μας είναι ακόμα άγνωστα όσον αφορά τη φυσιολογικές, βιοχημικές και γενετικές ρυθμίσεις της παραγωγής τους (Sharon-Asa et al., 2003).

Μετά από επεξεργασία: Λίγα οξέα έχουν αναγνωριστεί σαν αρωματικά συστατικά σε επεξεργασμένους χυμούς, παρόλο που η συνεισφορά τους στο συνολικό χυμό είναι ελάχιστη. Πιστεύεται πως σχηματίζονται από οξείδωση λιπαρών οξέων ή από μικροβιακή αλλοίωση (Pilar Ruiz Perez –Cachoand and Russell, 2008).

2.2.9. Τερπένια Υδρογονανθράκων

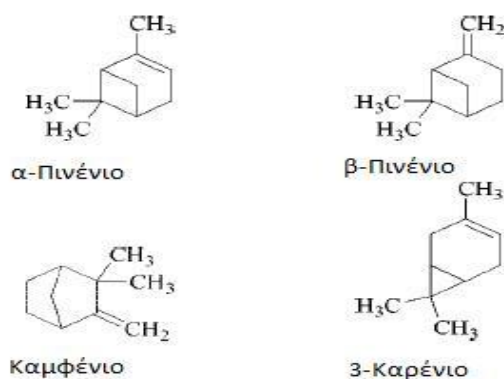
Τα τερπένια υδρογονανθράκων είναι η κυρίαρχη χημική κατηγορία μέσα στις αρωματικές πτητικές ουσίες του πορτοκαλιού και περιλαμβάνουν πάνω από 95 % του ελαίου της φλούδας. Εντούτοις, η συμβολή τους στο άρωμα είναι περιορισμένη λόγω των υψηλών ορίων γευστικής ανίχνευσης (high odor thresholds). Το λεμονένιο, το μυρκένιο, το α-πινένιο και το π-κυμένιο είναι οι τέσσερις υδρογονάνθρακες τερπενίων που αναφέρονται συνήθως στους επεξεργασμένους χυμούς από πορτοκάλι ενώ υπάρχουν και άλλα τερπένια σε μικρότερες συγκεντρώσεις όπως καμφένιο, β-πινένιο, σαμπινένιο, μυρκένιο, δ-3-καρένιο, α-φελανδρένιο, α-τερπινένιο, β-τερπινένιο, π-κυμένιο, τερπινολένιο και βαλεντσένιο (Hunter & Brogden, 1965a).

Από τους διάφορους τύπους **μονοκυκλικών υδρογονανθράκων τερπενίων**, εκείνοι με τη δομή π-μεθαδιενίου (p-menthadiene) είναι οι σημαντικότεροι. Κάποια παραδείγματα τέτοιων τύπων είναι τα ακόλουθα:



Σχήμα 2.5 Συντακτικοί τύποι μονοκυκλικών υδρογονανθράκων τερπενίων.

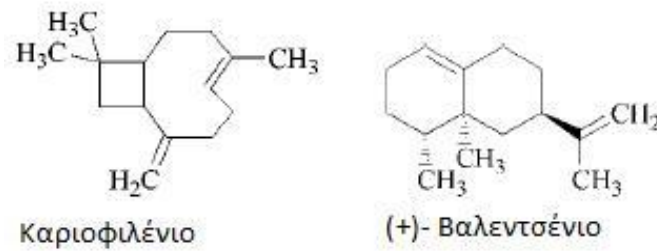
Από τους **δι-κυκλικούς υδρογονάνθρακες τερπενίων**, τα πινένια είναι κατά πολύ τα σημαντικότερα βιομηχανικά. Το καμφένιο (Camphene) και το 3-καρένιο (3-carene) χρησιμοποιούνται ως αρχικά υλικά για τις ενώσεις αρώματος.



Σχήμα 2.6 Συντακτικοί τύποι δι-κυκλικών υδρογονανθρακικών τερπενίων.

Πολλά **κυκλικά τερπένια 15 ανθράκων (C₁₅)** των διάφορων δομικών τύπων έχουν απομονωθεί από τα αιθέρια έλαια. Όπως στην περίπτωση των κυκλικών μονοτερπενικών υδρογονανθράκων, έτσι και αυτά τα τερπένια χρησιμοποιούνται ως αρχικά υλικά στη σύνθεση των ενώσεων αρώματος και γεύσης ή για την

ανασύνθεση των αιθέριων ελαίων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα δίνονται παρακάτω:

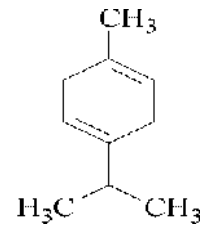


Σχήμα 2.7 Συντακτικοί τύποι κυκλικών τερπενίων 15 ανθράκων (C₁₅).

Παρακάτω αναφέρονται υδρογονάνθρακες τερπενίων που απαντώνται συνήθως στους φρέσκους χυμούς από πορτοκάλι, και οι οποίοι προσδιορίστηκαν ποιοτικά και ποσοτικά (λεμονένιο) στο χυμό Navel που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματά μας.

Το γ-τερπινένιο

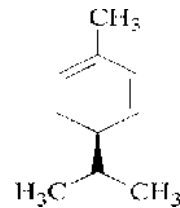
Είναι ένα άχρωμο υγρό με ένα πωύδες άρωμα εσπεριδοειδών και μπορεί να παραχθεί από τον ισομερισμό του λεμονενίου.



Σχήμα 2.8 Συντακτικός τύπος γ-τερπινενίου.

Το α-φελανδρένιο

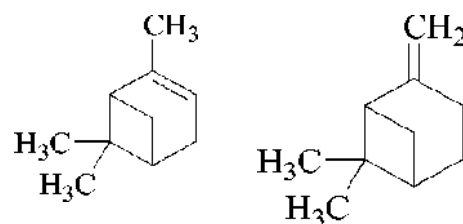
Είναι ένα άχρωμο υγρό με άρωμα εσπεριδοειδών και μια μικρή αίσθηση πιπεριού.



Σχήμα 2.9 Συντακτικός τύπος α-φελανδρενίου.

Το πινένιο

Είναι ένα τερπένιο ευρέως διαδεδομένο στη φύση και συναντάται στα αιθέρια έλαια του χυμού σε δύο τύπους ισομερούς:

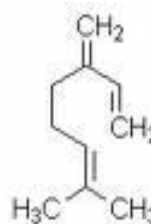


Σχήμα 2.10 Συντακτικός τύπος α- και β-πινενίου αντίστοιχα.

Το α-πινένιο είναι άχρωμο υγρό. Όπως τα περισσότερα τερπένια, υφίσταται αυτοοξειδωση προσλαμβάνοντας οξυγόνο από τον αέρα και ρητινοποιείται. Σε υψηλές θερμοκρασίες μετατρέπεται ταχύτατα σε δι-πεντένιο. Έχει άρωμα ρετσινιού από πεύκο, μπορεί να συνεισφέρει θετικά στο άρωμα του πορτοκαλιού σε ότι έχει να κάνει με την προέλευση, παρόλο που τα επίπεδά του στο χυμό του πορτοκαλιού εξαρτάται από το περιεχόμενο του ελαίου της φλούδας (Pilar, Cachoand, Russell, 2008).

Το μυρκένιο

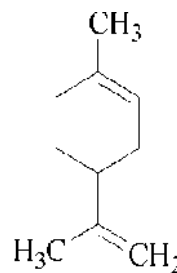
Είναι το επόμενο πιο άφθονο τερπένιο μετά το λεμονένιο. Έχει ένα χορταριασμένο άρωμα και είναι πολύ έντονο ακόμα και αν αυτό βρίσκεται σε μικρές συγκεντρώσεις.



Σχήμα 2.11 Συντακτικός τύπος μυρκενίου.

Το λεμονένιο

Είναι το πιο άφθονο τερπένιο σε χυμούς πορτοκαλιού με χαρακτηριστικό άρωμα λεμονιού και η συγκέντρωσή του σε επεξεργασμένο χυμό είναι πολύ υψηλότερη από τη συγκέντρωση σε φρέσκο στυμμένο χυμό. Αυτή η μεταβλητότητα στην συγκέντρωση προκύπτει επειδή το μεγαλύτερο μέρος του λεμονενίου προέρχεται από την πούλπα και αποδεσμεύεται κατά τη διάρκεια της μηχανικής πίεσης.

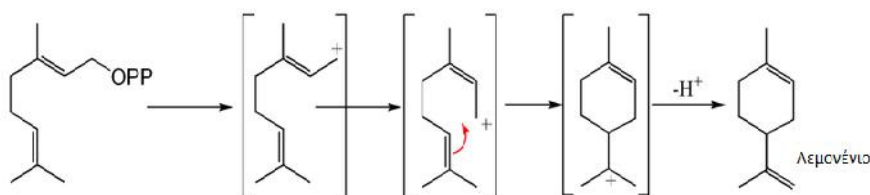


Σχήμα 2.12 Συντακτικός τύπος λεμονενίου.

Είναι μια δραστική ένωση η οξείδωση της οποίας παράγει συχνά περισσότερα από ένα προϊόντα. Η αφυδρογόνωση του οδηγεί σε σχηματισμό του π-κυμενίου (p-cymene) (Dreher, 2003).

Μπορεί να μετατραπεί σε κυκλικές αλκοόλες τερπενίων με αφυδρογόνωση, που ακολουθείται από υδρόλυση. Το (+) λεμονένιο λαμβάνεται σε μεγάλα ποσά ως υποπροϊόν στην παραγωγή του χυμού από πορτοκάλι και το (-) λεμονένιο είναι απομονωμένο σε σχετικά μικρές ποσότητες από τα αιθέρια έλαια. Αντιπροσωπεύει το 90 % του ελαίου πορτοκαλιού, από το οποίο μπορεί να ληφθεί σε καθαρότερη μορφή.

Σχηματίζεται από το πυροφωσφορικό γερανύλιο, μέσω αντιδράσεων κυκλοποίησης του νερυλίου ή του ισοδύναμό του, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.13. Το τελικό στάδιο περιλαμβάνει την απώλεια ενός πρωτονίου από το κατιόν για να σχηματιστεί το αλκένιο (Mann et al., 1994).



Σχήμα 2.13 Σύνθεση του λεμονενίου.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του λεμονενίου συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1

Πίνακας 2.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες λεμονενίου.

Ιδιότητες	
Μοριακός τύπος	C ₁₀ H ₁₆
Γραμμομοριακή μάζα	136,24 g / mol
Πυκνότητα	0,8411 g / cm ³
Σημείο τήξης	-74.35 ° C, 199 K, -102 ° F
Σημείο βρασμού	176 ° C, 449 K, 349 ° F

Το λεμονένιο είναι απαραίτητο στο αρωματικό προφίλ χυμού πορτοκαλιού (Ahmed, Dennison, Shaw, 1978), παρόλο που η ακριβής δράση του δεν έχει ακόμα προσδιοριστεί πλήρως. Επιπλέον, πολλές μελέτες έχουν αναφέρει πως η υψηλή συγκέντρωση αυτού του τερπενίου σχετίζεται με off-odors ή αρνητική αίσθηση στο στόμα που συχνά αναφέρεται ως "κάψιμο φλούδας" (peel burn). Το λεμονένιο, μπορεί επίσης να σχηματίσει προϊόντα όπως καρβόνη μέσω ενός οξειδωτικού μονοπατιού (Proctor, Kenyon, 1949) τα οποία μπορούν να υποβαθμίσουν τη γεύση του χυμού.

2.2.10. Πτητικές ουσίες που περιέχουν θείο ή άζωτο

Οι θειικές ενώσεις αποτελούν ισχυρά αρωματικά πτητικά συστατικά σε πολλά τρόφιμα. Παρόλο που βρίσκονται σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων, είναι σημαντικές για το άρωμα τους.

Επειδή βρίσκονται κυρίως σε επίπεδα κοντά ή κάτω από τα όρια γευστικής ανίχνευσης πολλών οργάνων ανάλυσης αρωματικών ενώσεων όπως GC-MS, είναι δύσκολο να μετρηθούν και συχνά παραβλέπονται (Rouseff, 2002; Blank, 2002). Παρόλο που μπορούν να σχηματιστούν σε φυσικά προϊόντα μέσω ενζυμικών ή/και βιοχημικών μονοπατιών, πολλές σημαντικές θειικές ενώσεις παράγονται και θερμικά.

Σε θερμικά επεξεργασμένα προϊόντα εσπεριδοειδών, οι θειικές πτητικές ενώσεις έχουν ανεπιθύμητο άρωμα (off-flavors). Παρόλα αυτά, έχουν υπάρξει λίγες αναφορές για αυτές τις ενώσεις, πρωτίστως λόγω της δυσκολίας στην ανίχνευσή τους. Παλαιότερες μελέτες αναφέρουν πως ανιχνεύθηκαν ίχνη από θειικές πτητικές ενώσεις όπως το όξινο θειώδες, το διμέθυλο-σουλφίδιο και το καρβονιλικό σουλφίδιο σε διάφορους χυμούς από εσπεριδοειδή. Επειδή οι τυποποιημένοι χυμοί πορτοκαλιού θερμαίνονται δύο φορές, είναι πιθανό πως η πλειοψηφία των θειικών ενώσεων που ανιχνεύονται να προέρχονται από θερμική κατεργασία και να αυξάνονται από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος αποθήκευσης. Αυτοί οι χυμοί ανέδειξαν ένα άρωμα που μοιάζει με τροπικό φρούτο ή grapefruit (Lin et al., 2002). Ακόμα, ο Tatum και οι συνεργάτες του (1975) παρατήρησαν ένα άρωμα που μοιάζει με αυτό τροπικού φρούτου (grapefruit) σε χυμούς πορτοκαλιού οι οποίοι έχουν καταπονηθεί θερμικά, όμως δεν μπόρεσαν να ανιχνεύσουν την αρωματικά δραστική ουσία στην οποία οφείλεται αυτή η οσμή. Όλα αυτά τα αρωματικά συστατικά που περιέχουν θείο προέρχονται αρχικά από θερμικά προκαλούμενες αντιδράσεις που περιέχουν αμινοξέα, όπως η μεθειονίνη. Έτσι, η μεθειονάλη μπορεί να σχηματιστεί από μεθειονίνη, ενώ η 2-μέθυλο-3-φουρανθειόλη (2-methyl-3-furanthiol) μπορεί να σχηματιστεί είτε με αντίδραση Maillard είτε με διάσπαση από θειαμίνη (Bezman, Rouseff, Naim 2001). Οι ενώσεις του θείου τείνουν να υποβαθμίζουν τη γεύση και το άρωμα του χυμού όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις.

Τέλος, ένα μόνο συστατικό που περιέχει άζωτο, η 2-ισοπρόπυλο-3-μεθοξυ-πυραζίνη (2-isopropyl-3-methoxy-pyrazine), έχει ανιχνευτεί σε επεξεργασμένους χυμούς σαν αρωματικά ενεργό πτητικό συστατικό (Buettner et al., 2001).

Στον Πίνακα 2.2 που ακολουθεί απεικονίζονται οι σημαντικότερες πτητικές ενώσεις που απαντώνται στο χυμό από πορτοκάλι.

Πίνακας 2.2 Οι σημαντικότερες αρωματικές ενώσεις που απαντώνται στο χυμό από πορτοκάλι (Izquierdo, Sendra 1993).

Alcohols	54	Linalool α -Terpineol ^a 4-Vinylgualacol ^a Citronellol Nerol Octanol Geraniol Methanol Ethanol
Aldehydes	41	Acetaldehyde Hexanal ^a Citronellal Geranial Neral
Ketones	16	Carvone ^a Nootkatone ^a Acetone
Esters	39	Ethyl butyrate Methyl butyrate Ethyl acetate Linalyl acetate
Hydrocarbons	51	α -Pinene Terpinolene ^a Valencene Myrcene Limonene
Acids	10	Acetic Butyric
Others	12	Ethyl butyl ether Linalool oxides

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΠΟΡΤΟΚΑΛΟΧΥΜΟΥ

3.1. Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες οι καταναλωτές επιθυμούν όλο και περισσότερο υψηλής ποιότητας προϊόντα δηλαδή ελάχιστα επεξεργασμένα τρόφιμα, υψηλής διατροφικής αξίας με φρέσκο άρωμα, φυσικό χρώμα, καλή γεύση και πάνω από όλα ασφαλή για την υγεία. Η βιομηχανία τροφίμων προσπαθώντας να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις αυτές, έχει βελτιώσει τις ήδη υπάρχουσες τεχνικές και έχει εισάγει νέες τεχνολογίες (Michelle et al., 2003).

Μία από τις πιο σημαντικές τεχνικές που εφαρμόζεται στη βιομηχανία τροφίμων για την αύξηση της ποιότητας του πορτοκαλοχυμού μέσω της αύξησης της διατηρησιμότητας αποτελεί η θερμική επεξεργασία. Πρόσφατα νέες πιο ήπιες θερμικές ή και μη θερμικές μέθοδοι έχουν προταθεί έχοντας ως στόχο την διασφάλιση της ασφάλειας με ταυτόχρονη διατήρηση της υψηλής ποιότητας του πορτοκαλοχυμού. Μερικές από αυτές είναι η εφαρμογή παλμών ηλεκτρικού πεδίου, υπερήχων, μικροκυμάτων, ακτινοβολίας και ιοντισμού (Butz & Tauscher, 2002; Mertens & Knorr, 1992; Morris, 2000; Peleg, 1999). Σημαντική θέση ανάμεσα στις εναλλακτικές αυτές μεθόδους κατέχει η τεχνολογία της Υπερυψηλής Πίεσης (ΥΠ).



Σχήμα 3.1 Διαδικασία χυμοποίησης του χυμού από πορτοκάλι.

Στη συνέχεια αναλύονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του πορτοκαλοχυμού. Δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στις θερμικές διεργασίες και η μέθοδος της ΥΠ περιγράφεται αναλυτικά.

3.2. Θερμικές Διεργασίες

3.2.1. Εισαγωγή

Η θερμική επεξεργασία του πορτοκαλοχυμού αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές τεχνικές που εφαρμόζεται στη βιομηχανία τροφίμων για την αύξηση της διατηρησιμότητάς του. Μέσω της θερμικής επεξεργασίας επιτυγχάνεται καταστροφή των παραγόντων αλλοίωσης όπως ανεπιθύμητα ένζυμα και αλλοιογόνοι μικροοργανισμοί. Δυστυχώς, ταυτόχρονα υποβαθμίζονται οργανοληπτικά και διατροφικά χαρακτηριστικά του τροφίμου (Chen et al., 1993; Rebeck, 1995; Veldhuis, 1971). Στόχος των θερμικών διεργασιών είναι η διασφάλιση της ασφάλειας των τροφίμων και η επιμήκυνση της διάρκειας ζωής του τελικού προϊόντος (Stoforos, 1995; Smout, 1999).

3.2.2. Βασικές αρχές θερμικής επεξεργασίας

Οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται σε υψηλής οξύτητας τρόφιμα, όπως το πορτοκάλι και τα προϊόντα του, είναι ευάλωτοι στη θέρμανση. Επομένως, στα τρόφιμα αυτά δεν απαιτούνται έντονες συνθήκες θερμικής επεξεργασίας (Stumbo et al., 1975) και συνήθως χρησιμοποιείται η μέθοδος της παστερίωσης. Χρησιμοποιούνται υψηλές θερμοκρασίες από 80 έως 95 °C για μικρό χρονικό διάστημα, της τάξης των λίγων λεπτών. Η εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών οδηγεί στην καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών διασφαλίζοντας έτσι την ασφάλεια του τροφίμου. Επίσης, καταστρέφονται αλλοιογόνοι μικροοργανισμοί και ανεπιθύμητα ενδογενή ένζυμα (Stoforos, 1995; Smout, 1999). Ανάλογα με την ένταση της θέρμανσης, η θερμική επεξεργασία διακρίνεται σε παστερίωση και αποστείρωση.

Η παστερίωση στοχεύει στον έλεγχο των παθογόνων μικροοργανισμών και προκαλεί καταστροφή μέρους των βλαστικών κυττάρων που υπάρχουν στο

τρόφιμο, ενώ δεν επιδρά στα σπόρια για αυτό και χρησιμοποιείται κυρίως για τρόφιμα, τα οποία υφίστανται και κάποια άλλη επεξεργασία ή συντηρούνται υπό συνθήκες οι οποίες δεν ευνοούν την ανάπτυξη σπορίων. Οι μικροοργανισμοί όμως που σχετίζονται συνήθως με την αλλοίωση ενός τροφίμου επιδεικνύουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη θέρμανση απ' ό,τι οι παθογόνοι μικροοργανισμοί. Για την παρεμπόδιση επομένως της μικροβιακής αλλοίωσης ενός τροφίμου απαιτείται πιο έντονη θερμική επεξεργασία απ' ό,τι για την διασφάλιση της δημόσιας υγείας (Stumbo et al., 1975).

Η (εμπορική) αποστείρωση χρησιμοποιείται για την καταστροφή των περισσότερο ανθεκτικών στη θερμοκρασία μικροβιακών πληθυσμών. Αυτή η θερμική επεξεργασία είναι σχεδιασμένη έτσι ώστε να απενεργοποιεί τα βλαστικά κύτταρα των μικροοργανισμών και των σπορίων. Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι 115 με 130 °C. Πολύ συγκεκριμένα στόχος της είναι η καταστροφή των πλέον ανθεκτικών σπορίων του *Clostridium botulinum*, ενός μικροοργανισμού που παράγει μια θανατηφόρο για τον άνθρωπο τοξίνη. Το προϊόν που προκύπτει μετά την αποστείρωση θεωρείται εμπορικά στείρο χωρίς την παρουσία μικροοργανισμών ικανών να αναπαραχθούν κατά την έκθεσή τους σε συνθήκες συνήθους αποθήκευσης (Lund, 1975).

3.2.4. Μειονεκτήματα Θερμικής επεξεργασίας

Παράλληλα με την καταστροφή των μικροοργανισμών που επιτυγχάνεται κατά τη διάρκεια των θερμικών επεξεργασιών, συντελούνται μεταβολές στην υφή του τροφίμου, απενεργοποίηση δραστικών ενζύμων και υποβάθμιση ποιοτικών χαρακτηριστικών του προϊόντος, όπως θρεπτικά συστατικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά όπως το άρωμα.

Συγκεκριμένα, η θερμική επεξεργασία επιφέρει μεταβολή στη δομή των πρωτεϊνών χωρίς όμως να ελαττώνεται η θρεπτική τους αξία. Στους υδατάνθρακες επέρχονται αλλοιώσεις που αφορούν τη διαλυτότητα, την υδρόλυση και τη ζελατινοποίηση του αμύλου. Μαζί με τις πρωτεΐνες δίνουν αντιδράσεις κασάνωσης με αντίστοιχα προϊόντα τις μελανίνες, τα οποία έχουν επιβλαβή δράση στον οργανισμό. Λόγω της καραμελοποίησης των υδατανθράκων και των σακχάρων κατά

τη θερμική επεξεργασία προκαλούνται μεταβολές στο χρώμα των προϊόντων. Ευαισθησία στη θερμική επεξεργασία παρουσιάζουν οι βιταμίνες B1 και C, ενώ η B2 είναι σταθερή. Οι λιποδιαλυτές βιταμίνες A, D και E παρουσιάζουν αρκετή σταθερότητα. Πολλές φορές το άρωμα και η φυσική σύσταση του τροφίμου αλλάζει μετά την επεξεργασία, όμως αυτό δεν είναι πάντα ανεπιθύμητο γιατί έτσι μπορούμε να βελτιώσουμε κάποια από τα χαρακτηριστικά του (Τζια, 1999).

3.2.5 Σωστός σχεδιασμός και έλεγχος των θερμικών επεξεργασιών

Λόγω των παραπάνω μειονεκτημάτων χρειάζεται ακριβής σχεδιασμός και έλεγχος των θερμικών επεξεργασιών, που θα περιλαμβάνει την διατήρηση των διαφόρων ποιοτικών χαρακτηριστικών του τροφίμου (Stoforos, 1995).

Για την επιτυχή θερμική επεξεργασία των συσκευασμένων τροφίμων απαιτείται ο σωστός συνδυασμός θερμοκρασίας και χρόνου για την απενεργοποίηση των παθογόνων και μη μικροοργανισμών. Για τον λόγο αυτό πρέπει να είναι γνωστοί οι μικροοργανισμοί που αντέχουν στις υψηλές θερμοκρασίες ως δείκτες για τον προσδιορισμό των κατάλληλων θερμοκρασιών και των κατάλληλων χρόνων επεξεργασίας (Τζιά & Ωραιπούλου, 2003).

Το pH, η ενεργότητα του νερού, τα οργανικά οξέα και άλλα συστατικά του τροφίμου είναι επίσης πολύ σημαντικά για τον προσδιορισμό της απαιτούμενης έντασης της θερμικής επεξεργασίας (Holdsworth, 1997).

3.3. Επίδραση της παστερίωσης στις αρωματικές ενώσεις του πορτοκαλοχυμού

Η διαδικασία της παστερίωσης είναι μια από τις πιο ουσιαστικές διαδικασίες για να βελτιωθεί η διάρκεια ζωής και η ασφάλεια του πορτοκαλοχυμού (Jordiana, Goodnerb, J. Laencina, 2003). Παρόλα αυτά περιλαμβάνει θερμικές επεξεργασίες που τροποποιούν τη γεύση και το άρωμα του φρέσκου χυμού πορτοκαλιού (Moshonas, Shaw, Buslig, 1993).

Πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να εξηγήσουν τις αλλαγές που προκαλούν στην φρέσκια γεύση και το άρωμα του χυμού πορτοκαλιού κατά τη διάρκεια των θερμικών επεξεργασιών (Schreider, Drawert, Junker & Mick, 1977; Schreider,

Drawert & Heindze, 1979; Schreider & Idstein, 1985; Nagy, Rouseff & Lee, 1989; Nisperos-Carriedo & Shaw, 1990; Fellers & Carter, 1993; Moshonas et al., 1993).

Οι Moshonas και Shaw (1997) και Moshonas και Shaw (2000) μελέτησαν την επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στη γεύση, το άρωμα και τη χημική σύνθεση του χυμού πραγματοποιώντας μια συγκριτική μελέτη μεταξύ των παστεριωμένων και φρέσκων χυμών. Οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι η αύξηση στη θερμοκρασία ή/και το χρόνο παστερίωσης οδήγησε σε μια αρνητική επίπτωση στη σύσταση των αρωματικών ενώσεων του χυμού πορτοκαλιού. Σύμφωνα με τον Jord (1999) ο προσδιορισμός των αρωματικών ενώσεων παστεριωμένου χυμού με χρήση της μεθόδου ταυτόχρονης απόσταξης με υδρατμούς και εκχύλισης (Simultaneous steam distillation–extraction, SDE), μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για τον προσδιορισμό εκείνων των ενώσεων που χαρακτηρίζονται από πτητικότητα μικρότερη εκείνη του εξανίου. Οι ερευνητές κατάφεραν να αναγνωρίσουν συνολικά 42 αρωματικές ενώσεις στον πορτοκαλοχυμό. Τα 42 πτητικά συστατικά που προσδιορίστηκαν στο φρέσκο χυμό από πορτοκάλι ανιχνεύθηκαν επίσης σε χυμό πορτοκαλιού αμέσως μετά τη διαδικασία της απαέρωσης και μετά την παστερίωση.

3.3.1. Αλκοόλες

Η παστερίωση έχει βρεθεί ότι μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική μείωση των αλκοολών, ειδικότερα στην οκτανόλη, λιναλοόλη, τερπινε-4-όλη, το λιναλικό οξικό άλας, την α-τερπινεόλη, την νερόλ-σιτρονελλόλη, την κιτρονελλόλη και γερανιόλη (Jordiana, Goodnerb, Laencina 1999). Η α-τερπινεόλη θεωρήθηκε από τους Tatum, Nagy και Berry (1975) ως ένας καλός δείκτης της υποβάθμισης του αρώματος στο χυμό από πορτοκάλι. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της διάρκειας ζωής του χυμού από πορτοκάλι (Durr, Schobinger & Maldvoeger, 1981). Η α-τερπινεόλη προέρχεται από τη χημική αποδόμηση του λεμονενίου. Σύμφωνα με τους Durr et al. (1981), η συγκέντρωση αυτής της αλκοόλης μειώθηκε από 3.69 έως 1.52 mg/g όταν ο χυμός απαερώθηκε. Οι μελέτες των Bazemore, Goodner και Rouseff (1999) επικεντρώθηκαν στην επίδραση της έντονης θερμικής επεξεργασίας (96 °C και για 180 s) στο άρωμα του χυμού όπου διαπιστώθηκε σημαντική μείωση της μιας άλλης χαρακτηριστικής αλκοόλης του πορτοκαλοχυμού, της λιναλοόλης.

3.3.2. Αλδεΐδες

Άλλες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στη συγκέντρωση των αλδεϊδών σε θερμικά επεξεργασμένους χυμούς πορτοκαλιού (Arctander, 1969; Boelens & Gemert, 1987; Shaw, 1991a). Όλες οι μελέτες οδηγούν στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές για την εξανάλη, την δεκανάλη, την γερανιάλη, την οκτανάλη και την δεκανάλη οι οποίες συνεισφέρουν σημαντικά στο άρωμα του χυμού από πορτοκάλι και θεωρούνται ως πρότυπα της ταυτότητας στα αιθέρια έλαια του φρούτου.

Σύμφωνα με τον Bazemore και τους συνεργάτες του (1999) οι αλδεΐδες (Z) 3-εξανάλη, οκτανάλη και εννεάλη μειώθηκαν ως προς την αρωματική τους ένταση μετά την παστερίωση του πορτοκαλοχυμού. Αντίθετα, η (E) 2-εννεάλη και δεκανάλη περίπου διπλασίασαν την αρωματική τους ένταση μετά από την παστερίωση. Η συγκεκριμένη μελέτη της συγκέντρωσης αλδεϊδών πραγματοποιήθηκε και για δείγματα χυμού τα οποία είχαν υποστεί τη διεργασία της απαέρωσης. Από αυτή τη σειρά δειγμάτων διαπιστώθηκε ότι η απαέρωση οδήγησε σε σημαντική μείωση των αλδεϊδών και συγκεκριμένα της δεκανάλης. Οι ερευνητές οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι όλες οι αλδεΐδες είναι πολύ ευαίσθητες στην απαέρωση ενώ η παστερίωση μπορεί να οδηγήσει είτε σε μικρή μείωση κάποιων αλδεϊδών ή ακόμα και στην αύξηση της αρωματικής έντασης τους, όπως στην περίπτωση της δεκανάλης.

3.3.3. Εστέρες

Ο συνδυασμός απαέρωσης και παστερίωσης οδήγησε σε μείωση της συγκέντρωσης του οξικού γερανυλεστέρα, με σημαντική διαφορά μεταξύ του φρέσκου και παστεριωμένου χυμού.

3.3.4. Κετόνες

Μια από τις σημαντικότερες κετόνες οι οποίες απαντώνται στον πορτοκαλοχυμό είναι η καρβόνη. Η καρβόνη προκύπτει από την οξείδωση του λεμονενίου και

ευνοείται από τις όξινες συνθήκες των χυμών. Η παρουσία καρβόνης κατά την υποβάθμιση του πορτοκαλοχυμού έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές (Ahmed et al., 1978; Bazemore et al., 1999; Moshonas & Shaw 2000). Πολλές φορές έχει βρεθεί ότι η παρουσία της μπορεί να συσχετιστεί με την υπερθέρμανση του χυμού κατά τη διάρκεια μιας πολύ έντονης παστερίωσης.

Γενικά, οι εστέρες και οι κετόνες συσχετίζονται με την υψηλή αρωματική ποιότητα στο χυμό από πορτοκάλι. Το αιθυλικό οξικό άλας και ο μεθυλικός και αιθυλικός βουτυρικός εστέρας εξετάστηκαν από τους Nisperos, Carriedo και Shaw (1990) ως δείκτες της ποιότητας και της σύστασης των αρωματικών ενώσεων πορτοκαλοχυμού καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι μείωση της συγκέντρωσης αυτών των συστατικών οδήγησε σε υποβάθμιση της αρωματικής ποιότητας. Η εξαέρωση και η παστερίωση του φρέσκου χυμού από πορτοκάλι δεν αλλάζουν την αρωματική σύνθεση των κετονών, με εξαίρεση το οξικό άλας.

3.3.5. Τερπένια Υδρογονανθράκων

Τα α-πινένιο, σαμπινένιο, β-μυρκενίο, δ-3-καρένιο, α-τερπινένιο, λεμονένιο και γ-τερπινένιο παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές σε διαφορετικές ποικιλίες χυμών. Ο Shaw (1991b) αναγνώρισε ως σημαντικούς παράγοντες αρώματος στο χυμό από πορτοκάλι τα τερπένια Η/С. Παρόλα αυτά, δεν υπάρχουν αρκετές πληροφορίες για τα βέλτιστα επίπεδα συγκεντρώσεων για αυτούς τους τερπινικούς υδρογονάνθρακες, εκτός από το λεμονένιο (150-220 mg/g) (Carter, 1990).

3.4. Εναλλακτικές θερμικές και μη θερμικές μέθοδοι

Εναλλακτικά στη προσπάθεια να αποφευχθούν τα μειονεκτήματα των θερμικών μεθόδων, έχουν προταθεί και αναπτυχθεί μη θερμικές μέθοδοι επεξεργασίας τροφίμων.

1. Συσκευασία υπό κενό
2. Συνδυασμός υπερήχων και θέρμανσης
3. Υπεριώδης και Λευκή ακτινοβολία
4. Προσθήκη συντηρητικών - «hurdle technology»
5. Οξίνιση
6. Μικροκύματα
7. Ιοντίζουσες ακτινοβολίες
8. Μαγνητικά πεδία Υψηλής Έντασης
9. Ακτίνες υψηλής έντασης

Από τις μη θερμικές μεθόδους οι οποίες έχουν εφαρμοστεί στο πορτοκάλι είναι η χρήση παλλόμενων ηλεκτρικών πεδίων και η εφαρμογή υπερυψηλής πίεσης.

3.4.1. Παλλόμενα ηλεκτρικά πεδία

Αποτελεί την τελευταία εξέλιξη στο χώρο των της τεχνολογίας τροφίμων και έχει ήδη βρει διάφορες εφαρμογές (Min et al., 2003). Πρόκειται για μια μη θερμική διεργασία που περιλαμβάνει την εφαρμογή παλμών υψηλής τάσης μέχρι και 80 kV/cm σε τρόφιμα που τοποθετούνται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, με στόχο την απενεργοποίηση των μικροοργανισμών.

Με τη χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής, οι ανεπιθύμητες μεταβολές, όπως η μετουσίωση των πρωτεϊνών και η απώλεια βιταμινών κατά την επεξεργασία αποφεύγονται. Η τεχνική έχει επίδραση μόνο σε φυτικά κύτταρα ενώ τα σπόρια των μικροβίων δεν επηρεάζονται. Η εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής αποσκοπεί κυρίως στην βελτίωση της ποιότητας των τροφίμων και περιορίζεται σε τρόφιμα ανθεκτικά σε υψηλά ηλεκτρικά πεδία, με χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και τα οποία δεν περιέχουν ή δε σχηματίζουν φυσαλίδες.

Παρόλο που αυτή η νέα τεχνολογία φαίνεται να βρίσκει εφαρμογή στην συντήρηση τροφίμων, είναι απαραίτητη η περαιτέρω μελέτη της επίδρασης των

κρίσιμων παραμέτρων της διεργασίας στην κινητική απενεργοποίησης των παθογόνων μικροοργανισμών και στην ποιότητα των τροφίμων.

Η τεχνολογία εφαρμογής παλλόμενων ηλεκτρικού πεδίου στην επεξεργασία πορτοκαλοχυμού αποτελεί σημαντικό αντικείμενο μελέτης (Ayhan et al., 2001; Hodgins et al., 2002; Jia et al., 1999; Qiu et al., 1998; McDonald et al., 2000; Raso et al., 1998; Yeom et al., 2000a,b).

3.4.2. Τεχνολογία της Υπερυψηλής Υδροστατικής Πίεσης

Στην εποχή μας, οι καταναλωτές απαιτούν τρόφιμα φρέσκα και φυσικά, δηλαδή όσο το δυνατόν λιγότερο επεξεργασμένα. Όμως σε περίπτωση που η βιομηχανία τροφίμων ακολουθήσει αυτή τη τάση του κοινού, χωρίς να εφαρμόσει κατάλληλες διεργασίες, υπάρχει κίνδυνος παραγωγής τροφίμων με μειωμένη διατηρησιμότητα και ασφάλεια. Επομένως ένα από τα αντικείμενα της τεχνολογίας τροφίμων είναι η εύρεση τρόπων παράτασης του χρόνου ζωής των τροφίμων με όσο το δυνατό «φυσικές» μεθόδους.

Οι θερμικές μέθοδοι, όπως ήδη περιγράψαμε, είναι κυρίαρχες στον τομέα της διατήρησης των τροφίμων, επειδή οι παθογόνοι μικροοργανισμοί και τα ενδογενή ένζυμα, τα οποία μπορεί να προκαλέσουν ανεπιθύμητες μεταβολές κατά την αποθήκευση των τροφίμων, αδρανοποιούνται. Όμως, λόγω της απώλειας θερμοευαίσθητων συστατικών (όπως οι βιταμίνες, τα αρωματικά και τα πτητικά συστατικά), που είναι υπεύθυνα τόσο για τις οργανοληπτικές όσο και για τις διατροφικές ιδιότητες των τροφίμων, η ποιότητα των θερμικά επεξεργασμένων τροφίμων είναι ιδιαίτερα υποβιβασμένη σε σχέση με αυτή των φρέσκων τροφίμων.

Και γενικά οι περισσότερες από τις χρησιμοποιούμενες τεχνικές δρουν παρεμποδίζοντας ή επιβραδύνοντας την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Όμως προτιμότερες θα ήταν τεχνικές απενεργοποίησης παρά οι παρεμποδιστικές, ιδιαίτερα όταν ο στόχος είναι η εξάλειψη της πιθανότητας τροφικής δηλητηρίασης. Οι διαθέσιμες τεχνικές που δρουν απενεργοποιώντας τους μικροοργανισμούς στα τρόφιμα (π.χ. θερμική αποστείρωση και σε μικρότερο βαθμό η ακτινοβολία) είναι ελάχιστες.

Επομένως, υπάρχει μια στροφή στις σύγχρονες τεχνικές που αναπτύσσονται αυτό το διάστημα, οι οποίες έχουν πλέον ως στόχο την απενεργοποίηση των μικροοργανισμών προς παράγωγή «φυσικών» προϊόντων.

Η διεργασία της Υπερυψηλής Πίεσης (ΥΠ) (High Pressure (HP) ή Ultra High Pressure (UHP)) είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος επεξεργασίας τροφίμων, η οποία παρέχει τρόφιμα απαλλαγμένα από ανεπιθύμητους μικροοργανισμούς και ένζυμα, προκαλώντας μόνο μικρή αλλοίωση των ποιοτικών, θρεπτικών και οργανοληπτικών χαρακτηριστικών δίνοντας έτσι τη δυνατότητα επιμήκυνσης της διάρκειας ζωής των επεξεργασμένων τροφίμων (Mussa & Ramaswamy, 1997; Carpi et al., 1999; Garriga et al., 2004; Fonberg-Broczek et al., 2005; Farr, 1990; Knorr, 1993) κάτι που αποτελεί ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των συμβατικών μεθόδων συντήρησης τροφίμων με θερμικές κατεργασίες (Ταούκης & Στοφόρος, 1998).



Σχήμα 3.2 Διάταξη Υπερυψηλής πίεσης Resato

Την τελευταία δεκαετία υπάρχει μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα πάνω στην επεξεργασία τροφίμων με ΥΠ και η χρήση της έχει διερευνηθεί από πολλούς ερευνητές (Barbosa-Cánovas et al., 1997; Cheftel, 1995; Cheftel & Culioli, 1997; Galazka & Ledward, 1995; Hendrickx et al., 1998; Heremans, 1995; Ludikhuyze et al., 2003; Messens et al., 1997; Meyer et al., 2000; Mozhaev et al., 1994; Patterson, 2005; San Martin et al., 2002; Torres & Velazquez, 2005; Knorr et al., 2006; Toepfl et al., 2006; Barbosa-Canovas & Juliano, 2008; Hernando et al., 2008; Yaldagard et al., 2008).

Όσο η διεργασία της ΥΠ εξελίσσεται και μελετάται τόσο ανοίγεται ο δρόμος για την παραγωγή νέων προϊόντων και για την εξέταση νέων εφαρμογών της τεχνολογίας. Πρέπει να απαντηθούν ορισμένες κρίσιμες απαντήσεις σε ότι αφορά την ασφάλεια των τροφίμων και την ελάττωση του κόστους των εφαρμογών.

Παρόλα αυτά, το μέλλον της μεθόδου της ΥΠ διαφαίνεται ευόινο (Hoover, 1993). Η χρήση της ΥΠ σε προϊόντα τροφίμων προκαλεί όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας.

3.4.2.1 Ιστορική Εξέλιξη της Υπερυψηλής Πίεσης

Οι πρώτες αναφορές για απενεργοποίηση μικροοργανισμών μέσω υψηλής πίεσης έγιναν πριν από εκατό χρόνια, ομοίως και παρατηρήσεις για την ανάπτυξη της ΥΠ (Hendrickx & Knorr, 2001). Ως μέθοδος, η ΥΠ πρώτο παρουσιάστηκε από τον Bert Hite, χημικό στο Agricultural Experiment Station στη Morgantown ο οποίος στο τέλος του δέκατου ένατου αιώνα συνέθεσε μία μηχανή η οποία είχε τη δυνατότητα να εφαρμόσει πολύ υψηλές πιέσεις (Hite, 1899; Hite et al., 1914).

Έως τη δεκαετία του 80 επιχειρήθηκαν λίγες μόνο προσπάθειες για να πιστοποιηθεί η επίδραση της ΥΠ σε τρόφιμα.

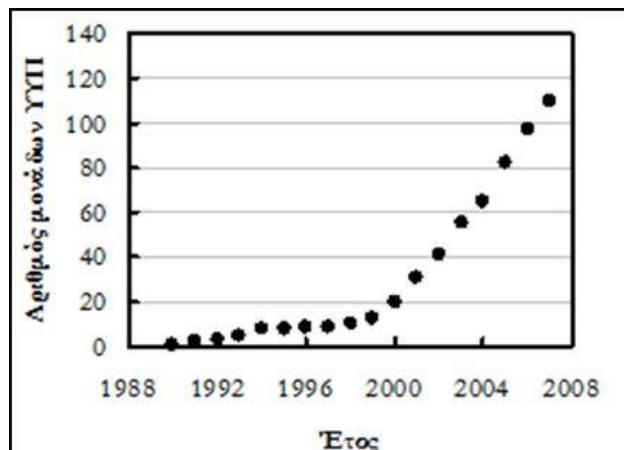
Η τεχνολογία της υπερυψηλής πίεσης άρχισε πρώτα να χρησιμοποιείται στην Ιαπωνία στις αρχές της δεκαετίας του 90 για την παστερίωση όξινων τροφίμων που κατέληγαν σε αποθήκευση υπό ψύξη και η πρώτη βιομηχανική εφαρμογή της τεχνολογίας της ξεκίνησε τον Απρίλιο του 1990, οπότε και κυκλοφόρησε στην Ιαπωνική αγορά το πρώτο επεξεργασμένο με ΥΠ τρόφιμο το οποίο ήταν η μαρμελάδα. Παρόλο τις μεγάλες προσπάθειες από ερευνητικό επίπεδο, η αξιοποίηση της ΥΠ σε εμπορικό επίπεδο έγινε σε μικρότερο βαθμό στην Αμερική και την Ευρώπη και αυτό λόγω μεγάλου κόστους και λειτουργικών προβλημάτων (Jongen, 2002).

Σήμερα όμως η μέθοδος έχει βελτιωθεί σε τέτοιο βαθμό, ώστε η εφαρμογή της ως βιομηχανική διεργασία έχει γίνει βιώσιμη την τελευταία δεκαετία, τουλάχιστον για προϊόντα της αγοράς που κατέχουν θέση υψηλής αξίας. Η ΥΠ έχει εξελιχθεί περισσότερο από κάθε άλλη εναλλακτική φυσική μέθοδο, εκτός ίσως από την ακτινοβολία.

3.4.2.2 Μονάδες Υπερυψηλής Πίεσης

Ο μεγαλύτερος αριθμός μονάδων ΥΠ βρίσκεται κυρίως στη Β. Αμερική (Καναδά, Μεξικό και ΗΠΑ), στην Ευρώπη (Ισπανία, Ιταλία, Πορτογαλία, Γαλλία, Αγγλία και Γερμανία) και στην Ασία, κυρίως στην Ιαπωνία. Η συνολική παραγωγή προϊόντων ΥΠ εκτιμάται να είναι περίπου 150000 τόνοι/χρόνο και αυξάνεται σταθερά (Hernando Saiz et al., 2008). Οι δύο πρώτες εγκαταστάσεις ΥΠ βιομηχανικής κλίμακας κατασκευαστήκαν στις αρχές της δεκαετίας του 90 στην Ιαπωνία από τη Mitsubishi Heavy Industry. Η πρώτη εγκατάσταση πραγματοποιήθηκε σε εργοστάσιο της Ιαπωνικής εταιρείας Meidi-Ya και χρησιμοποιήθηκε για την παστερίωση μαρμελάδων ενώ ένα χρόνο αργότερα εγκαταστάθηκε η δεύτερη μονάδα στην εταιρεία Rocca και χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία χυμού γκρέιπφρουτ (Hori et al., 1992).

Μέχρι τα τέλη του 2007, περίπου 110 μονάδες ΥΠ λειτουργούσαν στη βιομηχανία τροφίμων παγκοσμίως, το 80% αυτών εγκαταστάθηκαν μετά το 2000 (Σχήμα 3.3).



Σχήμα 3.3 Ο αριθμός μονάδων ΥΠ που χρησιμοποιούνται παγκοσμίως στη βιομηχανία τροφίμων (Tonello, 2007).

Παγκοσμίως υπάρχουν αρκετές εταιρίες κατασκευής εξοπλισμού ΥΠ, τόσο πιλοτικής όσο και βιομηχανικής κλίμακας. Στον Πίνακα 3.1 αναφέρονται μερικές από τις μεγαλύτερες εταιρίες.

Πίνακας 3.1 Εταιρίες κατασκευής εξοπλισμού Υπερυψηλής Υδροστατικής Πίεσης.

Κατασκευαστική εταιρία	Χώρα
ABB Pressure Systems AB	Lund, Sweden
Avure Technologies Inc. (www.avure.com)	Washington, USA
Elmhurst Research Inc (www.elmhurstresearch.com)	Albany, NY, USA
Engineered Pressure Systems Inc. (www.epsi-highpressure.com)	Haverhill, Mass., USA
Engineered Pressure Systems International N.V.	Temse, Belgium
GEC ALSTHOM ACB (www.ind.alstom.com)	Nantes, France
Kobelco (Kobe Steel Ltd.) (www.kobelco.co.jp)	Tokyo, Japan
Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. (www.mhi.co.jp)	Hiroshima, Japan
N.C. Hyperbaric (http://www.nchyperbaric.com)	Burgos, Spain
Resato International BV (www.resato.com)	Roden, Holland
Stansted Fluid Power (SFP) Ltd. (www.stanstedfluidpower.com)	Stansted, Essex, UK
Stork Food & Dairy Systems B.V. (www.fds.storkgroup.com)	Amsterdam, The Netherlands
Uhde High Pressure Technologies GmbH	Hagen, Germany






3.4.2.3. Αρχή Λειτουργίας

Αφού γεμίσουν με το υλικό που επιθυμείται να συμπιεστεί, τα δοχεία πληρούνται με κάποιο μέσο που χρησιμεύει στη διάδοση της πίεσης. Στις περισσότερες κρύες ή μερικώς θερμές ισοστατικές συμπιέσεις, το μέσο διάδοσης της πίεσης είναι νερό αναμεμιγμένο με ένα μικρό ποσοστό λαδιού, για λιπαντικούς και αντιδιαβρωτικούς

σκοπούς ή καλύτερα γλυκόλη, η οποία παρουσιάζει μικρότερη συμπιεστότητα, πράγμα που είναι απαραίτητο για την καλύτερη διάδοση της πίεσης. Εφ' όσον αφαιρεθεί όλος ο αέρας από τα δοχεία, δημιουργείται υψηλή πίεση με άμεση συμπίεση, με έμμεση συμπίεση ή με θέρμανση του μέσου πίεσης όπως και θα αναφέρουμε στη συνέχεια (Farkas & Hoover, 2001)

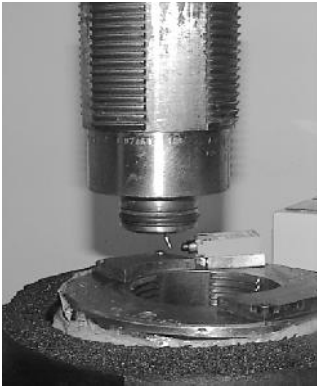
3.4.2.4. Κύκλος της Υπερυψηλής Πίεσης

Ο κύκλος μιας διεργασίας ΥΠ περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

-  Γέμισμα του δοχείου της διεργασίας με το προς επεξεργασία προϊόν
-  Κλείσιμο του δοχείου
-  Εφαρμογή των συνθηκών πίεσης της διεργασίας
-  Αποσυμπίεση του δοχείου
-  Απομάκρυνση του επεξεργασμένου προϊόντος

Ο χρόνος ενός κύκλου συμπίεσης περιλαμβάνει το χρόνο που απαιτείται για τον χειρισμό του τροφίμου (γέμισμα και άδειασμα του δοχείου, καθώς και άνοιγμα και κλείσιμο του δοχείου), το χρόνο επίτευξης της επιθυμητής πίεσης και εφαρμογής της, καθώς και το χρόνο αποσυμπίεσης. Ο χρόνος του ενός κύκλου συμπίεσης καθορίζει τον αριθμό των κύκλων που μπορεί να εκτελέσει το δοχείο πίεσης στη μονάδα του χρόνου. Όσο μικρότερη είναι η διάρκεια του κάθε κύκλου, τόσο υψηλότερη θα είναι η **δυναμικότητα της διεργασίας**.

[Η δυναμικότητα ορίζεται ως ο όγκος του επεξεργασμένου τροφίμου ανά μονάδα χρόνο, και ισούται με το γινόμενο του αντιστρόφου του χρόνου ενός κύκλου συμπίεσης, του ωφέλιμου εσωτερικού όγκου και του αριθμού των δοχείων πίεσης του συστήματος (Mertens & Deplace, 1993).

3.4.2.5. Μηχανολογικός εξοπλισμός

Σχήμα 3.4 Δοχείο Υπερυψηλής Υδροστατικής Πίεσης με στεγανοποιημένο κάλυμμα

Ένα τυπικό σύστημα υψηλής πίεσης αποτελείται από δοχεία υψηλής πίεσης με τα σκεπάσματά τους, το σύστημα που δημιουργεί την υδροστατική πίεση, ένα σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας, που βρίσκεται μέσα στα δοχεία και ένα κύκλωμα χειρισμού του συστήματος και ένα σύστημα ελέγχου όλου του συστήματος, που περιλαμβάνει τα απαραίτητα όργανα και συσκευές. Τα δοχεία υπερυψηλής πίεσης κατασκευάζονται από δύο ομόκεντρους

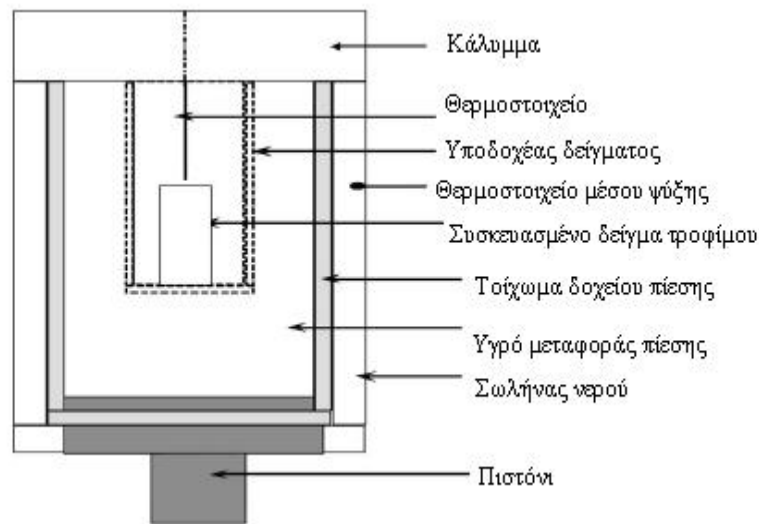
κύκλους το πάχος των οποίων καθορίζεται από την μέγιστη χρησιμοποιούμενη πίεση, τη διάμετρό τους και τον αριθμό των κύκλων συμπίεσης για τους οποίους έχουν σχεδιαστεί. Είναι κατασκευασμένοι από χάλυβα και είναι σφυρηλατημένοι μονολιθικά και κυλινδρικά, έτσι ώστε να φέρουν υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και να λειτουργούν και σε πιέσεις μεγαλύτερες των 400 MPa.

Οι εξωτερικοί κύλινδροι συμπιέζουν τους εσωτερικούς, έτσι ώστε τα τοιχώματα του θαλάμου πίεσης να μπορούν να δεχθούν μία επιπλέον συμπίεση λόγω της πίεσης λειτουργίας του συστήματος. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές ασφαλείας (ASME, Section 8, Division 3 of the Boiler and Pressure Vessel Code) απαιτείται η δυνατότητα θραύσης των εσωτερικών κυλίνδρων για την εκτόνωση της πίεσης μέσω διαρροής έτσι ώστε να αποφευχθεί η καταστροφή του δοχείου πίεσης (leak before break). Ο εξωτερικός κύλινδρος του δοχείου πίεσης μπορεί να περιβάλλεται από σύρμα ή να είναι ενσωματωμένος σε έναν κύλινδρο γεμάτο με υγρό, υπό μόνιμη συμπίεση, προκειμένου να διασφαλιστεί ένας κύκλος ζωής μεγαλύτερος από 100.000 κύκλους συμπίεσης στα 680 MPa ή περισσότερο.

Ο εσωτερικός κύλινδρος και όλα τα μέρη του εξοπλισμού που είναι εκτεθειμένα στο νερό ή το τρόφιμο πρέπει να είναι κατασκευασμένα από ανοξείδωτο χάλυβα για την αποφυγή διάβρωσης. Συστήματα που χρησιμοποιούν μη ανοξείδωτο χάλυβα υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό πρέπει να χρησιμοποιούν ως υγρό

μεταφοράς της πίεσης ένα συμβατό με το τρόφιμο έλαιο ή νερό που να περιέχει λειαντικές, αντιδιαβρωτικές και αντιμικροβιακές ουσίες. Για την καλύτερη προστασία συσκευασμένων τροφίμων που επεξεργάζονται σε συστήματα που χρησιμοποιούν λειαντικές ουσίες προτείνεται η τοποθέτησή τους σε σφραγισμένες σακούλες.

Τα δοχεία πίεσης που είναι διαθέσιμα για εργαστηριακές μονάδες έχουν όγκο από 0.1-2 L. Όμως τα πιλοτικής κλίμακας δοχεία μπορούν να έχουν και χωρητικότητα από 10-25 L μέχρι μερικές εκατοντάδες, για συστήματα ασυνεχούς λειτουργίας βιομηχανικής κλίμακας. Τέλος δυο ή περισσότερα δοχεία μπορεί να συνδέονται με έναν ενισχυτή.



Σχήμα 3.5 Δοχείο Πίεσης ΥΠ

3.4.2.6. Κατηγοριοποίηση μονάδων Υπερυψηλής Πίεσης

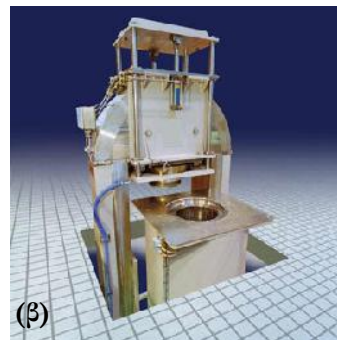
Τα δοχεία υπερυψηλής πίεσης μπορούν να λειτουργούν κάθετα, οριζόντια και υπό κλίση. Η ιδέα της **οριζόντιας θέσης** με τη δυνατότητα πολλαπλών δοχείων συμπίεσης συνδεδεμένα σε συστοιχία ενισχυτών πίεσης είχε ως στόχο τη βελτιστοποίηση της ροής των συσκευασμένων τροφίμων. Αυτός ο σχεδιασμός παρουσιάζει τρία πλεονεκτήματα.

Καταρχάς βοηθάει στην ιχνηλασιμότητα των προϊόντων αφού τα προϊόντα εισέρχονται στον θάλαμο συμπίεσης από τη μία πλευρά και εξέρχονται αυτού από

την άλλη πλευρά. Κατά δεύτερον, οι διαστάσεις ενός εξοπλισμού ΥΠ σε οριζόντια θέση ευνοούν τη μεταφορά και εγκατάστασή του σε ένα εργοστάσιο.

Τέλος, με αυτή τη μέθοδο υπάρχει η δυνατότητα αυτόματης φόρτωσης/εκφόρτωσης των προϊόντων ελαχιστοποιώντας έτσι τον χρόνο φόρτωσης και εκφόρτωσης δίνοντας έτσι τη δυνατότητα εργασίας με ένα συνεχή τρόπο αφού την ώρα που τα επεξεργασμένα προϊόντα εξέρχονται του θαλάμου συμπίεσης από τη μία πλευρά ταυτόχρονα μπορεί να γίνεται η φόρτωση των προς επεξεργασία προϊόντων από την άλλη πλευρά του θαλάμου.

Στην περίπτωση της **κάθετης θέσης** η είσοδος και η έξοδος των προϊόντων πραγματοποιείται από την ίδια πλευρά του δοχείου συμπίεσης αυτό μπορεί να προκαλέσει σύγχυση μεταξύ των επεξεργασμένων και των προς επεξεργασία προϊόντων.



Σχήμα 3.6 Εξοπλισμός ΥΠ βιομηχανικής κλίμακας **(α)** οριζόντιας θέσης (Wave 600/55, NC Hyperbaric) και **(β)** κάθετης θέσης (215L-600 HPP System, Avure).

Στη μέθοδο ΥΠ με άμεση συμπίεση με τη βοήθεια πιστονιού, το μέσο διάδοσης της πίεσης στα δοχεία συμπιέζεται άμεσα. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει πολύ γρήγορη συμπίεση, αλλά η χρήση της περιορίζεται σε μικρής διαμέτρου εργαστηριακά συστήματα συμπίεσης γιατί περιορίζεται από το σφράγισμα του πιστονιού και την εσωτερική επιφάνεια του δοχείου.

Στη μέθοδο της έμμεσης συμπίεσης, το μέσο συμπίεσης αντλείται από ένα μεγάλο δοχείο προς τα δοχεία πίεσης, μέχρι να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή πίεσης. Τα περισσότερα βιομηχανικά συστήματα χρησιμοποιούν αυτή τη μέθοδο.

Η διαστολή μέσου πίεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για τις διαδικασίες που εφαρμόζεται συνδυασμός υψηλής πίεσης και θέρμανσης, και απαιτεί συστήματα ελέγχου της θερμοκρασίας. Χρησιμοποιεί τη διαστολή του μέσου διάδοσης πίεσης με αυξανόμενη θερμοκρασία, έτσι ώστε να δημιουργηθεί υψηλή πίεση.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στη διακύμανση της πίεσης πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη (Farkas & Hoover, 2001). Η θερμοκρασία μπορεί να ελεγχθεί με εξωτερική ή εσωτερική θέρμανση/ψύξη ολόκληρου του δοχείου εφαρμογής πίεσης. Ένας απλός τρόπος εξωτερικής θέρμανσης είναι η χρήση ηλεκτρικών θερμοσυσσωρευτών γύρω από το δοχείο επιτρέποντας όμως τη θέρμανση μόνο του συγκεκριμένου δοχείου. Όταν απαιτείται και ψύξη, το δοχείο περιβάλλεται με κάποιο υλικό, μέσα στο οποίο κυκλοφορεί το μέσο θέρμανσης /ψύξης. Η μέθοδος εξωτερικής θέρμανσης είναι απλή στο σχεδιασμό της, αλλά λόγω της θερμικής αδράνειας παραμένουν και μέρη του υλικού που δεν θερμαίνονται το ίδιο με τα υπόλοιπα. Ο περιορισμός αυτός μπορεί να αντιμετωπιστεί τοποθετώντας την πηγή θέρμανσης /ψύξης μέσα στο δοχείο. Η κυκλοφορία ενός μέσου θέρμανσης /ψύξης από το επάνω έως το κάτω μέρος του δοχείου, μετατρέπει τα καλύμματά του σε εσωτερικούς εναλλάκτες θερμότητας, που μπορούν να βελτιωθούν τοποθετώντας τους πτερύγια.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι έως τώρα οι βιομηχανικές διεργασίες τροφίμων με ΥΠ είναι είτε ασυνεχούς είτε ημι-συνεχούς λειτουργίας.

Παλμικά συστήματα Υπερυψηλής Πίεσης

Τα συστήματα ημι-συνεχούς έργου και ασυνεχούς λειτουργίας μπορούν να προσαρμοστούν σε παλμική λειτουργία προγραμματίζοντας μια σειρά κύκλων συμπίεσης μικρής διάρκειας πριν την απομάκρυνση του τροφίμου. Η συχνότητα των παλμών, ο λόγος των χρονικών διαστημάτων με ή χωρίς πίεση και το σχήμα του παλμού πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά το σχεδιασμό μιας τέτοιας διεργασίας (Farkas&Hoover, 2001).

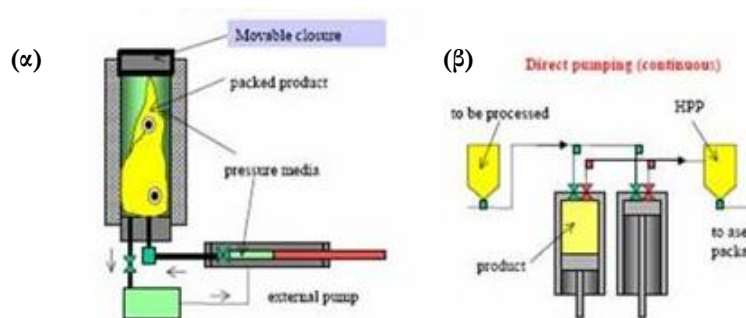
Συστήματα Υπερυψηλής Πίεσης συνεχούς λειτουργίας

Μέχρι στιγμής κανένα σύστημα συνεχούς λειτουργίας δεν έχει χρησιμοποιηθεί από βιομηχανία γιατί μια τέτοια διεργασία πρέπει να συμπιέζει το υγρό τρόφιμο

και να το αποσυμπιέζει με τέτοιο τρόπο, ώστε να αποφεύγεται η υπερβολική έκθεσή του σε υψηλές θερμοκρασίες και στη συνέχεια να μεταφέρεται σε αποστειρωμένο δοχείο, εάν δεν έχει από πριν συσκευαστεί ασηπτικά (Farkas & Hoover, 2001).

Συστήματα Υπερυψηλής Πίεσης ημισυνεχούς λειτουργίας

Τα συστήματα ημισυνεχούς λειτουργίας για την επεξεργασία υγρών τροφίμων χρησιμοποιούν ένα δοχείο πίεσης που περιέχει ένα ελεύθερο έμβολο συμπίεσης. Μια αντλία χαμηλής πίεσης χρησιμοποιείται για το γέμισμα του δοχείου πίεσης με το υγρό τρόφιμο. Όταν το δοχείο πληρωθεί η οπή εισόδου κλείνει και το υψηλής πίεσης υγρό διοχετεύεται πίσω από το ελεύθερο έμβολο ώστε να συμπιεστεί το υγρό τρόφιμο. Μία πίεση διεργασίας 680 MPa έχει ως αποτέλεσμα την συμπίεση του επεξεργασμένου υγρού τροφίμου κατά 15%. Μετά τον απαιτούμενο χρόνο της διεργασίας, το σύστημα αποσυμπιέζεται ελευθερώνοντας την πίεση του υγρού συμπίεσης. Το επεξεργασμένο υγρό τρόφιμο απομακρύνεται από το δοχείο πίεσης μέσω της οπής του δοχείου και οδηγείται σε αποστειρωμένη δεξαμενή αποθήκευσης. Μια χαμηλής πίεσης αντλία νερού χρησιμοποιείται για να μεταφερθεί το ελεύθερο έμβολο στην οπή εκκένωσης. Τέλος, το επεξεργασμένο υγρό τρόφιμο μπορεί να μεταφερθεί ασηπτικά σε προ-αποστειρωμένα δοχεία (Farkas & Hoover, 2001)



Σχήμα 3.7 Σχηματική παράσταση εξοπλισμού ΥΠ (α) ασυνεχούς και (β) συνεχούς λειτουργίας (Rovere, 2002).

3.4.2.7. Απαιτήσεις εφαρμογής Υπερυψηλής Πίεσης

Οι βασικές απαιτήσεις για την εφαρμογή της τεχνολογίας υπερευψηλών πιέσεων στη βιομηχανία τροφίμων είναι:

Η δυναμικότητα

Έχουμε ήδη ορίσει την δυναμικότητα της διεργασίας της ΥΠ. Η βέλτιστη δυναμικότητα μιας αντλίας για συγκεκριμένο σύστημα ΥΠ καθορίζονται από οικονομικούς ή πρακτικοί λόγους.

Ο ωφέλιμος εσωτερικός όγκος

Ορίζεται ως το γινόμενο του εσωτερικού όγκου του δοχείου με το % ποσοστό του όγκου που καταλαμβάνει το προϊόν. Σε διεργασίες όπου το ρευστό τρόφιμο έρχεται σε άμεση επαφή με το εσωτερικό τοίχωμα του δοχείου, η αποτελεσματικότητα του όγκου μπορεί να φτάσει το 100% ενώ σε διεργασίες όπου το τρόφιμο επεξεργάζεται συσκευασμένο, η αποτελεσματικότητα δεν ξεπερνά το 75%.

Ο αριθμός των δοχείων πίεσης

Σχετίζεται με την δυναμικότητα του συστήματος. Για σταθερό χρόνο του κύκλου συμπίεσης υπάρχουν δύο τρόποι για την επίτευξη της απαιτούμενης δυναμικότητας

- α) η χρήση μικρού αριθμού δοχείων μεγάλου όγκου και
- β) η χρήση πολλών δοχείων μικρότερου μεγέθους.

Η βέλτιστη λύση είναι μια ενδιάμεση λύση και μπορεί να προσδιοριστεί λαμβάνοντας υπόψη τεχνικά και λειτουργικά στοιχεία, καθώς και στοιχεία σχετικά με το κόστος επένδυσης και λειτουργίας του κάθε συστήματος.

3.4.2.8. Συνδυασμός Υπερευψηλής Πίεσης με άλλες τεχνολογίες

Έχει αποδειχθεί ότι η αποτελεσματικότερη απενεργοποίηση μικροοργανισμών, βακτηρίων, μικροβίων και ενζύμων γίνεται με τη χρήση θερμοκρασίας σε συνδυασμό με την υπερευψηλή πίεση (Farkas & Hoover, 2001).

Άλλες μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί σε συνδυασμό είναι:

- Κάτω από πίεση και διοξείδιο του άνθρακα.
- Με ακτινοβολία.
- Η χρήση Νισίνης
- Η χρήση μονοτερπενίων
- Η χρήση αντιμικροβιακών συστατικών

3.4.2.9. Πλεονεκτήματα της Υπερυψηλής Πίεσης

1. Η επίδραση της πίεσης στα ένζυμα και στις ενζυμικές δράσεις. Παρέχει την δυνατότητα ανάπτυξης νέων μεθόδων συντήρησης των τροφίμων και νέων τρόπων τροποποίησης των τροφίμων (νέα υφή ή γεύση).
2. Άμεση επεξεργασία των δειγμάτων.
3. Ανεξαρτησία από το μέγεθος και τη γεωμετρία της προς κατεργασίας δειγμάτων.

Σε αντίθεση με τις κλασσικές θερμικές κατεργασίες που εξαρτώνται από το μέγεθος και τη γεωμετρία των τροφίμων η μέθοδος υψηλής υδροστατικής πίεσης, δεν θέτει τέτοιου περιορισμούς.

4. Μη θερμική μέθοδος. Δεν καταστρέφονται σημαντικά ποιοτικά συστατικά τους, σε αντίθεση με τη θερμική κατεργασία.
5. Αύξηση του ρυθμού των αντιδράσεων των συστατικών του τροφίμου *(μπορεί να γίνει και μειονέκτημα όταν αυξάνεται ο ρυθμός αντίδρασης ανεπιθύμητων ενζύμων)*.
6. Φιλική προς το περιβάλλον. Δεν έχει καθόλου απόβλητα και τα αέρια που χρησιμοποιούνται σε ορισμένες περιπτώσεις ως μέσο μετάδοσης της πίεσης είναι ανακυκλώσιμα (Stoforos & Taoukis, 1999 ; Farkas & Hoover, 2000)

3.4.2.10. Ασφάλεια

Λόγω της λειτουργίας πολλών μονάδων ΥΠ παγκοσμίως, έχουν θεσπιστεί διάφοροι κανόνες ασφαλείας (Mertens, Deplace, 1993).

Η Ευρωπαϊκή Ένωση πριν επιτρέψει την κυκλοφορία προϊόντων που έχουν επεξεργαστεί με ΥΠ, ερεύνησε το θέμα, και διαπίστωσε ότι τα εν λόγω προϊόντα ήταν το ίδιο ασφαλή με εκείνα που είχαν παραχθεί με τη μέθοδο της παστερίωσης. Αποφάσισε λοιπόν, ότι τα προϊόντα είναι ασφαλή για κατανάλωση και ότι μπορούν να διατεθούν στην αγορά εφόσον ο όρος "παστερίωση με υπερυψηλή πίεση"

αναγράφεται αυτών των προϊόντων (Commission Decision 2001/424/EC, Document number C(2001) 1462).

3.4.2.11. Υγιεινή, καθαρισμός και απολύμανση

Σε συστήματα ΥΠ που δεν έρχονται σε απευθείας επαφή με το τρόφιμο, ισχύουν οι ίδιες απαιτήσεις που ισχύουν για τα συμβατικά συστήματα αποστείρωσης.

Κατά τον καθαρισμό είναι αναγκαία η απολύμανση του νερού που έρχεται σε επαφή με το δοχείο πίεσης, καθώς και η χρήση συμβατών με τα τρόφιμα υλικών για την απολύμανση, την λίπανση και την παρεμπόδιση της διάβρωσης είναι αναγκαία. Εάν είναι αναγκαίο, το σύστημα σχεδιάζεται έτσι ώστε να είναι δυνατός ο περιοδικός καθαρισμός και η αποστείρωση με ατμό της εσωτερικής επιφάνειας του δοχείου.

Για προϊόντα χαμηλού pH όπως οι χυμοί φρούτων, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η διάβρωση, οπότε το υλικό που συνήθως χρησιμοποιείται είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας (Mertens, Deplace, 1993).

3.4.2.12. Έλεγχος της διεργασίας

Κατά την επεξεργασία τροφίμων με υπερυψηλή πίεση απαιτείται ο ακριβής και αξιόπιστος έλεγχος της πίεσης και της θερμοκρασίας μέσα στο δοχείο πίεσης.

Σύμφωνα με την αρχή του Pascal, η πίεση που ασκείται σε οποιοδήποτε σημείο ενός υγρού μεταβιβάζεται αμείωτη προς όλες τις κατευθύνσεις. Έτσι, η μέτρηση και ο έλεγχος της πίεσης σε ένα σημείο του δοχείου εξασφαλίζει τον έλεγχο και όλων των άλλων σημείων του δοχείου (Mertens, Deplace, 1993).

Όσον αφορά τον έλεγχο της θερμοκρασίας του δοχείου πίεσης, πρέπει να ληφθεί υπόψη η κατανομή της θερμοκρασίας εντός του δοχείου πίεσης (Farkas & Hoover, 2001).

3.4.2.13. Έλεγχος της εγκατάστασης

Έχουν θεσπιστεί διάφοροι κανόνες ασφαλείας για τα δοχεία πίεσης και τα κύρια εξαρτήματα ενός ισοστατικού συστήματος ΥΠ. Η κατάσταση των δοχείων πίεσης

μπορεί περιοδικά να ελεγχθεί εύκολα και γρήγορα με τεχνικές π.χ. διεισδυτικής χρωστικής (Mertens, Deplace, 1993).

3.4.2.14. Προϊόντα επεξεργασμένα με Υπερυψηλή Πίεση

Η εκτεταμένη μελέτη της ΥΠ, τα αποτελέσματα της επιστημονικής έρευνας και η διαρκής βελτίωση του εξοπλισμού από τις κατασκευάστριες εταιρίες, έχει δώσει το εφαλτήριο στη βιομηχανία τροφίμων για την παραγωγή προϊόντων με χρήση της νέας τεχνολογίας.

Η ΥΠ έχει βρει μεγάλη εφαρμογή σε φρούτα και τα προϊόντα τους όπως είναι χυμοί, φρουτοσαλάτες και μαρμελάδες. Όμως και άλλα επεξεργασμένα με ΥΠ τρόφιμα είναι εμπορικά διαθέσιμα τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Προϊόντα που έχουν παραχθεί με την ΥΠ συναντώνται στις Η.Π.Α., στην Ευρώπη και στην Ιαπωνία.

Πιο συγκεκριμένα, στις Η.Π.Α, στην αγορά υπάρχουν διαθέσιμα προϊόντα όπως έτοιμα γεύματα με κρέας και λαχανικά, ζαμπόν, γκουακομόλι, χυμοί φρούτων, λωρίδες κοτόπουλου και salsa. Χαμηλής οξύτητας σταθερά προϊόντα όπως σούπες δεν είναι ακόμα διαθέσιμα στο εμπόριο, εξαιτίας της δυσκολίας καταστροφής σπόρων μέσω της ΥΠ.

Στην Ευρώπη τα επεξεργασμένα με ΥΠ προϊόντα ήρθαν μόλις τα τελευταία χρόνια, πολύ αργότερα από ότι στην περίπτωση της Ιαπωνίας και της Αμερικής. Αυτό συμβαίνει γιατί στην Ευρώπη η βιομηχανία τροφίμων βρίσκει εμπόδια λόγω του Ευρωπαϊκού κανονισμού περί νέων τροφίμων και έτσι η νέα αυτή τεχνολογία παραμένει σχεδόν άγνωστη στους Ευρωπαίους καταναλωτές.

Στην Ελλάδα μόλις πρόσφατα διατέθηκαν στη λιανική αγορά προϊόντα ΥΠ ελληνικής βιομηχανίας προϊόντων κρέατος.

Τα επόμενα χρόνια αναμένεται να παράγονται ακόμα περισσότερα τρόφιμα ΥΠ και να ενταθεί η έρευνα στην ανάπτυξη καινοτόμων και λειτουργικών τροφίμων ΥΠ.

Στον Πίνακα 3.2 που ακολουθεί δίνονται προϊόντα ΥΠ τα οποία είναι εμπορικά διαθέσιμα μετά το έτος 2000.

Πίνακας 3.2 Προϊόντα ΥΠ τα οποία είναι εμπορικά διαθέσιμα μετά το έτος 2000

<u>Χώρα (έτος)</u>	<u>Προϊόν</u>	<u>Συνθήκες διεργασίας ΥΠ</u>
Ιαπωνία (2000)	Προμαγειρεμένο ρύζι Υποαλλεργικό ρύζι	400 MPa
Ιταλία (2001)	Επιδόρπια φρούτων Μήλο, αχλάδι και φράουλα	600 MPa/ 17 °C/ 3-5 min
ΗΠΑ (2001)	Στρείδια	240 MPa/ 90 s
Πορτογαλία (2001)	Χυμός μήλου και εσπεριδοειδών	450 MPa/ 12 °C/ 20-90 s
Ιταλία (2001)	Χυμός φρούτων	600 MPa/ 17 °C/ 3-5 min
ΗΠΑ (2002)	Προϊόντα αβοκάντο	
Ισπανία (2002)	Τεμαχισμένο ζαμπόν, Προϊόντα κοτόπουλου και γαλοπούλας	500 MPa/ 8 °C/ 4-10 min
Μεξικό (2002)	Προϊόντα αβοκάντο	
ΗΠΑ (2003)	Τεμαχισμένα κρεμμύδια	
Ιταλία (2003)	Προσούτο, Σαλάμι, Μορταδέλα	600 MPa/ 7 °C/ 10 min
Ισπανία (2004)	Σολωμός, μπακαλιάρος (RTE ¹)	500 MPa
Ιταλία (2004)	Μπακαλιάρος	600 MPa
Τσεχία (2004)	Χυμός μπρόκολου-μήλου ²	
Ισπανία (2005)	Πιάτα φρούτων (RTE ¹)	500 MPa
Ιαπωνία (2005)	Ζαμπόν, λουκάνικα, μπέικον	600 MPa/ 5 °C/ 5 min
Γερμανία (2005)	Καπνιστό ζαμπόν	600 MPa/ 5 °C/ 2 min
Ν. Κορέα (2006)	Στρείδια	
Αυστραλία (2007)	Χυμός φρούτων	
Ελλάδα (2009)	Αλλαντικά	600 MPa/ 22.8 °C/ 180 s

¹RTE: Ready-to-eat

²Το πρώτο εμπορικά διαθέσιμο λειτουργικό τρόφιμο επεξεργασμένο με ΥΠ

3.4.2.15. Οικονομική ανάλυση

Γενικά, για την αξιολόγηση όλων των τεχνολογιών διατήρησης τροφίμων, πολύ σημαντικό είναι το κόστος ανά μονάδα παραγόμενου προϊόντος. Αν και η τεχνολογία της Υπερυψηλής Πίεσης είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος, είναι ακριβή σε σχέση με άλλες συμβατικές μεθόδους. Σήμερα, το κόστος παραγωγής ενός λίτρου χυμού, επεξεργασμένο με ΥΠ κυμαίνεται από 10 έως 20 λεπτά, ενώ το κόστος για υψηλή θερμική επεξεργασία είναι 2 με 4 λεπτά.

Το κεφάλαιο είναι το κυρίως έξοδο για τη λειτουργία μίας τέτοιας μονάδας. Μία συνήθης μονάδα υπερυψηλής πίεσης (400-600 MPa) κοστίζει 1.5 με 2.5 εκατομμύρια δολάρια. Η μείωση του κόστους της ΥΠ μπορεί να επιτευχθεί έπειτα από λεπτομερή ανάλυση της διεργασίας.

- 🍊 Αύξηση δυναμικότητας. Επιτυγχάνεται με δύο τρόπους:
 - 1) Με αύξηση του όγκου του δοχείου συμπίεσης(για να μειωθεί το κόστος ανά λίτρο)
 - 2) Με μείωση του κύκλου συμπίεσης.
- 🍊 Μείωση του κόστους επένδυσης. Επιτυγχάνεται με μείωση του κόστους του δοχείου συμπίεσης σε συνδυασμό με μείωση του κύκλου συμπίεσης (Hendrickx & Knorr,2001).

3.4.2.16. Μελλοντικές τάσεις

Οι μελέτες που ως τώρα έχουν γίνει, αναδεικνύουν την υπεροχή της ΥΠ ως διεργασία συντήρησης τροφίμων, καθώς επιτρέπει καλύτερη διατήρηση ποιοτικών χαρακτηριστικών των τροφίμων όπως το χρώμα, η γεύση και η θρεπτική αξία. Από την άλλη μεριά, συστηματικά ποσοτικά δεδομένα για την αποτελεσματικότητα και την ασφάλεια της μεθόδου παραμένουν περιορισμένα. Εντατικές μελέτες έχουν καταλήξει στην δημιουργία κινητικών μοντέλων απενεργοποίησης ενζύμων και μικροοργανισμών. Τα μοντέλα αυτά ενισχύουν την άποψη ότι τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου επηρεάζονται ελάχιστα από τη πίεση (Hendrickx & Knorr, 2001).

Επομένως είναι φανερό τι πρέπει να γίνει στο μέλλον. Καταρχήν έρευνα σχετικά με την παρουσία τοξικών ή αλλεργιογόνων ενώσεων που έχουν επεξεργαστεί με υπερέψηλη πίεση καθώς θα διευκολύνουν την εφαρμογή της νέας τεχνολογίας σε μεγαλύτερη βιομηχανική κλίμακα. Επίσης απαραίτητα είναι ακόμα περισσότερα κινητικά δεδομένα σχετικά με την ενζυμική και μικροβιακή απενεργοποίηση (Food and Drug Administration, CFDA, Novel Food Regulation in Europe).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΥΠΕΡΥΨΗΛΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΣΤΙΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΧΥΜΟΥ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΥ


4.1. Εισαγωγή

Ο συνδυασμός της ΥΠ με ήπιες θερμοκρασίες θεωρείται ως ο πιο πιθανός τρόπος εφαρμογής της νέας αυτής τεχνολογίας (Cheftel, 1995, Knorr, 1993). Αυτός ο συνδυασμός βρίσκει ιδιαίτερη εφαρμογή στη συντήρηση τροφίμων υψηλής οξύτητας, όπως χυμών φρούτων. Το χαμηλό pH του πορτοκαλοχυμού παρεμποδίζει την ανάπτυξη παθογόνων βακτηρίων και σπορίων ενώ ταυτόχρονα επιταχύνει τη θερμική ή λόγω υπερυψηλής πίεσης απενεργοποίηση αλλοιογόνων μικροοργανισμών και ενζύμων.

4.2. Επίδραση του συνδυασμού Υπερυψηλής Πίεσης και Θερμικής επεξεργασίας στη διατηρησιμότητα του πορτοκαλοχυμού

Αν και η χρήση της συμβατικής θερμικής επεξεργασίας έχει χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για την συντήρηση του πορτοκαλοχυμού, η θέρμανση επιδρά αρνητικά στα οργανοληπτικά και διατροφικά χαρακτηριστικά των χυμών (Arena et al., 2001; Lee & Coates, 1999a; 2003, Manso et al., 2001; Yeom et al., 2000a).

Η τεχνολογία της ΥΠ έχει προταθεί ως εναλλακτική μέθοδος για την επεξεργασία του πορτοκαλοχυμού. Η ΥΠ οδηγεί στην καταστροφή μικροοργανισμών (Linton et al., 1999a,b; Parish, 1998a; Reyns et al., 2000; Teo et al., 2001; Zook et al., 1999) και την απενεργοποίηση διαφόρων ανεπιθύμητων ενζύμων του χυμού (Basak et al. 2001; Pilar-Cano et al., 1997; Goodner et al., 1998,1999; Nienaber & Shellhammer, 2001a; Parish, 1998a). Ταυτόχρονα, η ΥΠ φαίνεται να επιδρά ελάχιστα στην ποιότητα και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος (Fernandez-Garcia et al., 2001a; Nienaber & Shellhammer, 2001b; Sanchez-Moreno et al., 2003). Πλέον ξέρουμε ότι:

 Η απώλεια του ασκορβικού οξέος, κατά τη διάρκεια αποθήκευσης φυσικού πορτοκαλοχυμού μετά από επεξεργασία ΥΠ (800 MPa, 25 °C, 1 min) στους 4 °C

για τρεις μήνες και στους 15 °C για δύο μήνες, είναι μικρότερη από 20 % (Nienaber & Shellhammer, 2001b).

- 🍊 Η επίδραση της ΥΠ στη διατηρησιμότητα πορτοκαλοχυμού που έχει επεξεργαστεί με ΥΠ είναι αυξημένη σε σύγκριση με την αντίστοιχη διατηρησιμότητα μη επεξεργασμένων χυμών (Donsi et al., 1996; Tonello et al., 1997).
- 🍊 Η εφαρμογή ΥΠ για την συντήρηση πορτοκαλοχυμού οδηγεί στην διατήρηση της συνολικής ποιότητας του πορτοκαλοχυμού, χωρίς την απώλεια της φρεσκάδας στη γεύση και στο άρωμα του ανεπεξέργαστου προϊόντος.

4.3. Επίδραση της Υπερυψηλής Πίεσης στις αρωματικές ενώσεις του χυμού

Ο Baxter και οι συνεργάτες του (2005) μελέτησαν πως επηρεάζονται οι αρωματικές ενώσεις κατά την αποθήκευση επεξεργασμένου χυμού πορτοκαλιού. Χρησιμοποιήθηκε χυμός Navel ο οποίος υποβλήθηκε σε διεργασία ΥΠ καθώς και σε θερμική επεξεργασία. Στη συνέχεια οι επεξεργασμένοι χυμοί αποθηκεύτηκαν σε θερμοκρασία 4 και 10 °C μέχρι και 12 εβδομάδες έτσι ώστε να μελετηθεί διάρκεια ζωής του πορτοκαλοχυμού. Οι επεξεργασμένοι χυμοί και ένας χυμός ελέγχου, που αποθηκεύτηκαν σε -20 °C, αξιολογήθηκαν από μια εκπαιδευμένη ομάδα δοκιμαστών και μια επιτροπή καταναλωτικής αποδοχής σε 0, 1, 2, 4, 8 και 12 εβδομάδες ή μέχρι τον χρόνο τον οποίο οι χυμοί θεωρήθηκαν ακατάλληλοι για κατανάλωση. Ο μη επεξεργασμένος χυμός που αποθηκεύτηκε σε 4 °C αξιολογήθηκε ομοίως μέχρι και 2 εβδομάδες και ο μη επεξεργασμένος χυμός που αποθηκεύτηκε σε 10 °C αξιολογήθηκε σε 1 εβδομάδα. Τα πτητικά συστατικά των αντίστοιχων χυμών απομονώθηκαν από SPME και τα αποσπάσματα αναλύθηκαν από GC-MS. Είκοσι βασικές ενώσεις αρώματος επιλέχτηκαν για τον προσδιορισμό της ποσότητας και αυτά τα στοιχεία χρησιμοποιήθηκαν για να ελέγξουν την αλλαγή στο πτητικό περιεχόμενο των χυμών κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Η μελέτη έδειξε ότι το άρωμα και η γεύση του χυμού επεξεργασμένο με ΥΠ ήταν αποδεκτές στους καταναλωτές μετά από την αποθήκευση για 12 εβδομάδες στις θερμοκρασίες μέχρι 10 °C. Εντούτοις, μόνο ο θερμικά επεξεργασμένος χυμός που αποθηκεύεται σε 4 °C

ήταν αποδεκτός μετά από το ίδιο χρόνο της αποθήκευσης. Στους Πίνακες 4.1, 4.2 και 4.3 φαίνεται διαγραμματικά η επίδραση της αποθήκευσης στα αρωματικά για τα διάφορα δείγματα για 12 εβδομάδες.

Πίνακας 4.1 Επίδραση της αποθήκευσης στα αρωματικά του χυμού σε επεξεργασμένα δείγματα με ΥΠ και θερμική παστερίωση, από την εβδομάδα μηδέν έως την πρώτη εβδομάδα αποθήκευσης τους (Baxter et al., 2005)

Compound	Juice samples													
	Week zero							Week 1						
	U – 20 °C ^a	U 4 °C	U 10 °C	TT 4 °C ^b	TT 10 °C	HPP 4 °C ^c	HPP 10 °C	U – 20 °C	U 4 °C	U 10 °C	TT 4 °C	TT 10 °C	HPP 4 °C	HPP 10 °C
<i>Alcohols</i>														
Ethanol	10	8.7	8.7	7.6	7.6	11	11	10	3.2	2.9	7.5	8.7	10	8.7
(E)-2-hexenol	0.01	0.02	0.02	ND ^d	ND	ND	ND	ND	0.01	0.01	ND	ND	ND	ND
(Z)-3-hexenol	0.02	0.04	0.04	ND	ND	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	ND	ND	0.02	ND
Linalool	1.3	1.3	1.3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.3	0.5	0.5	1.5	1.6	1.9	1.6
α-terpineol	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.09	0.2	0.2	0.2	0.2
<i>Aldehydes</i>														
Acetaldehyde	0.8	0.1	0.1	ND	ND	1.1	1.1	0.2	0.05	1.5	0.01	0.2	0.2	0.2
(E)-2-pentenal	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Octanal	0.9	0.8	0.7	1.3	1.3	1.0	1.0	0.9	0.03	ND	0.9	1.0	1.1	1.0
Nonanal	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	ND	ND	0.01	0.01	0.01	0.01
Decanal	0.07	0.05	0.05	0.1	0.1	0.06	0.06	0.05	0.01	<0.01	0.06	0.06	0.08	0.06
Citral	0.7	0.6	0.6	0.9	0.9	0.6	0.6	0.5	0.04	0.01	0.4	0.4	0.7	0.4
<i>Esters</i>														
Ethyl acetate	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.2	0.3	0.5	0.5	0.6	0.5
Ethyl propanoate	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	<0.01	ND	0.02	0.02	0.02	0.02
Methyl butanoate	0.05	0.05	0.05	0.07	0.07	0.05	0.05	0.04	0.01	0.01	0.05	0.08	0.07	0.08
Ethyl butanoate	3.4	3.8	3.8	4.9	4.9	3.9	3.9	2.5	0.5	0.2	3.7	5.2	5.0	5.2
Ethyl 3-hydroxy hexanoate	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3
<i>Terpene hydrocarbons</i>														
α-limonene	73	47	47	68	68	65	65	75	12	13	62	60	75	60
Myrcene	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.02	0.03	0.3	0.3	0.4	0.3
α-pinene	0.07	0.01	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	ND	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Valencene	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.08	0.04	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1

^aU=untreated juice; ^bTT=temperature treated juice; ^cHPP=high temperature processed juice; and ^dND=not detected.

Πίνακας 4.2 Επίδραση της αποθήκευσης στα αρωματικά του χυμού σε επεξεργασμένα δείγματα με ΥΠ και θερμική παστερίωση, από την δεύτερη έως την τέταρτη εβδομάδα αποθήκευσης τους (Baxter et al., 2005)

Compound	Juice samples													
	Week 2							Week 4						
	U – 20 °C ^a	U 4 °C	U 10 °C	TT 4 °C ^b	TT 10 °C	HPP 4 °C ^c	HPP 10 °C	U – 20 °C	U 4 °C	U 10 °C	TT 4 °C	TT 10 °C	HPP 4 °C	HPP 10 °C
<i>Alcohols</i>														
Ethanol	14	6.5	26	9.5	10	13	4.1	13	21	16	10	2.6	4.5	4.5
(E)-2-hexenol	ND ^d	0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.01	ND	ND	ND	ND	ND
(Z)-3-hexenol	0.01	0.03	0.02	ND	ND	0.02	0.02	0.01	0.03	ND	ND	0.02	0.01	0.01
Linalool	1.9	0.6	1.0	1.6	1.7	2.1	0.6	1.7	1.4	1.2	1.5	2.0	1.7	1.7
α-terpineol	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.8	0.8
<i>Aldehydes</i>														
Acetaldehyde	0.3	0.1	7.6	0.06	0.2	0.3	0.09	0.3	2.9	0.02	1.1	0.9	0.7	0.7
(E)-2-pentenal	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Octanal	1.3	0.01	ND	0.9	1.0	0.9	0.2	1.1	0.01	0.6	0.03	0.9	0.6	0.6
Nonanal	0.01	ND	ND	0.01	0.01	0.01	ND	0.01	<0.01	0.01	ND	0.01	0.01	0.01
Decanal	0.09	0.01	0.01	0.06	0.05	0.06	0.01	0.1	0.01	0.05	0.01	0.05	0.03	0.03
Citral	0.9	0.01	ND	0.2	0.2	0.3	0.03	1.0	0.02	0.1	ND	0.2	0.8	0.8
<i>Esters</i>														
Ethyl acetate	0.5	0.1	7.6	0.6	0.7	0.6	0.2	0.4	0.1	0.3	1.2	ND	ND	ND
Ethyl propanoate	0.02	<0.01	ND	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	ND	0.01	ND	ND	ND	ND
Methyl butanoate	0.05	0.01	ND	0.06	0.09	0.06	0.02	0.04	0.01	0.04	0.01	ND	<0.01	<0.01
Ethyl butanoate	2.9	0.3	0.2	3.9	5.8	3.9	1.4	2.6	0.4	2.2	2.6	2.3	2.4	2.4
Ethyl 3-hydroxy hexanoate	0.08	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2
<i>Terpene hydrocarbons</i>														
α-limonene	74	17	150	80	70	81	20	63	28	41	37	45	20	20
Myrcene	0.4	0.09	0.9	0.5	0.4	0.5	0.04	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1
α-pinene	0.01	<0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	<0.01	0.01	<0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01
Valencene	0.08	0.2	0.7	0.09	0.2	0.5	0.1	0.2	0.01	0.05	0.1	0.3	0.1	0.1

^aU=untreated juice; ^bTT=temperature treated juice; ^cHPP=high temperature processed juice; and ^dND=not detected.

Πίνακας 4.3 Επίδραση της αποθήκευσης στα αρωματικά του χυμού σε επεξεργασμένα δείγματα με ΥΠ και θερμική παστερίωση, από την όγδοη έως την δωδέκατη εβδομάδα αποθήκευσης τους (Baxter et al., 2005)

Compound	Juice samples											
	Week 8						Week 12					
	U -20 °C ^a	U 4 °C	TT 4 °C ^b	TT 10 °C	HPP 4 °C ^c	HPP 10 °C	U -20 °C	U 4 °C	TT 4 °C	TT 10 °C	HPP 4 °C	HPP 10 °C
<i>Alcohols</i>												
Ethanol	0.8	1.1	1.1	1.4	0.4	1.1	1.1	2.0	2.7	0.2	0.9	1.0
(E)-2-hexenol	ND ^d	<0.01	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
(Z)-3-hexenol	0.01	0.04	ND	ND	0.01	0.01	0.01	0.04	ND	ND	0.01	0.01
Linalool	0.5	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7
α-terpineol	0.1	0.1	0.1	0.2	0.09	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2
<i>Aldehydes</i>												
Acetaldehyde	0.1	0.6	0.01	0.2	0.1	0.1	0.2	ND	<0.01	0.02	0.03	0.02
(E)-2-pentenal	<0.01	ND	ND	ND	ND	ND	<0.01	ND	ND	ND	ND	ND
Octanal	0.3	0.02	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.02	0.2	0.1	0.3	0.2
Nonanal	<0.01	ND	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	ND	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Decanal	0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Citral	0.04	ND	ND	ND	ND	ND	0.04	ND	ND	ND	ND	ND
<i>Esters</i>												
Ethyl acetate	0.1	0.1	0.1	0.1	ND	0.06	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.06
Ethyl propanoate	<0.01	ND	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	0.01	ND	0.01	<0.01	0.01	<0.01
Methyl butanoate	0.01	<0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	<0.01	0.04	0.02	0.02	0.01
Ethyl butanoate	1.3	0.2	1.6	1.9	2.0	2.0	1.6	0.1	3.1	1.5	1.7	1.4
Ethyl 3-hydroxy hexanoate	0.05	<0.01	ND	0.2	0.1	0.2	0.05	0.1	0.09	0.1	0.1	0.1
<i>Terpene hydrocarbons</i>												
α-limonene	19	24	19	24	21	23	28	17	18	15	20	16
Myrcene	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
α-pinene	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Valencene	0.01	0.07	0.02	0.04	0.03	0.04	0.04	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02

^aU=untreated juice; ^bTT=temperature treated juice; ^cHPP=high temperature processed juice; and ^dND=not detected.

Στην παρούσα μελέτη, ο χυμός από πορτοκάλι Navel που υποβλήθηκε σε επεξεργασία από ΥΠ αποδείχθηκε να είναι σταθερός μέχρι και 12 εβδομάδες όταν αποθηκεύτηκε είτε σε 4 είτε σε 10 °C, από οργανοληπτικούς ελέγχους αυτός ο χυμός αποδείχθηκε να έχει άρωμα και γεύση συγκρίσιμα με εκείνα χυμού ελέγχου που αποθηκεύτηκε σε -20 °C και ενός θερμικά επεξεργασμένου χυμού που αποθηκεύεται σε 4 °C. Επιπλέον, οι τρεις επεξεργασμένοι χυμοί είχαν περιθωριακά ανώτερες aftertaste ιδιότητες από το ακατέργαστο χυμό στους -20 °C. Εντούτοις, σύμφωνα με την καταναλωτική γενική αποδοχή ο χυμός με εφαρμογή ΥΠ στους 10 °C ήταν αρωματικά κατώτερος από τους ανεπεξεργαστους στους -20 °C, θερμικά επεξεργασμένους 4 °C και ΥΠ 4 °C χυμούς. Η ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας των τεσσάρων χυμών μετά από 8 και 12 εβδομάδες αποθήκευσης έδειξε ότι το πτητικό περιεχόμενο αυτών των χυμών, όπως αξιολογείται από την παρουσία ή την απουσία 20 βασικών ενώσεων αρώματος, ήταν πολύ συγκρίσιμο. Αυτά τα συμπεράσματα θα πρότειναν ότι η εφαρμογή ΥΠ σε χυμού από πορτοκάλι θα μπορούσε να παραγάγει ένα προϊόν αποδεκτό στους περισσότερους καταναλωτές ακόμα και μετά από την αποθήκευση για 12 εβδομάδες στις θερμοκρασίες μέχρι 10 °C.

Η παραγωγή χυμού πορτοκαλιού κατά τη διάρκεια του 2000 έχει υπολογιστεί σε 2.655.282 τόνους (FAO, 2000). Ένας από τους λόγους για αυτό είναι η υψηλή ποιότητα της γεύσης του (Moshonas και Shaw, 1994). Προηγούμενες μελέτες έχουν προσδιορίσει πολλές πτητικές ενώσεις που είναι σημαντικές στο άρωμα και τη γεύση του χυμού από πορτοκάλι (Ahmed et al. 1978; Dürr et al., 1981; Shaw 1991; Bettini et al., 1998; Petersen et al., 1998)

Το φρέσκο άρωμα του χυμού από πορτοκάλι επηρεάζεται αρνητικά από τους όρους της βιομηχανικής επεξεργασίας ή/και αποθήκευσης (Shaw 1986; Fellers, Carter 1993; Moshonas, Shaw 2000; Hagenmeier, Shaw 2002). Η βιομηχανική επεξεργασία περιλαμβάνει διαφορετικά στάδια που οδηγούν σε αλλαγές από την αρχική γεύση του φρέσκου χυμού από πορτοκάλι.

Προκειμένου να γίνουν κατανοητές αυτές οι αλλαγές, είναι απαραίτητο να υπάρξουν οι ποσοτικές πληροφορίες για τα χαρακτηριστικότερα αρωματικά συστατικά στο φρέσκο και επεξεργασμένο χυμό από πορτοκάλι. Αυτές οι πληροφορίες επιτρέπουν τις τροποποιήσεις μερικών όρων επεξεργασίας, και ακόμη και μια πιθανή προσθήκη των αρωματικών κλασμάτων που ανακτώνται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας χυμού.

Κατά αυτόν τον τρόπο, είναι δυνατό να ληφθεί ο επεξεργασμένος χυμός από πορτοκάλι με μια σύσταση σε αρωματικές ενώσεις παρόμοια με αυτό του φρέσκου χυμού (Nisperos-Carriedo, Shaw, 1990).

Εντούτοις, υπάρχουν διάφοροι παράγοντες οι οποίοι πρέπει να εκτιμηθούν όπως : ποσοτικές αναλογίες μεταξύ των συστατικών (Shaw, 1979), των τιμών κατώτατων ορίων προτίμησης (Patton, Josephson, 1957), των συνεργατικών αποτελεσμάτων μεταξύ των πτητικών συστατικών (Shaw, Wilson, 1980) και των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μη πτητικών και πτητικών ενώσεων (Ahmed, Denninson, Dougherty, & Shaw, 1978).

Η υπερυψηλή πίεση (ΥΠ) έχει εφαρμοστεί εκτενώς στη συντήρηση τροφίμων κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας. Με παρόμοιο τρόπο με την εφαρμογή υψηλής θερμοκρασίας, η ΥΠ αδρανοποιεί τους φυτικούς μικροοργανισμούς, τα σπόρια και τα ένζυμα οδηγώντας στην αύξηση της ζωής του προϊόντος στο ράφι των τροφίμων (Donsi et al., 1996; Yen and Lin 1996; Cano et al., 1997; Tonello et al., 1997; Nienaber, Shellhammer 2001).

Η επίδραση της υπερυψηλής υδροστατικής πίεσης στα συστατικά του αρώματος έχει την προσοχή μερικών ερευνητών. Ο Porretta και οι συνεργάτες του (1995) διαπίστωσαν ότι οι συγκεντρώσεις της εξανάλης και της cis-3-εξανάλης αυξήθηκαν στα δείγματα που αντιμετωπίστηκαν με πίεση 500 MPa για 3 min καθώς εμφανίστηκε μια ταγκή γεύση. Η ΥΠ προκάλεσε οξείδωση ελεύθερου λιπαρού οξέος στο χυμό ντοματών.

Ο Yongkun και οι συνεργάτες του (2003) διαπίστωσαν ότι οι εστέρες μειώθηκαν στο χυμό πεπονιών hami από την επεξεργασία ΥΠ στα 500 MPa, για 20 min. Επίσης διαπίστωσαν ότι η ενζυμική δραστηριότητα επηρεάστηκε από ΥΠ, με συνέπεια την αλλαγή στις συγκεντρώσεις των ενώσεων αρώματος.

Η εξανοϊκή υδρόλυση εστέρων στη φράουλα που προκλήθηκε από την επεξεργασία ΥΠ αναφέρθηκε από τον Zabetakis και τους συνεργάτες του (2000) με συνέπεια τα αυξανόμενα επίπεδα εξανοϊκού οξέος.

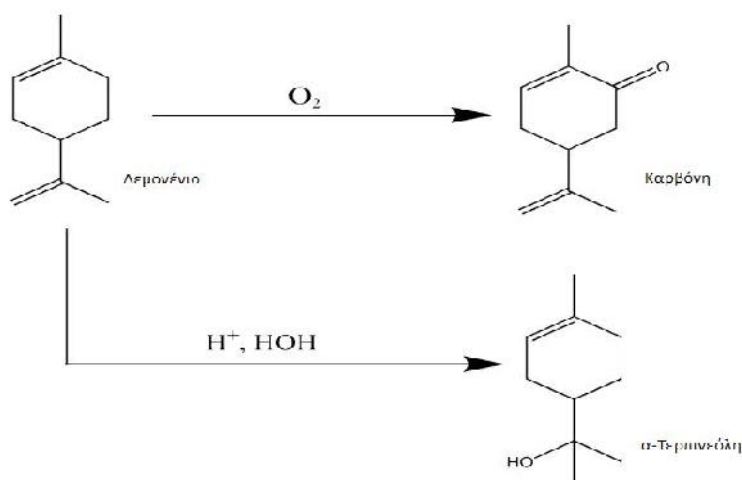
Μελέτες για τις αλλαγές των συστατικών του αρώματος υπό την εφαρμογή ΥΠ είναι χρήσιμες για την βιομηχανική υιοθέτηση αυτής της τεχνολογίας

4.4. Επίδραση της Υπερυψηλής Πίεσης στο Λεμονένιο

Το λεμονένιο είναι το σημαντικότερο συστατικό των αρωματικών ενώσεων στα πορτοκαλιά. Υπό τις όξινες συνθήκες που επικρατούν στο χυμό και ανάλογα με την περιεκτικότητα σε οξυγόνο, το λεμονένιο μετατράπηκε κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης του, εν μέρει, σε α-τερπινεόλη και καρβόνη αντίστοιχα (Elss et al., 2007). Η α-τερπινεόλη και η καρβόνη θεωρούνται δείκτες της υποβάθμισης του αρώματος στο χυμό από πορτοκάλι. Επίσης θεωρούνται δείκτες της ηλικίας του χυμού από πορτοκάλι. Αυτά τα συστατικά προέρχονται από τη χημική υποβάθμιση του λεμονενίου και αυξάνονται κατά την αποθήκευση του πορτοκαλοχυμού (Tatum et al., 1975; Dürr et al., 1981; Petersen et al., 1998). Για όλους αυτούς τους λόγους η συγκέντρωση της α-τερπινεόλης και της καρβόνης χρησιμοποιούνται για να αξιολογηθεί ο βαθμός υποβάθμισης του αρώματος στον πορτοκαλοχυμό.

Η διαδικασία για το σχηματισμό α-τερπινεόλης και καρβόνης από λεμονένιο περιγράφεται στο Σχήμα 4.1. Πολλές μελέτες στράφηκαν σε αυτές τις χημικές

μετατροπές μελετώντας είτε χυμό είτε συστήματα μοντέλων υπό συνθήκες αποθήκευσης (Petersen et al., 1998; Haleva-Toledo et al., 1999; Djordjevic et al., 2008).



Σχήμα 4.1 Η διαδικασία για το σχηματισμό α-τερπινεόλης και καρβόνης από λεμονένιο.

Όπως ξέρουμε, οι χημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν μείωση στον όγκο επιταχύνονται γενικά από την εφαρμογή πίεσης σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Συνεπώς, η αποδόμηση του λεμονενίου σε α-τερπινεόλη και η καρβόνη θα μπορούσε να ευνοηθεί από την εφαρμογή της υπερυψηλής πίεσης.

Ο Jian Pan και οι συνεργάτες του (2009) σχεδίασαν ένα πείραμα χρησιμοποιώντας μεταβλητές ελέγχου πίεσης (100-500 MPa), θερμοκρασίας (20-40 °C) και του χρόνου επεξεργασίας (10-20 min) στην επεξεργασία χυμού πορτοκαλιού με Υπερυψηλή Πίεση ώστε να μελετηθούν οι αλλαγές στην συγκέντρωση του λεμονενίου της καρβόνης και της α-τερπινεόλης. Η πίεση, η θερμοκρασία και ο χρόνος επεξεργασίας βρέθηκαν να είναι κρίσιμοι παράγοντες που επηρεάζουν τις αλλαγές των συγκεντρώσεων των αρωματικών ενώσεων. Και η πίεση και η θερμοκρασία θα μπορούσαν να προκαλέσουν την υποβάθμιση του λεμονενίου, με συνέπεια τη σημαντική αύξηση των συγκεντρώσεων α-τερπινεόλης και καρβόνης. Η υποβάθμιση του λεμονενίου αυξήθηκε με την αυξανόμενη πίεση ή τη θερμοκρασία επεξεργασίας. Βρέθηκε επίσης υποβάθμιση του λεμονενίου με ταυτόχρονη αλληλεπίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας.

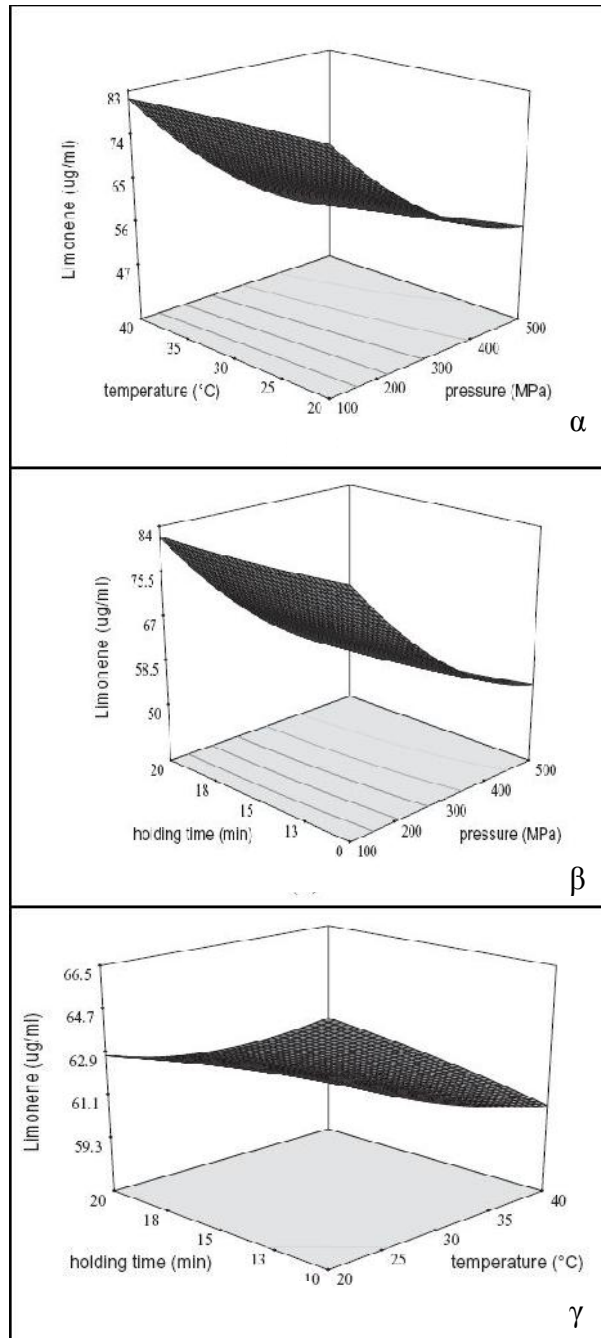
Η υποβάθμιση του λεμονενίου αυξήθηκε με αυξανόμενα επίπεδα θερμοκρασίας και πίεσης επεξεργασίας. Οι καμπύλες σε πιο υψηλά επίπεδα πίεσης εμφανίστηκαν

σχετικά πιο επίπεδες, δείχνοντας ότι το ποσοστό υποβάθμισής του έγινε κάπως πιο αργό με το ίδιο αυξανόμενο ποσό πίεσης σε πιο υψηλά επίπεδα από ότι σε χαμηλότερα επίπεδα. Σε όλα τα επίπεδα πίεσης, η υποβάθμιση του λεμονενίου αυξήθηκε αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Τα διαστήματα περιγράμματος έγιναν στενότερα σε επίπεδα υψηλότερης θερμοκρασίας, δείχνοντας ότι η υποβάθμισή του έγινε κάπως γρηγορότερα με το ίδιο αυξανόμενο ποσό θερμοκρασίας σε πιο υψηλά επίπεδα από ότι σε χαμηλότερα επίπεδα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση τόσο στην πίεση όσο και τη θερμοκρασία οδήγησε σε αύξηση του ρυθμού αποικοδόμησης του λεμονενίου γεγονός που καταδεικνύει μια συνεργιστική δράση της πίεσης και της θερμοκρασίας. Ο ρυθμός αποικοδόμησης του λεμονενίου αυξήθηκε επίσης με αυξανόμενη χρονική περίοδο πίεσης και θερμοκρασίας. Η υποβάθμισή της έγινε κάπως πιο αργά με το ίδιο αυξανόμενο ποσό χρόνου επεξεργασίας σε πιο υψηλά επίπεδα από ότι σε χαμηλότερα επίπεδα. Τα αποτελέσματα στις συγκεντρώσεις της α-τερπινεόλης και της καρβόνης παρουσιάζονται παρακάτω. Για χρόνο 15 min., η συγκέντρωση της α-τερπινεόλης και της καρβόνης αυξήθηκαν από 0.352 mg/ml και τα 0.132 έως 3.668 mg/ml και 0.846, αντίστοιχα (Σχήμα 4.2).

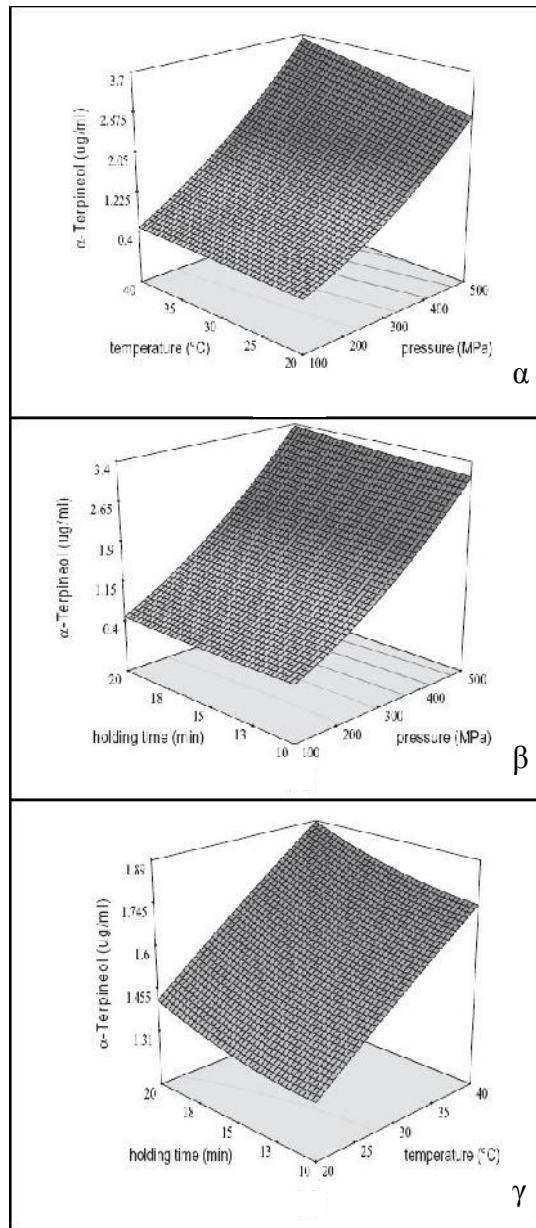
Τα αποτελέσματα του χρόνου εκμετάλλευσης και της πίεσης, στη μέση θερμοκρασία 30 °C, παρουσιάστηκαν στο Σχήμα 4.3, που καταδεικνύει την αύξηση των συγκεντρώσεων της α-τερπινεόλης και καρβόνης από 0.509 και 0.142 mg/mL σε 3.332 και 0.783 mg/mL. Οι συγκεντρώσεις της α-τερπινεόλης και καρβόνης αυξήθηκαν από 1.326 και 0.319 mg/mL, 1.871 και 0.438 mg/ml (Σχήμα 4.4) με την πίεση σε μέσο επίπεδο (300 MPa).

Ο σχηματισμός της α-τερπινεόλης και της καρβόνης αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Οι καμπύλες στην υψηλότερη πίεση εμφανίστηκαν κάπως απότομες, δείχνοντας ότι οι σχηματισμοί α-τερπινεόλης και καρβόνης έγιναν κάπως γρηγορότερα με το ίδιο αυξανόμενο ποσό πίεσης σε πιο υψηλά επίπεδα από ότι σε χαμηλότερα επίπεδα. Σε όλα τα επίπεδα πίεσης, οι σχηματισμοί α-τερπινεόλης και καρβόνης αυξήθηκαν με αύξηση θερμοκρασίας. Οι σχηματισμοί τους έγιναν κάπως γρηγορότερα με το ίδιο αυξανόμενο ποσό θερμοκρασίας σε πιο υψηλά επίπεδα από ότι σε χαμηλότερα επίπεδα. Παρατηρήθηκε επίσης μια συνεργιστική επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στους σχηματισμούς α-

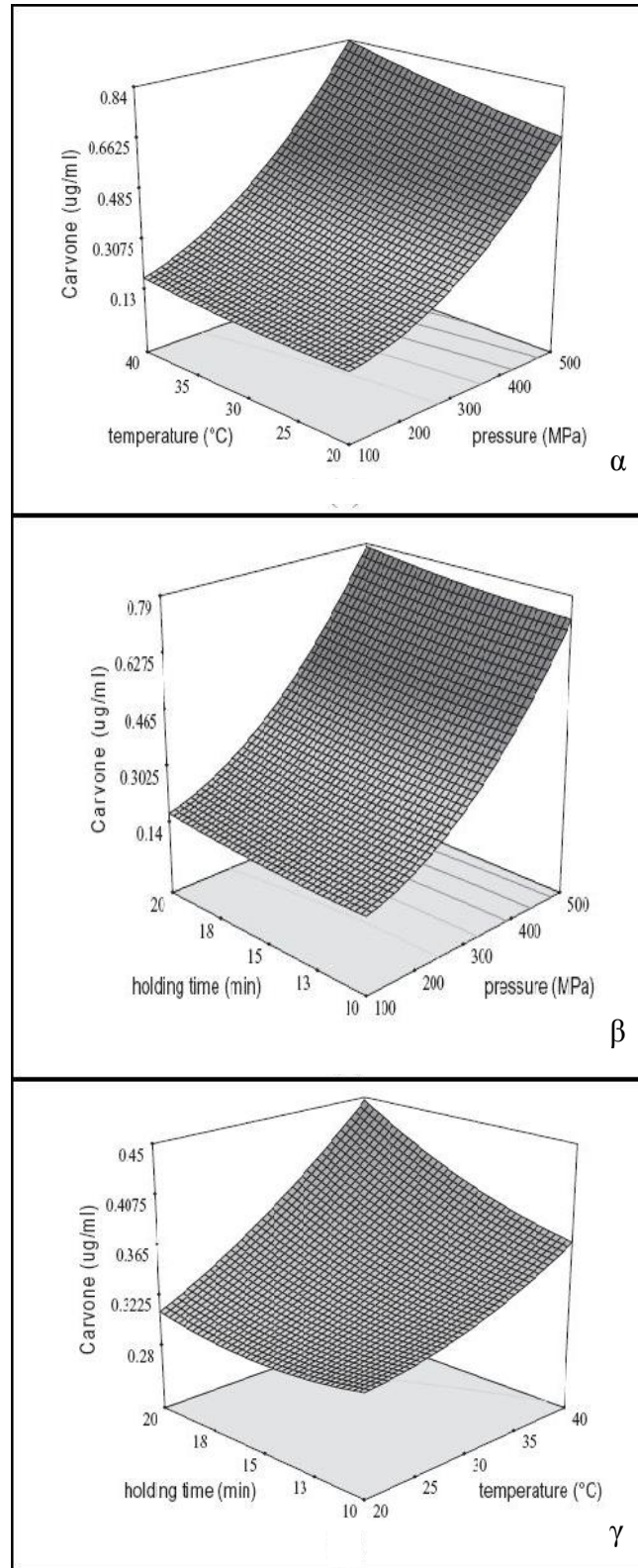
τερπινεόλης και καρβόνης. Οι σχηματισμοί τους αυξήθηκαν επίσης με τα αυξανόμενα χρονικής καθόλου πίεσης ή θερμοκρασίας επεξεργασίας επίπεδα (Jian Pan et al.,2009).



Σχήμα 4.2. Επιφάνεια που παρουσιάζει τη μεταβολή στη συγκέντρωση του λεμονένιου όταν αλλάζουμε τις παραμέτρους της μεθόδου ΥΠ, (α) πίεση και θερμοκρασία (β) πίεση και χρόνος κράτησης (γ) θερμοκρασία και χρόνος κράτησης (J. Pan et al., 2009).



Σχήμα 4.3. Επιφάνεια που παρουσιάζει τη μεταβολή στη συγκέντρωση της α-τερπινεόλη όταν αλλάζουμε τις παραμέτρους της μεθόδου ΥΠ, (α) πίεση και θερμοκρασία (β) πίεση και χρόνος κράτησης (γ) θερμοκρασία και χρόνος κράτησης (J. Pan et al., 2009).



Σχήμα 4.4 Επιφάνεια που παρουσιάζει τη μεταβολή στη συγκέντρωση της καρβόνης όταν αλλάζουμε τις παραμέτρους της μεθόδου ΥΠ, (α) πίεση και θερμοκρασία (β) πίεση και χρόνος κράτησης (γ) θερμοκρασία και χρόνος κράτησης (J. Pan et al., 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 - ΑΛΛΑΓΕΣ ΣΤΟ ΑΡΩΜΑ ΤΟΥ ΧΥΜΟΥ ΕΞΑΙΤΙΑΣ ΤΗΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ

Η σύσταση των αρωματικών ενώσεων των χυμών εσπεριδοειδών έχει αναφερθεί ότι αλλάζει σε σχέση με τις συνθήκες αποθήκευσης, την θερμοκρασία και την ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (χαμηλό οξυγόνο) (Baldwin et al., 1995). Η κύρια λειτουργία της συσκευασίας για κάθε προϊόν τροφίμου είναι να περιορίσει την υποβάθμιση της ποιότητας του προϊόντος από την στιγμή γεμίσματος μέχρι να φτάσει στον καταναλωτή. Αφού η συσκευασία σφραγιστεί, η θρεπτική αξία και οι οργανοληπτικές ιδιότητες πορτοκαλοχυμού επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες της συσκευασίας, την αλληλεπίδραση μεταξύ χυμού και συσκευασίας και το περιβάλλον κατά την αποθήκευση (Ebbesen, 1998). Το υλικό της συσκευασίας πρέπει όχι μόνο να προστατεύει το προϊόν από εξωτερικούς παράγοντες όπως μικροοργανισμοί και οξυγόνο, αλλά θα πρέπει επίσης να έχει ελάχιστη αρνητική επίδραση στην αλληλεπίδραση μεταξύ του υλικού συσκευασίας και του προϊόντος. Ο χυμός από πορτοκάλι συσκευάζεται είτε ως καυτός χυμός για να αποστειρώσει τον περιέκτη και το καπάκι στο οποίο θα συσκευαστεί είτε ως κατεψυγμένος υπό αποστειρωμένες συνθήκες σε αποστειρωμένους περιέκτες και καπάκια. Η πρώτη διαδικασία μειώνει πολλές από τις αρχικές πτητικές ουσίες αρώματος και προκαλεί το σχηματισμό μη επιθυμητού αρώματος (off-flavor) δεδομένου ότι ο παρατεταμένος χρόνος θέρμανσης στις πολύ υψηλές θερμοκρασίες υποβιβάζει το άρωμα. Οι πτητικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης χυμού από πορτοκάλι έχουν αποτελέσει αντικείμενο έρευνας για πάνω από 40 έτη, ακόμα κι αν οι περιέκτες αποθήκευσης έχουν αλλάξει από επικαλυμμένα με κασσίτερο και χάλυβα, σε περιέκτες τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET). Οι αλλαγές στις ενώσεις αρώματος κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης οφείλονται στο χρόνο αποθήκευσης και τη θερμοκρασία, την έκθεση οξυγόνου και την προσρόφηση από τους περιέκτες ή τη χημική μόλυνση. Από όλους αυτούς τους παράγοντες, η θερμοκρασία αποθήκευσης είναι ο σημαντικότερος (Graumlich, Marcy, Adams, 1986).

Οι πρώτες μελέτες αποθήκευσης χυμού από πορτοκάλι επικεντρώθηκαν στις περισσότερο αισθητές και εύκολα μετρήσιμες οργανοληπτικές αλλαγές του χυμού όπως το σκούρο χρώμα του (μη ενζυμική αμαύρωση) και η απώλεια ασκορβικού

οξέος λόγω του οξυγόνου. Η απώλεια ασκορβικού οξέος λόγω του οξυγόνου παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια διάφορων μελετών αποθήκευσης χυμού (Graumlich, Marcy, Adams, 1986 ; TrammellDalsis, Malone, 1986; Rassis, Saguy 1995) αλλά το οξυγόνο δεν ήταν άμεσα αρμόδιο για τις αλλαγές στη γεύση και το άρωμα του χυμού αυτού. Παρατηρήθηκαν αυξήσεις στις συγκεντρώσεις αλκοολών και τερπενίων και αποδόθηκαν σε όξινο-καταλυόμενες υδρολύσεις (Kirchner, Miller, 1957). Οι πιο πρόσφατες μελέτες εστίασαν στη φουρφουρόλη ως δείκτη της αυξανόμενης υποβάθμισης κατά την αποθήκευση (Rassis, Saguy, 1995; Nagy, Randall, 1973; Kaanane, Kane, Labuza, 1988).

5.1. Ανεπιθύμητα αρώματα (Off-Flavors) κατά την αποθήκευση

Τα ανεπιθύμητα αρώματα κατά την αποθήκευση (off-flavors) είναι γενικά ένας σημαντικός παράγοντας για την καταναλωτική αποδοχή και ειδικότερα για τα εσπεριδοειδή (Rouseff et al., 1992; Rouseff, Naim, 2000). Ο Tatum και οι συνεργάτες του (1975) σε μια μελέτη αυτών των αρωμάτων που έγινε σε τυποποιημένο χυμό από πορτοκάλι, που αποθηκεύτηκε σε 35 °C για 12 εβδομάδες, βρήκαν τρεις ενώσεις (π-τερπινεόλη, 4-βινυλογουαϊακόλη και φουρανεόλη) σε αυξημένα επίπεδα. Η 4-βινυλογουαϊακόλη και η φουρανεόλη βρέθηκαν στο χυμό από πορτοκάλι για πρώτη φορά. Όταν αυτά τα τρία συστατικά προστέθηκαν στο φρέσκο χυμό, παρήγαγαν το χαρακτηριστικό άρωμα ηλικιωμένου ή θερμικά καταπονημένου χυμού. Σήμερα, αναγνωρίζουμε ότι η π-τερπινεόλη και η φουρανεόλη υπάρχουν σε χαμηλά επίπεδα στον παστεριωμένο χυμό. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι η ομάδα δοκιμαστών παρατήρησε έναν αυξημένο άρωμα τροπικού φρούτου (grapefruit) σε αυτούς τους χυμούς. Αυτό το άρωμα έχει αποδειχθεί πρόσφατα ότι οφείλεται στις θερμικά προκληθείσες πτητικές ουσίες θείου (Ruiz Perez-Cacho et al., 2007).

Από αυτά τα τρία μη επιθυμητά αρωματικά, η 4-βινυλογουαϊακόλη ήταν το πιο ισχυρό, και έχει μελετηθεί εκτενώς (Peleg et al., 1992; Rouseff et al., 1992; WalshRouseff, Naim 1997; Marcotte, Stewart, Fustier, 1991).

Μελέτες στην θερμοκρασία αποθήκευσης έχουν δείξει ότι αυτή η ένωση έχει σχετικά υψηλή απαίτηση ενέργειας ενεργοποίησης και ότι η παρουσία της σαν μια

ένωση αρώματος δείχνει ότι ο χυμός έχει επεξεργαστεί θερμικά. Οι συγκεντρώσεις της 4-βινυλογουαϊακόλη παραμένουν ουσιαστικά αμετάβλητες και δεν υπερβαίνουν ποτέ το κατώτατο όριο γευστικής ανίχνευσης όταν αποθηκεύεται σε 4 °C μέχρι και 16 εβδομάδες, αλλά όταν αποθηκεύονται σε 40 °C, η συγκέντρωσή της αυξάνεται γρήγορα και υπερβαίνει το όριο αυτό μετά από μόνο 6 εβδομάδες (Walsh, Rouseff, Naim, 1997). Η π-τερπινεόλη αναφέρθηκε ότι παραγάγει πολυδιατηρημένο, μουχλιασμένο ή πευκώδες ανεπιθύμητο άρωμα όταν προστίθεται στο χυμό από πορτοκάλι (Tatum, Nagy, Berry, 1975) εντούτοις, οι μελέτες αέριας χρωματογραφίας (Bazemore, Goodner, Rouseff 1999; Buettner, Schieberle, 2001) έχουν καταδείξει ότι αυτή η ένωση είναι σπάνια ενεργή στους εμπορικούς χυμούς από πορτοκάλι.

5.2. Θερμοκρασία αποθήκευσης

Υπάρχει μια γενική συμφωνία στη βιβλιογραφία ότι η θερμοκρασία αποθήκευσης είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που περιορίζει τη ζωή του χυμού στο ράφι (Graumlich, Marcy, Adams, 1986; Van Willige et al., 2003; Durr, Schobinger, Waldvogel, 1981; Mannheim, Havkin, 1981; Marcy et al., 1984). Το γενικό άρωμα των χυμών από πορτοκάλι δεν αλλάζει σημαντικά εάν αποθηκεύεται σε θερμοκρασίες (4-6 °C) μέχρι και 16 εβδομάδες, αντίθετα αλλαγές στις ενώσεις αρώματος έχουν παρατηρηθεί στους χυμούς από πορτοκάλι που αποθηκεύονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ο Moshonas και ο Shaw (1989) παρατήρησαν μια βαθμιαία μείωση σε διάφορα συστατικά γεύσης (βουτυρικός αιθυλεστέρας, εξανάλη, οκτανάλη, νεράλη και γερανιάλη) που συνδυάστηκε με αύξηση σε ανεπιθύμητες ενώσεις όπως (αιθυλικό οξικό άλας, π-τερπινεόλη και φουρφουρόλη) κατά τη διάρκεια 8 μηνών αποθήκευσης σε 21 και 26 °C στο χυμό από πορτοκάλι. Ο Durr και οι συνεργάτες του (1991) παρατήρησαν μια γραμμική αύξηση στην π-τερπινεόλη με αυξανόμενο χρόνο αποθήκευσης λόγω της υποβάθμισης του λεμονενίου σε ένα μη οξειδωτικό μονοπάτι. Ο Tatum και οι συνεργάτες του (1975) σε μια άλλη μελέτη αποθήκευσης που συγκρίνει τις διάφορες συγκεντρώσεις με την επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης, έδειξε ότι οι εμπορικοί χυμοί που

αποθηκεύτηκαν για 12 εβδομάδες σε -18 °C περιείχαν περίπου 1 ppm της π-τερπινεόλης, ενώ οι ίδιοι τυποποιημένοι χυμοί που αποθηκεύτηκαν σε 35 °C για το ίδιο χρονικό διάστημα έφθασαν σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 3,4 έως 5,5 µg/mL. Δεδομένου ότι η π-τερπινεόλη διαμορφώνεται γρηγορότερα από την λιναλοόλη και από λεμονένιο, η αναλογία λιναλοόλης: τερπινεόλης έχει προταθεί ως μέσο αξιολόγησης του χρόνου αποθήκευσης χυμού από πορτοκάλι (Askar, Bielig, Treptow, 1973).

5.3. Αλληλεπιδράσεις συσκευασίας

Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι μη αμελητέα ποσά ενώσεων αρώματος μπορούν να απορροφηθούν από τα υλικά συσκευασίας τροφίμων (Van Willige et al., 2003; Marcy, Hansen, Graumlich, 1989; Moshonas, Shaw, 1989). Μερικές επιμολύνσεις θα μπορούσαν να μεταναστεύσουν από το υλικό συσκευασίας στο χυμό (Passy, 1983). Ο Van Willige και οι συνεργάτες του (2003) σε μια πρόσφατη μελέτη απορρόφησης αρώματος από το χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE), τον πολυάνθρακα (PC) και το τερεφθαλικό πολυαιθυλενίου (PET) σε επαφή με το χυμό από πορτοκάλι, απέδειξε ότι δεν βρέθηκε καμία γευστική σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων. Κατά συνέπεια, παρά το γεγονός ότι υπάρχουν απώλειες πτητικών ουσιών γεύσης, δεν επηρεάζουν την αντίληψη γεύσης και αρώματος χυμού από πορτοκάλι σημαντικά μετά από 29 ημέρες αποθήκευσης σε 20 °C. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι τα σημαντικότερα συστατικά που απορροφήθηκαν από το υλικό συσκευασίας ήταν τερπένια με μικρής έντασης άρωμα. Αυτή η εύρεση συμφωνεί με μια παρόμοια μελέτη αέριας χρωματογραφίας από τον Marin και τους συναδέλφους του (1992), οι οποίοι κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι πλαστικά πολυμερή LDPE δεν άλλαξαν σημαντικά τις αρωματικά πτητικές ουσίες στο χυμό από πορτοκάλι, ακόμα κι αν υπήρξε μια σημαντική μείωση λεμονενίου.

Άλλες μελέτες σύμφωνα με τον Passy (1983) έδειξαν ότι χυμός από πορτοκάλι που αποθηκεύτηκε σε γυάλινα μπουκάλια και μπουκάλια από πολυαιθυλενίου στους 4 °C για 24 εβδομάδες οδήγησε στην απορρόφηση 19 ενώσεων αρώματος όπως βουτηρικό αιθυλεστέρα και λεμονένιο στο πολυαιθυλένιο χαμηλής

πυκνότητας (LDPE). Παρατηρήθηκε μείωση του λεμονενίου μέχρι 50 % από την απορρόφηση LDPE μέσα στο επίστρωμα. Εντούτοις, μια πεπειραμένη ομάδα δοκιμαστών δεν διάκρινε το χυμό από πορτοκάλι που αποθηκεύτηκε μεταξύ των μπουκαλιών γυαλιού και αυτών σε πολυαιθυλένιο. Διάφορες πτητικές ουσίες, συμπεριλαμβανομένου του αιθυλικού οξικού άλατος, βρέθηκαν να αυξάνονται σε ένα ασηπτικά συσκευασμένο μη αλκοολούχο ποτό κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης του. Αυτή η αύξηση οφειλόταν στη μετανάστευση του διαλύτη από τους τοποθετημένα σε στρώματα περιέκτες, και ποίκιλε ευρέως μεταξύ των μεμονωμένων συσκευασιών. Οι περισσότερες μελέτες συσκευασίας εξέτασαν τις ιδιότητες του οξυγόνου των διάφορων υλικών υπό τις διάφορες συνθήκες αποθήκευσης (Graumlich, Marcy, Adams, 1986; Sadler, Braddock, 1991; Soares, Hotchkiss, 1999), Η θερμοκρασία αποθήκευσης ήταν σημαντικότερη από τις ιδιότητες του οξυγόνου.

5.4 Επίδραση οξυγόνου

Αν και ιδιαίτερες προσπάθειες καταβάλλονται στο να ελαχιστοποιήσουν την περιεκτικότητα σε οξυγόνο στην παραγωγή των χυμών εσπεριδοειδών, υπάρχουν λίγα στοιχεία ότι η συγκέντρωση του οξυγόνου αλλάζει άμεσα το άρωμα των χυμών εσπεριδοειδών κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Ο Trammell και οι συνεργάτες του (1986) σε μια μελέτη αποθήκευσης χυμού πέντε μηνών στους 22 °C με διαλυμένα επίπεδα οξυγόνου σε 0.6, 1.8, 6.5 και 10.1 ppm, έδειξε ότι η αφαίρεση οξυγόνου δεν βελτίωσε τη ζωή του προϊόντος στο ράφι βασισμένη σε οργανοληπτικές μελέτες. Εντούτοις, είναι αρκετά πιθανό ότι υπό αυτές τις συνθήκες άλλες αντιδράσεις που υποβιβάζουν τη γεύση και το άρωμα να είχαν καλύψει οποιαδήποτε επίδραση λόγω του οξυγόνου. Μια πιο πρόσφατη μελέτη (Sagi, Mannheim 1990) εξέτασε την επίδραση ενζυμικής αποξυγόνωσης, χρησιμοποιώντας την οξειδάση-καταλάση γλυκόζης αμέσως μετά από την εξαγωγή χυμού αλλά δεν βρήκε καμία βελτίωση στη ζωή του προϊόντος στο ράφι των παστεριωμένων χυμών λόγω της μείωσης οξυγόνου. Η αρχική επίδραση του οξυγόνου είναι να οξειδωθεί το αντισκορβουτικό παραγωγό οξέος (Kennedy et al., 1992), το οποίο περιέχει μια

ομάδα δικαρβονυλίου και μπορεί να πάρει μέρος στην παραγωγή των αλδεϋδών Strecker από τα αντίστοιχα αμινοξέα. Η παραγωγή της μαθιονάλης από μεθιονίνη οφείλεται πιθανώς σε αυτήν την διαδικασία.

5.5 Επίδραση φωτός

Ο συνδυασμός φωτός και οξυγόνου είναι απαραίτητοι παράγοντες στην υπεροξείδωση λιπιδίων, και παράγουν διάφορες ισχυρές αλδεϋδες (Buettner, Schieberle 2001). Και οι δύο παράγοντες έχουν εξεταστεί ως παράγοντες στις αλλαγές γεύσης και αρώματος που παρατηρούνται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης χυμού από πορτοκάλι (Duraigne, 1962; Ahmed et al., 1976; Granzer, 1983) αλλά δεν αποδίδονται στην υπεροξείδωση λιπιδίων. Όταν ο χυμός από πορτοκάλι εκτίθεται στο φως παρουσία του οξυγόνου, παρατηρήθηκε ένα οξειδωμένο μη επιθυμητό άρωμα (off-flavor). Παρόμοια αρώματα δεν παρατηρήθηκαν όταν τα δείγματα εκτέθηκαν στο φως αλλά όχι στο οξυγόνο (Granzer 1983). Έτσι αποδείχτηκε στις μελέτες αποθήκευσης λιπιδίων ότι τα ελεύθερα λιπαρά οξέα αυξήθηκαν τρεις φορές κατά τη διάρκεια μελέτης αποθήκευσης 16 μηνών σε 4 °C και 8 φορές σε 29.4 °C (Nagy, Nordby, 1970). Πρέπει να καθοριστεί ακόμα ότι αυτά τα ανεπιθύμητα αρώματα χυμού από πορτοκάλι που παρατηρήθηκαν παρουσία του φωτός και του οξυγόνου οφείλονταν στην υπεροξείδωση λιπιδίων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Εισαγωγή

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η συγκριτική μελέτη της επίδρασης της Υπερψηλής Πίεσης (ΥΠ) και της συμβατικής θερμικής παστερίωσης στη σύσταση των αρωματικών ενώσεων του φυσικού χυμού Navel (ελληνικής προέλευσης).

6.2. Σκοπός

Είναι γνωστό ότι η θερμική επεξεργασία καταστρέφει τους μικροοργανισμούς του χυμού πορτοκαλιού καθώς και ένζυμα υπεύθυνα για την υποβάθμιση του, όμως ταυτόχρονα προκαλεί αλλαγές στο εκλεπτυσμένο άρωμα και γεύση του. Η εφαρμογή της υπερψηλής πίεσης στα τρόφιμα γενικά, έχει τα ίδια αποτελέσματα ως προς τους μικροοργανισμούς και τα ένζυμα όπως και η θερμική επεξεργασία, χωρίς όμως να επηρεάζει αρνητικά την ποιότητα του τροφίμου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, έγινε προσπάθεια να προσδιοριστούν ποιοτικά και ποσοτικά κάποια από τα πτητικά συστατικά αρώματος του πορτοκαλοχυμού, τα οποία συνεισφέρουν στο επιθυμητό του άρωμα και γεύση. Παράλληλα, έγινε η προσπάθεια διερεύνησης της επίδρασης της παστερίωσης και της υπερψηλής πίεσης στα συστατικά αυτά.

6.3. Υλικά – Αντιδραστήρια – Συσκευές

Αντιδραστήρια

- Ελληνικός φυσικός χυμός Navel
- Εξάνιο C_6H_{14}
- Διαιθυλαιθέρας

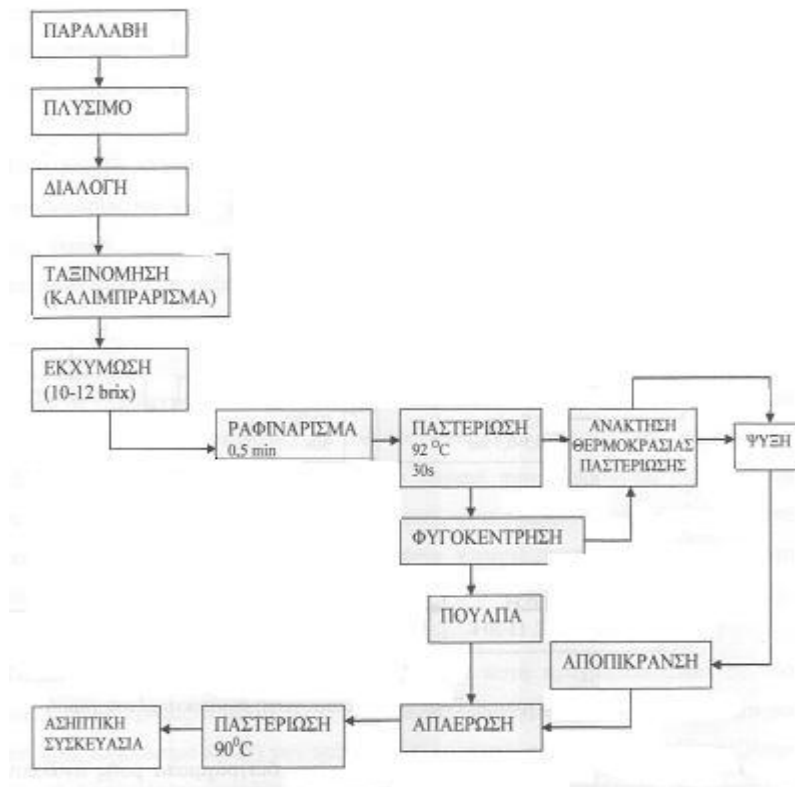
- Πεντάνιο
- Na₂SO₄

Συσκευές

- Χρωματόμετρο Minolta (CR-200, Japan)
- Περιστροφικός εξατμιστής (Buchi, Re 111, Switzerland)
- Φυγόκεντρος (Hermule, 2380, Germany)
- Φυγόκεντρος (Hettich Universal II, Germany)
- P&T GC-MS (GC: Agilent Technologies, 7980 A, USA, MS: Agilent Technologies, 5975 CVL MSD with Triple-Axis Detector (τετραπολικό φίλτρο μάζας) USA, στήλη: Agilent 190915-433 διαστάσεων 30μm x 250μm x 0,25 μm, φέρον αέριο: Ήλιο)
- Freeze dryer (Christ Alpha 1-4 LD Plus, Germany)

6.4. Προέλευση του χυμού

Για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας και της Υπερυψηλής Υδροστατικής Πίεσης (ΥΠ) στα αρωματικά του πορτοκαλοχυμού καθώς και την διατηρησιμότητα τους σε διάφορες θερμοκρασίες χρησιμοποιήθηκε ελληνικός, φυσικός παστερίωτος χυμός πορτοκαλιού, ποικιλίας Navel. Ο χυμός παραλήφθηκε από την βιομηχανία Ασπίς στο Άργος (29 Μαρτίου 2010), μεταφέρθηκε υπό ψύξη στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. όπου και αποθηκεύτηκε υπό κατάψυξη (-40 °C) μέχρι την εκτέλεση των πειραμάτων. Εκτός από το φρέσκο χυμό από την ίδια βιομηχανία προμηθεύτηκε χυμός από δύο διαφορετικά στάδια της γραμμής παραγωγής (Διάγραμμα 6.1). Συνολικά εργαστήκαμε με τρεις χυμούς : α) φρέσκος ανεπεξέργαστος β) χυμός πριν από το στάδιο της αποπίκρασης και γ) χυμός μετά το στάδιο της αποπίκρασης.



Διάγραμμα 6.1 Διάγραμμα ροής για την παραγωγή NFC χυμού.

6.5. Προετοιμασία των δειγμάτων

Όλα τα δείγματα πορτοκαλοχυμού πριν τη θερμική διεργασία και τη διεργασία με ΥΠ συσκευάζονταν ερμητικά σε κατάλληλους περιέκτες με τη βοήθεια εξοπλισμού θερμοκόλλησης.

Τα δείγματα πορτοκαλοχυμού τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σε θερμικές διεργασίες συσκευάστηκαν σε γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες.

Τα δείγματα πορτοκαλοχυμού, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σε πειράματα διεργασίας με ΥΠ συσκευάστηκαν σε πλαστικούς περιέκτες PET (250ml) οι οποίοι χρησιμοποιούνται από εταιρεία χυμοποίησης για τη συσκευασία εμπορικά διαθέσιμου χυμού ο οποίος έχει επεξεργαστεί με ΥΠ (INVO, Spain). Για αποφυγή διαρροής του πορτοκαλοχυμού στο υγρό μεταφοράς της πίεσης, οι περιέκτες του χυμού τοποθετήθηκαν σε δεύτερη συσκευασία και σφραγίστηκαν πάλι με θερμοκόλληση αφού πρώτα αφαιρέθηκε όλος ο αέρας μεταξύ των δύο συσκευασιών.

6.6. Σχεδιασμός πειραμάτων

6.6.1. Θερμική επεξεργασία πορτοκαλοχυμού

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε σαν δεύτερο βήμα η σύγκριση των αρωματικών πορτοκαλοχυμού θερμικά επεξεργασμένου και επεξεργασμένου με ΥΠ.

Στόχος ήταν η διερεύνηση του αν η ψυχρή παστερίωση ΥΠ οδηγεί σε προϊόντα με καλύτερα αρωματικά και να επιβεβαιωθούν προηγούμενες μελέτες οι οποίες αναγνωρίζουν ότι η εφαρμογή ΥΠ στα προϊόντα πορτοκαλιού οδηγεί στην παραγωγή χυμού με ανώτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Baxter et al., 2005; Jian Pan et al., 2009).

Για λόγους σύγκρισης με τις διεργασίες υπερυψηλής πίεσης πραγματοποιήθηκε και θερμική παστερίωση του χυμού μάλιστα σε τρεις θερμοκρασίες 80, 85 και 92 °C όπου ο χυμός παρέμεινε για διαφορετικούς χρόνους από 30 sec έως 10 min. Εδώ θα πρέπει να αναφερθεί ότι η θερμική παστερίωση στη βιομηχανία πραγματοποιείται στους 92 °C και για χρόνο παραμονής από 30 έως 90 sec.

Δείγματα φυσικού χυμού πορτοκαλιού όγκου 5 mL τοποθετήθηκαν σε γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες, οι οποίοι βυθίστηκαν σε υδατόλουτρο που είχε ρυθμιστεί στην κατάλληλη θερμοκρασία. Μετά από προκαταρκτικά πειράματα διαπιστώθηκε ότι απαιτείται χρόνος 90 sec εντός του υδατόλουτρου έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία σε όλον τον όγκο του δείγματος.

6.6.2. Επεξεργασία πορτοκαλοχυμού με ΥΠ

- **Μονάδα της Υπερυψηλής Υδροστατικής Πίεσης**

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων με ΥΠ χρησιμοποιήθηκε η μονάδα Food Pressure Unit FPU 1.01, της Resato International BV (Roden, Holland) η οποία αποτελεί συνιδιοκτησία του Ε.Μ.Π. και του Εθνικού Ιδρύματος Αγροτικών Ερευνών (ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε.). Η συγκεκριμένη μονάδα είναι εγκατεστημένη και λειτουργεί σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο στο Ινστιτούτο Τεχνολογίας Αγροτικών Προϊόντων του ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε. Ο συγκεκριμένος εξοπλισμός περιλαμβάνει μία μονάδα ΥΠ, η οποία

συνδέεται με δύο τύπους θαλάμων υπερυψηλών πιέσεων που λειτουργούν ανεξάρτητα μεταξύ τους.

Ο πρώτος τύπος περιλαμβάνει μια συστοιχία 6 κυλινδρικών μικροθαλάμων υπερυψηλής πίεσης όγκου 42 mL ο καθένας, με τη δυνατότητα ανεξάρτητου χειρισμού. Το σύστημα αυτό χρησιμοποιείται για την συλλογή κινητικών δεδομένων των αντιδράσεων καταστροφής των παραγόντων αλλοίωσης ή υποβάθμισης των ποιοτικών και λειτουργικών χαρακτηριστικών των τροφίμων κατά την επεξεργασία τους με υπερυψηλή πίεση.

Ο δεύτερος τύπος περιλαμβάνει ένα θάλαμο υπερυψηλής πίεσης όγκου 1.5 L, ο οποίος χρησιμοποιείται για την παραγωγή και μελέτη μεγαλύτερων ποσοτήτων προϊόντων επεξεργασμένων με την τεχνολογία της υπερυψηλής πίεσης.

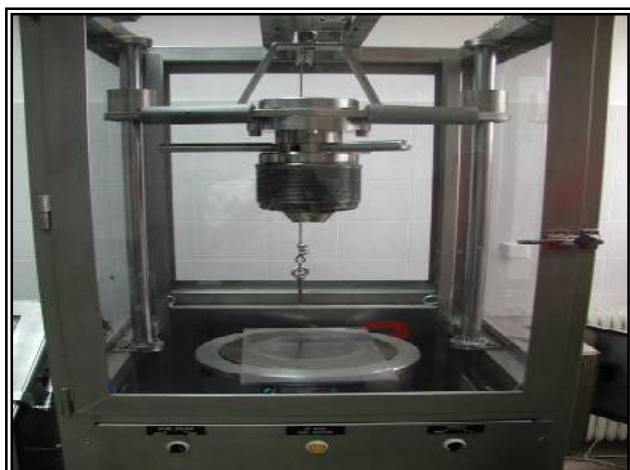
Στις ακόλουθες εικόνες παρουσιάζονται η μονάδα της ΥΠ καθώς και οι δύο τύποι θαλάμων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν.



ΣΧΗΜΑ 6.1 Γενική άποψη της μονάδας της ΥΠ.



ΣΧΗΜΑ 6.2 Λεπτομερής άποψη της μονάδας με τα 6 κελιά ΥΠ των 42 ml το καθένα, που χρησιμοποιείται για κινητικές μελέτες.



ΣΧΗΜΑ 6.3 Λεπτομερής άποψη της μονάδας επεξεργασίας τροφίμων όγκου 1,5 L.

Για τη δημιουργία των υπερυψηλών πιέσεων χρησιμοποιείται η αρχή του λεγόμενου ενισχυτή 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 στην 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 την πίεση εισόδου του λαδιού.

Ο ενισχυτής πίεσης της συγκεκριμένης μονάδας είναι διπλής δράσης και λειτουργεί με τη βοήθεια μιας υδραυλικής αντλίας (τροφοδοτούμενης από ηλεκτρικό κινητήρα), η οποία διοχετεύει το απαιτούμενο λάδι στον ενισχυτή ισοσταθμίζοντας την πίεση.

Μια μικρότερη αντλία χρησιμοποιείται για την κυκλοφορία του λαδιού μέσω ενός συστήματος ψύξης (για τον έλεγχο της 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 προς την 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. Χειροκίνητες βαλβίδες ρυθμίζουν την εισαγωγή ή όχι του υγρού σε κάθε έναν από τους θαλάμους. Για λόγους ασφαλείας, το σύστημα περιλαμβάνει ειδικούς δακτυλίους, οι οποίοι διαρρηγνύονται σε περίπτωση προβλήματος για την εκτόνωση της υψηλής πίεσης.

Στα γενικά τεχνικά χαρακτηριστικά της μονάδας ΥΠ αναφέρονται η μέγιστη πίεση λειτουργίας, που είναι 1000 MPa και το εύρος της θερμοκρασίας διεργασίας που κυμαίνεται από -40 °C έως +100 °C. Το μέσο μεταφοράς της πίεσης του συστήματος είναι polyglycol ISO viscosity class VG 15 (Resato International BV, Roden, Holland). Για την προστασία και την αποφυγή μόλυνσης του επεξεργαζόμενου τροφίμου, τα δείγματα συσκευάζονται κατάλληλα.

Η χρήση προστατευτικής εξωτερικής συσκευασίας είναι απαραίτητη όχι μόνο για να αποφευχθεί η επαφή της γλυκόλης με το τρόφιμο, αλλά και το φράξιμο της οπής εισόδου/ εξόδου του υγρού μεταφοράς της πίεσης στον πυθμένα των δοχείων πίεσης από τα διάφορα σωματίδια του τροφίμου.

Η πίεση του συστήματος, καθώς και η πίεση στο εσωτερικό του μεγάλου θαλάμου, ελέγχονται και καταγράφονται μέσω δύο μετατροπέων σήματος (transducers), ενώ εμφανίζονται κατά την διάρκεια λειτουργίας του συστήματος σε PLC οθόνη της μονάδας ΥΠ, καθώς και σε ηλεκτρονικό υπολογιστή συνδεδεμένο με την μονάδα μέσω κατάλληλου λογισμικού.

Η καταγραφή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό καθενός θαλάμου πίεσης του συστήματος γίνεται με τη χρήση θερμοστοιχείων και παρακολουθείται μέσω του ίδιου λογισμικού από την οθόνη του υπολογιστή.

Η πίεση λειτουργίας της μονάδας ρυθμίζεται με τη βοήθεια των πλήκτρων του PLC με βήμα αύξησης ή μείωσης 25 MPa. Για την επίτευξη ταχύτερης ανόδου της πίεσης, υπάρχει δυνατότητα άμεσης συμπίεσης στα 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/7 s, ενώ ο χρόνος εκτόνωσης της πίεσης είναι μικρότερος από 3 s.

- **Επεξεργασία του Πορτοκαλοχυμού με ΥΠ**

Για τη μελέτη της επίδρασης της ΥΠ στα αρωματικά του πορτοκαλοχυμού Navel, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα θαλάμου υπερυψηλής πίεσης όγκου 1,5 L. Δείγματα χυμού συμπιέστηκαν από 100 έως και 700 MPa σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε συνδυασμό με ήπια θέρμανση, στους 40 °C.

Για κάθε συνδυασμό πίεσης-θερμοκρασίας δείγματα όγκου 250 mL πορτοκαλοχυμού συσκευάστηκαν σε πλαστικούς περιέκτες PET (250ml) οι οποίοι χρησιμοποιούνται από εταιρεία χυμοποίησης για τη συσκευασία εμπορικά διαθέσιμου χυμού ο οποίος έχει επεξεργαστεί με ΥΠ (INVO, Spain) (Σχήμα 6.4).



ΣΧΗΜΑ 6.4 Πλαστικός περιέκτης PET (250ml) ο οποίος χρησιμοποιείται από εταιρεία χυμοποίησης για τη συσκευασία εμπορικά διαθέσιμου χυμού ο οποίος έχει επεξεργαστεί με ΥΠ (INVO, Spain).

Για αποφυγή διαρροής του πορτοκαλοχυμού στο υγρό μεταφοράς της πίεσης, οι περιέκτες του χυμού τοποθετήθηκαν σε δεύτερη συσκευασία και σφραγίστηκαν πάλι με θερμοκόλληση αφού πρώτα αφαιρέθηκε όλος ο αέρας μεταξύ των δύο συσκευασιών.

Λαμβάνοντας υπόψη την αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος λόγω αδιαβατικής θέρμανσης (3 °C/100 MPa), καθώς και τον χρόνο που απαιτείται για την εξισορρόπηση της θερμοκρασίας στην αρχική της τιμή, οι θάλαμοι είχαν ήδη ισορροπήσει σε κατάλληλη θερμοκρασία, έτσι ώστε μετά την άνοδο της πίεσης να εξασφαλιστεί η σταθερή επιθυμητή τιμή θερμοκρασίας της διεργασίας.

Αρχικά, η βαλβίδα εισαγωγής του υγρού πίεσης στο δοχείο ήταν ανοιχτές ώστε η επιθυμητή πίεση του συστήματος να μεταφερθεί σε αυτό. Εφόσον ρυθμίστηκε και επιτεύχθηκε η επιθυμητή πίεση, έκλεισε η βαλβίδα, οπότε ο θάλαμος πίεσης απομονώθηκε και η πίεση διατηρήθηκε σταθερή μέσα σε αυτόν.

Η χρονική αυτή στιγμή θεωρήθηκε ως ο χρόνος έναρξης των πειραμάτων ($t = 0$), οπότε και εξασφαλίστηκαν οι ισοθερμοκρασιακές και ισοβαρείς συνθήκες του πειράματος. Η βαλβίδα ανοίχθηκε ύστερα από καθορισμένο χρονικό διάστημα που είχε προσδιοριστεί κατά τον σχεδιασμό του πειράματος. Όλα τα δείγματα μετά την επεξεργασία με ΥΠ διατηρήθηκαν υπό κατάψυξη έως τον πειραματικό προσδιορισμό της σύστασης των αρωματικών ενώσεων σε κάθε συνθήκη.

6.7. Πειράματα διατηρησιμότητας

Η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης μελετήθηκε για τα παρακάτω δείγματα:

- α) εφαρμογή ΥΠ στα **700 MPa** για **20 min** σε **θερμοκρασία περιβάλλοντος**
- β) εφαρμογή ΥΠ στα **400 MPa** για **20 min** σε **θερμοκρασία περιβάλλοντος**
- γ) παστερίωση στους **92 °C** για **30 sec**
- δ) παστερίωση στους **92 °C** για **2 min**
- ε) εφαρμογή ΥΠ στα **100 MPa** για **20 min** σε ήπια θερμοκρασία **40 °C**
- στ) εφαρμογή ΥΠ στα **400 MPa** για **20 min** σε ήπια θερμοκρασία **40 °C**
- η) εφαρμογή ΥΠ στα **550 MPa** για **20 min** σε ήπια θερμοκρασία **40 °C**

Τα παραπάνω δείγματα αποθηκεύτηκαν σε γυάλινους περιέκτες αμέσως μετά την επεξεργασία τους και οδηγήθηκαν σε σκοτεινούς ψυχόμενους θαλάμους προγραμματιζόμενης σταθερής θερμοκρασίας 5, 10 και 15 °C.

Η σύσταση των αρωματικών ενώσεων και ο ποσοτικός προσδιορισμός του λεμονενίου προσδιορίστηκαν αμέσως μετά την επεξεργασία των δειγμάτων και ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατά την αποθήκευση του πορτοκαλοχυμού. Ο συνολικός χρόνος αποθήκευσης του πορτοκαλοχυμού διήρκησε 40 ημέρες.

6.8. Τεχνικές ανάκτησης αρωματικών ουσιών

6.8.1. Εκχύλιση με οργανικούς διαλύτες

Σε σωλήνα φυγοκέντρου τοποθετούνταν 25 mL χυμού ή αραιωμένου χυμού και 25 mL μίγματος διαλυτών διαιθυλαιθέρα–πεντανίου (2:1) υποβάλλονταν σε χειροκίνητη ανακίνηση και στην συνέχεια σε κατεργασία με υπέρηχους για 10 λεπτά. Το διάλυμα φυγοκεντρώνταν για 15 λεπτά στις 4000 στροφές/μίν και ακολουθούσε παραλαβή της οργανικής φάσης. Η διαδικασία πραγματοποιούνταν εις τριπλούν και οι αναμεμιγμένες οργανικές φάσεις συμπυκνώνονταν με περιστροφικό εξατμιστή κενού. Το τελικό συμπύκνωμα μεταφερόταν σε ογκομετρική φιάλη των 5 mL και αραιωνόταν με μίγμα διαιθυλαιθέρα–πεντανίου μέχρι τη χαραγή.

6.8.2. Λυοφιλίωση δειγμάτων πορτοκαλοχυμού

Σε τρυβλίο τοποθετούνταν 25 mL χυμού και τοποθετούνταν για λυοφιλίωση σε διάστημα μιας μέρας. Η σκόνη που προέκυπτε αναλυόταν με το σύστημα Purge & Trap.

6.8.3. Ανάκτηση αρωματικών ουσιών με συσκευή Purge & Trap

Γενικά η μέθοδος P&T GC-MS για υδατικά δείγματα χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις πτητικών συστατικών που βρίσκονται σε χαμηλή περιεκτικότητα (ppb , ppt) στον υδατικό φορέα και ουσιών κατά βάση με χαμηλό σημείο ζέσεως. Όσον αφορά ουσίες αρωματικές με υψηλά σημεία ζέσεως χρησιμοποιούνται διαφορετικές διατάξεις P&T GC-MS καθώς για να καταστεί δυνατή η απελευθέρωση του αρωματικού συστατικού από τον υδατικό φορέα πρέπει να εφαρμοστεί υψηλή θερμοκρασία, οπότε μοιραία θα περάσει στο σύστημα P&T και μια ποσότητα υδρατμών που κατά περίπτωση αυτοί οι υδρατμοί μπορούν να δράσουν παρεμποδιστικά στη παγίδευση της ουσίας. Για αυτό το λόγο έγινε προσπάθεια εισαγωγής του χυμού σε μορφή σκόνης ώστε να αρθεί αυτός ο περιορισμός. Στη περίπτωση του πορτοκαλοχυμού έχουμε ένα βαρύ πτητικό το λεμονένιο με σημείο ζέσεως το οποίο βάση βιβλιογραφικών δεδομένων βρίσκεται σε υψηλή

συγκέντρωση. Ο μόνος τρόπος για να είναι δυνατή η ανάλυση στο συγκεκριμένο σύστημα P&T GC-MS θα ήταν η χρήση ενός πολύ μικρού όγκου δείγματος χυμού, οπότε η ποσότητα των υδρατμών που θα περάσει στο σύστημα να είναι κατά το δυνατό μικρότερη.

Το σύστημα παρόλα αυτά, έχει μια ασφαλιστική δικλείδα (water management) που μπορεί να δεσμεύει μικρές ποσότητες υδρατμών.

Στον Πίνακα 6.1 απεικονίζονται οι ρυθμίσεις του συστήματος P&T κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

Πίνακας 6.1 Ρυθμίσεις συστήματος P&T.

Purge Flow	40mL/min
Purge Gas	Helium
Sample Temp (°C)	
Sparge Mount	80
Sample	110
Purge Times (min) and Temp (°C)	
Purge Time	20
Trap Temp	30
Water Mgmt Temps (°C)	
Purge	110
Desorb	0
Bake	240
Bake	
Bake Time (min)	10
Trap Temp (°C)	210
Desorb	
Desorb Time (min)	1.5
Trap Temp (°C)	200
Desorb Pre Heat	
Trap Temp (°C)	180

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το εξής: Η θερμοκρασία του δείγματος είναι 110 °C. Κατά την διάρκεια του Purge (20 min) η θερμοκρασία της παγίδας παραμένει στους 30 °C. Ακολουθεί desorb Pre Heat όπου η παγίδα φτάνει τους 180 °C και στην συνέχεια Desorb για 1.5 λεπτό με θερμοκρασία της παγίδας στους 200 °C. Τέλος η παγίδα βρίσκεται στην διαδικασία του Bake για 10 λεπτά σε θερμοκρασία 210 °C. Το φέρον αέριο είναι το Ήλιο (He).

Στο Σχήμα 6.4 απεικονίζεται η συσκευή P&T που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 6.5 Η συσκευή P&T που χρησιμοποιήθηκε.

6.9. Αναλυτικές Μέθοδοι

6.9.1 Μέτρηση χρώματος

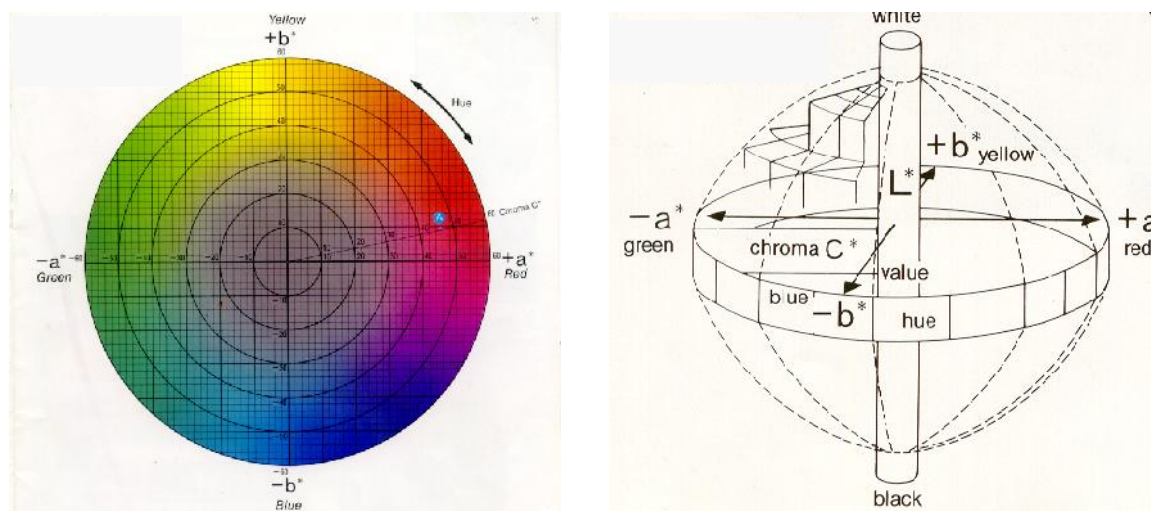
Το χρώμα του πορτοκαλοχυμού μετρήθηκε με χρωματόμετρο Minolta CR-200 (Minolta Co., Chuo-Ku, Osaka, Japan) με επιφάνεια μέτρησης διαμέτρου 8 mm. Πρότυπη άσπρη πλακέτα της Minolta χρησιμοποιήθηκε για την βαθμονόμηση του οργάνου σύμφωνα με τις συνθήκες της CIE (Commission International de L'Eclairage). Για την μέτρηση του χρώματος, 5 mL δείγματος πορτοκαλοχυμού τοποθετήθηκαν σε γυάλινο διαφανές τρυβλίο Petri με καπάκι, διαμέτρου 25 mm και όγκου 5 mL, και στη συνέχεια μετρήθηκε το χρώμα με την εφαρμογή του χρωματομέτρου στην επιφάνεια του τρυβλίου.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων εκφράστηκαν στην κλίμακα CIE (L, a, b). Οι τιμές a και b είναι οι ορθογώνιες συντεταγμένες του χρώματος (συντά ονομάζονται χρωματικότητα) πάνω στο επίπεδο διατομής του χρώματος, κάθετο στον άξονα μαύρου-άσπρου. Αν ένα δείγμα έχει μηδενική τιμή για τα a και b πρέπει να βρίσκεται πάνω στον άξονα μαύρου-άσπρου, να έχει δηλαδή κάποια απόχρωση του γκρι.

Μία θετική τιμή για το a υποδεικνύει κόκκινο χρώμα (redness), ενώ μία αρνητική τιμή πράσινο χρώμα (greenness). Μία θετική τιμή για το b υποδεικνύει κίτρινο χρώμα

(yellowness), ενώ μία αρνητική τιμή μπλε χρώμα (blueness). Το L εκφράζει την φωτεινότητα (λαμπρότητα) του χρώματος (Σχήμα 6.6).

Η παράμετρος $C = \sqrt{a^2 + b^2}$ συμβολίζει το χρώμα, ενώ η παράμετρος $E = \sqrt{a^2 + b^2 + L^2}$ το ολικό χρώμα.



Σχήμα 6.6 Συντεταγμένες L, a και b του χρώματος σε κλίμακα CIE (L, a, b).

6.9.2 Ανάλυση πτητικών αρωματικών με GC-MS

Μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιείται για τις αναλύσεις και ταυτοποιήσεις των αρωματικών του πορτοκαλοχυμού είναι η αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με τη φασματογραφία μάζας (GC-MS). Η αέρια χρωματογραφία περιλαμβάνει τις μεθόδους διαχωρισμού που βασίζονται στη διαφορά προσρόφησης των πτητικών ουσιών που αναλύονται μεταξύ της κινούμενης φάσης του αερίου και της σταθερής φάσης του στερεού ή ενός ημιστερεού υγρού. Καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό των συστατικών των αρωμάτων και των γεύσεων είναι πτητικά οι τεχνικές της αέριας χρωματογραφίας συνιστώνται για το διαχωρισμό τους και την ποσοτικοποίησή τους.

Το GC-MS αποτελείται από σύστημα μεταφοράς αερίου, εισαγωγή/εγχυτήρα δείγματος, στήλη διαχωρισμού, ανιχνευτή και μονάδα εμφάνισης και επεξεργασίας των δεδομένων και των αποτελεσμάτων τους. Ο εγχυτήρας πρέπει να παραδώσει το ατμοποιημένο δείγμα στην αρχή της στήλης διαχωρισμού με αρχικό εύρος ζώνης

όσο το δυνατόν μικρότερο. Συνήθως για την εισαγωγή του δείγματος χρησιμοποιούνται δύο ειδών εγχυτές είτε με τη μορφή σπρέι είτε με την απευθείας εναπόθεση στη στήλη διαχωρισμού (μέσω σύριγγας). Το φέρον αέριο στα πειράματα που ακολούθησαν είναι ένα αδρανές αέριο χωρίς προσροφητική ικανότητα (το ήλιο). Κύρια χαρακτηριστικά του ανιχνευτή είναι η ευαισθησία και η επιλεκτικότητά του. Ο πιο αποτελεσματικός ανιχνευτής είναι ο φασματογράφος μάζας αφού εκτός από τη μεγάλη ευαισθησία που διαθέτει παρέχει και δυνατότητα ταυτοποίησης. Τα πλεονεκτήματα της αέριας χρωματογραφίας είναι ο μικρός χρόνος ανάλυσης, η ακρίβεια των αποτελεσμάτων καθώς και η υψηλή ποιότητα σε ότι αφορά την ποσοτικοποίηση, ενώ μεγάλο μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι δεν μπορεί να παρέχει μία ολοκληρωμένη ανάλυση χωρίς την παρουσία ενός φασματογράφου μάζας. Η αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (GC-MS) διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση των οργανικών συστατικών λόγω της ευαισθησίας, τη υψηλής επιλεκτικότητας και της ευελιξίας που παρουσιάζει.

Στον Πίνακα 6.2 απεικονίζονται οι ρυθμίσεις του συστήματος GC-MS κατά την διάρκεια των πειραμάτων.

Πίνακας 6.2 Ρυθμίσεις συστήματος GC-MS.

Ssl –Front Heater 200 °C	
SSL –Front heater	200 °C
Pressure	7,6522 psi
Total Flow	14 mL/min
Septum Purge Flow	3 mL/min
mode	split
Split Ratio	10:1
Gas Saver	20 mL/min
Ssl - Back	
Pressure	25 psi
Septum Purge Flow	3 mL/min
mode	splitless
Solvent Delay	2,50 min
Start at Mass (amu)	32
End at Mass (amu)	400
Colum Flow	1 mL/min
Colum	Agilent 190915-433: 325°C:30mx250μmχ0,25μm

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το εξής: Αρχικά η θερμοκρασία του φούρνου (oven temperature) είναι 50 °C. Παραμένει στους 50 °C για 3 min και στη συνέχεια φτάνει στους 200 °C με ρυθμό 15 °C/min. Η όλη ανάλυση διαρκεί 13 min.

Ακολουθεί πρόγραμμα διάσπασης ενώσεων (post run program): η θερμοκρασία του φούρνου αυξάνεται στους 240 °C και παραμένει σε αυτή για 5 min. Στο Σχήμα 6.6 απεικονίζεται η συσκευή GC-MS που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 6.6 Η συσκευή GC-MS που χρησιμοποιήθηκε.

Χρησιμοποιήθηκαν 2μL δείγματος χυμού τα οποία με χρήση κατάλληλης αυτόματης πιπέτας τοποθετούνταν με μικρό τεμάχιο αλουμινόχαρτου το οποίο με τη σειρά του προσαρμοζόταν κατάλληλα στο δοχείο δείγματος του P&T ώστε το ρεύμα του φέροντος αερίου (He) να στοχεύει απευθείας πάνω στη μικρή κηλίδα δείγματος χυμού.

Εδώ χρειάζεται να αναφερθεί ότι μέσω πειραμάτων που διεξάχθηκαν, βρέθηκε ότι η συσκευασία αποθήκευσης του χυμού επηρεάζει πολύ τη σύσταση των αρωματικών ενώσεων του χυμού και μάλιστα σε βαθμού υποβάθμισης του μεγαλύτερο από 50%. Έτσι στη βιομηχανία εκτός από την επεξεργασία του χυμού με τις διάφορες μεθόδους (ΥΠ και θερμική παστερίωση) θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η συσκευασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 – ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1 Περιγραφή της ανάπτυξης μεθόδου Purge & Trap GC-MS.

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε φρέσκος χυμός πορτοκαλιού Navel, ελληνικής προέλευσης. Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των πτητικών ουσιών που συνεισφέρουν στη χαρακτηριστική οσμή, γεύση και συνολικό flavor χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρία μάζας (GC-MS).

Για τη μελέτη της σύστασης των αρωματικών ενώσεων χυμού πορτοκαλιού, διερευνήθηκε αρχικά η ανάπτυξη της κατάλληλης μεθόδου για το συγκεκριμένο προϊόν. Μελετήθηκαν διαφορετικές μέθοδοι προετοιμασίας του δείγματος για την εισαγωγή στο σύστημα GC-MS και αξιολογήθηκαν ως προς την αναπαραγωγισιμότητα και επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά διαθέσιμα δεδομένα για την καταγραφή της σύστασης των αρωματικών ενώσεων χυμού πορτοκαλιού απαιτείται εκχύλιση της οργανικής φάσης η οποία στη συνέχεια χρησιμοποιείται για ανάλυση GC-MS. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι αρκετά χρονοβόρα και οικονομικά ασύμφορη. Για αυτό το λόγο οι προσπάθειες επικεντρώθηκαν στην ανάπτυξη μιας εναλλακτικής μεθόδου αποτίμησης του αρωματικού προφίλ με χρήση του συστήματος GC-MS σε συνδυασμό με τη μέθοδο Purge & Trap. Οι προσπάθειες οδήγησαν στην ανάπτυξη μιας μεθόδου στην οποία ο χυμός πορτοκαλιού εισάγεται στο σύστημα Purge & Trap χωρίς να απαιτείται προεπεξεργασία του δείγματος. Επιπλέον, για αυτήν τη μέθοδο απαιτείται μια πολύ μικρή ποσότητα δείγματος, μόλις 2 μL.

7.1.1 1^η Μέθοδος - Εκχύλιση με διαλύτες και ανάλυση με GC-MS.

Μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιείται για τις αναλύσεις και ταυτοποιήσεις των αρωματικών του πορτοκαλοχυμού είναι η αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με τη φασματομετρία μάζας (GC-MS), μετά από παραλαβή της οργανικής ουσίας μέσω εκχύλισης με διαλύτες, μέθοδος η οποία έχει αναφερθεί

στην Παράγραφο 6.8.1. Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται οι 19 αρωματικές ενώσεις που βρέθηκαν μετά την ανάλυση του φρέσκου χυμού Navel με το σύστημα GC-MS, οι χρόνοι έκλουσής τους (Retention time, RT), το ιόν ποσοτικοποίησης τους (Target, Trg) και τα ιόντα ταυτοποίησης τους (Q1, Q2, Q3).

Πίνακας 7.1 Οι πτητικές αρωματικές ουσίες, οι χρόνοι έκλουσής τους (RT), το ιόν ποσοτικοποίησης τους (Trg) και τα ιόντα ταυτοποίησης τους (Q1,Q2,Q3) φρέσκου χυμού πορτοκαλιού Navel.

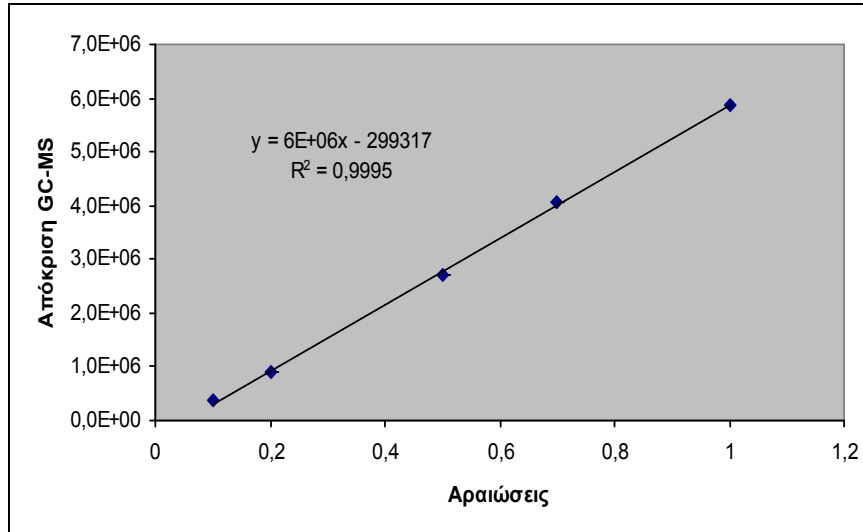
Αρωματικές Ενώσεις	RT (min)	Trg	Q1	Q2	Q3
Εξανάλη	3.885	56.00	82.00	72.10	67.00
Επτανάλη	5.481	70.00	95.90	81.00	55.00
Α-πινένιο	5.910	93.10	77.00	121.10	136.10
Σαμπινένιο	6.483	136.10	93.10	76.90	41.00
Β-Μυρκένιο	6.690	93.00	69.10	41.00	121.00
Οκτανάλη	6.898	84.10	109.90	100.00	69.00
1-Φελανδρένη	6.900	136.10	93.10	91.10	77.00
Δ-3 Καρένιο	7.005	93.10	77.00	121.00	136.00
Δ-λεμονένιο	7.220	68.10	93.10	121.10	136.10
2-Β-πινένιο	7.440	93.00	69.10	121.10	136.10
Γ-τερπινένιο	7.600	93.00	77.00	136.00	121.10
Α-τερπινένιο	7.960	121.10	93.00	136.10	77.00
Λιναλοόλη	8.080	71.00	93.00	41.10	121.10
α-τερπινολένη	8.097	93.10	71.10	41.10	121.10
Εννεανάλη	8.137	51.10	98.10	81.00	70.10
4-Τερπινεόλη	8.990	71.00	111.00	136.10	154.10
Α-τερπινεόλη	9.130	136.10	121.10	93.10	59.10
Δεκανάλη	9.226	112.10	57.00	41.00	95.10
Βαλεντσένιο	12.011	161.10	204.20	189.10	107.10

Από τις 19 αρωματικές ενώσεις που βρέθηκαν στο φρέσκο χυμό Navel, αυτή που βρίσκεται στην μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι το λεμονένιο.

Μετά από βιβλιογραφική ανασκόπηση, το λεμονένιο αναγνωρίστηκε ως ένα από τα πιο σημαντικά τερπένια τα οποία συνεισφέρουν στο αρωματικό προφίλ των προϊόντων εσπεριδοειδών και συγκεκριμένα του χυμού πορτοκαλιού (Rodopulo, 1988; Shaw, 1979; Shaw & Moshonas, 1997; Pino, 1982; Pilar, Cacho and, Russell, 2008; Ahmed, Dennison, Shaw, 1978; Dreher, Rouseff, Naim, 2003; Jian pan et al., 2009).

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του λεμονενίου με το σύστημα GC-MS σε χυμό πορτοκαλιού Navel βρέθηκε ότι είναι επαναλήψιμος και συσχετίσιμος με την ποιοτική υποβάθμιση της σύστασης των αρωματικών ενώσεων, δειγμάτων τα οποία έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία, η οποία χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία χυμοποίησης για την παραγωγή προϊόντων με μεγάλη διάρκεια ζωής.

Στο Διάγραμμα 7.1 συσχετίζονται τα αποτελέσματα των αποκρίσεων του GC-MS με τις διάφορες αραιώσεις στην συγκέντρωση του αρχικού φρέσκου χυμού μετά από εκχύλιση με διαλύτες, ως προς το λεμονένιο.



Διάγραμμα 7.1 Συσχέτιση της απόκρισης GC-MS με τις διαφορετικές αραιώσεις του αρχικού φρέσκου χυμού, ως προς το λεμονένιο μετά την διαδικασία της εκχύλισης.

Όπως παρατηρείται υπάρχει γραμμικότητα των αποκρίσεων GC-MS με τις διαφορετικές αραιώσεις του αρχικού φρέσκου χυμού, ως προς το λεμονένιο για τις διάφορες συγκεντρώσεις του χυμού, και μάλιστα με πολύ καλό συντελεστή

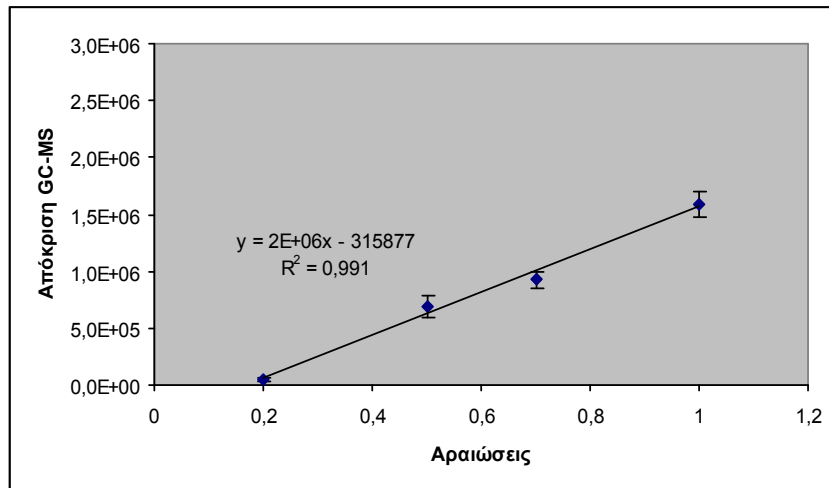
συσχέτισης, $R^2 = 0.9995$. Αν και η μέθοδος της εκχύλισης είναι αποτελεσματική ως προς την ποσοτικοποίηση του λεμονενίου είναι ταυτόχρονα χρονοβόρα και απαιτεί μεγάλη ποσότητα τόσο αντιδραστηρίων, όσο και διαλυτών, καθώς και χυμού. Για αυτό το λόγο έγινε προσπάθεια ανάπτυξης εναλλακτικής μεθόδου παραλαβής των αρωματικών ουσιών από το χυμό η οποία παρουσιάζεται στη συνέχεια.

7.1.2 2^η Μέθοδος - Ανάλυση ξηρής σκόνης χυμού με Purge & Trap GC-MS.

Γενικά η μέθοδος P&T GC-MS για υδατικά δείγματα, όπως έχει αναφερθεί, χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις πτητικών συστατικών που βρίσκονται σε χαμηλή περιεκτικότητα (της τάξης των ppb και ppt) στον υδατικό φορέα και ουσιών κατά βάση με χαμηλό σημείο ζέσεως. Όσον αφορά ουσίες αρωματικές με υψηλά σημεία ζέσεως χρησιμοποιούνται διαφορετικές διατάξεις P&T GC-MS καθώς για να καταστεί δυνατή η απελευθέρωση του αρωματικού συστατικού από τον υδατικό φορέα πρέπει να εφαρμοστεί υψηλή θερμοκρασία, οπότε μοιραία θα περάσει στο σύστημα P&T και μια ποσότητα υδρατμών που κατά περίπτωση αυτοί οι υδρατμοί μπορούν να δράσουν παρεμποδιστικά στη παγίδευση της ουσίας. Γι αυτό το λόγο έγινε προσπάθεια εισαγωγής του χυμού μας σε μορφή σκόνης (στερεό υλικό) ώστε να αρθεί αυτός ο περιορισμός.

Τα αποτελέσματα παρόλα αυτά δεν ήταν ικανοποιητικά. Δεν υπήρχε γραμμικότητα των αποκρίσεων P&T GC-MS με τις διαφορετικές αραιώσεις του αρχικού φρέσκου χυμού, ως προς το λεμονένιο, φαινόμενο το οποίο οφείλεται εν μέρει στην μικροδομή του στερεού υλικού το οποίο δρα παρεμποδιστικά στην αποδέσμευση του λεμονενίου. Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια με μια νέα σειρά πειραμάτων να βρεθούν οι παρεμποδιστικοί αυτοί παράγοντες.

Έτσι, 25 mL χυμού τοποθετήθηκαν για λυοφιλίωση σε διάστημα μιας μέρας και στην συνέχεια αναγεννήθηκαν, εκχυλίστηκαν με την μέθοδο με τους οργανικούς διαλύτες (Παράγραφος 6.8.1) και αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία GC-MS. Στο Διάγραμμα 7.2 συσχετίζονται τα αποτελέσματα των αποκρίσεων του GC-MS με τις διάφορες αραιώσεις στην συγκέντρωση του αρχικού φρέσκου χυμού μετά από λυοφιλίωση του, αναγέννηση του και εκχύλιση με διαλύτες, ως προς το λεμονένιο.



Διάγραμμα 7.2 Συσχέτιση της απόκρισης GC-MS με τις διαφορετικές αραιώσεις του αρχικού φρέσκου χυμού, ως προς το λεμονένιο μετά την διαδικασία της αναγέννησης χυμού μετά από λυοφιλίωση.

Όπως παρατηρείται από το Διάγραμμα 7.2 υπάρχει γραμμικότητα των αποκρίσεων GC-MS με τις διαφορετικές αραιώσεις του αρχικού φρέσκου χυμού, ως προς το λεμονένιο και μάλιστα με πολύ καλό συντελεστή συσχέτισης, $R^2 = 0,991$, όμως υπάρχει μεγάλη απώλεια λεμονενίου σε σύγκριση με το Διάγραμμα εκχυλίσεων 7.1, φαινόμενο το οποίο οφείλεται κυρίως στη δημιουργία κενού κατά την διεργασία της λυοφιλίωσης και εν μέρει στην μικροδομή του στερεού υλικού το οποίο δρα παρεμποδιστικά στην αποδέσμευση του λεμονενίου. Εξαιτίας αυτών των επιβαρυντικών παραγόντων απορρίψαμε την προσέγγιση της ξηρής σκόνης χυμού.

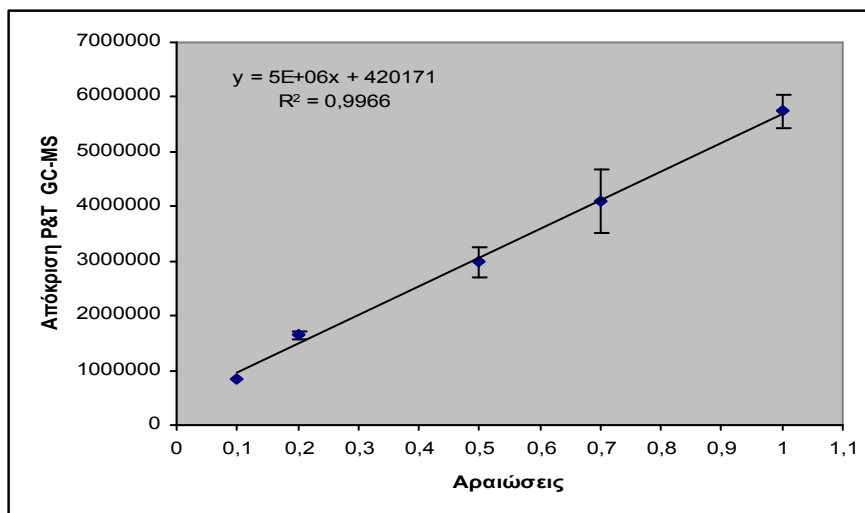
7.1.3 3^η Μέθοδος - Απευθείας ανάλυση χυμού στο Purge & Trap.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η μέθοδος P&T GC-MS για υδατικά δείγματα χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις πτητικών συστατικών που βρίσκονται σε χαμηλή περιεκτικότητα (ppb, ppt) στον υδατικό φορέα και ουσιών κατά βάση με χαμηλό σημείο ζέσεως. Για να καταστεί δυνατή η απελευθέρωση του αρωματικού συστατικού από τον υδατικό φορέα πρέπει να εφαρμοστεί υψηλή θερμοκρασία, οπότε μοιραία θα περάσει στο σύστημα P&T και μια ποσότητα υδρατμών που κατά περίπτωση αυτοί οι υδρατμοί μπορούν να δράσουν παρεμποδιστικά στη παγίδευση

της ουσίας. Γι αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται και κρουπαγίδες ώστε να αρθεί αυτός ο περιορισμός.

Στη περίπτωση του πορτοκαλοχυμού έχουμε ένα βαρύ πτητικό, το λεμονένιο, με σημείο ζέσεως το οποίο βάση βιβλιογραφικών δεδομένων βρίσκεται σε υψηλή συγκέντρωση. Ο μόνος τρόπος για να είναι δυνατή η ανάλυση στο συγκεκριμένο σύστημα P&T GC-MS θα ήταν η χρήση ενός πολύ μικρού όγκου δείγματος χυμού, οπότε η ποσότητα των υδρατμών που θα περάσει στο σύστημα να είναι κατά το δυνατό μικρότερη. Το σύστημα παρόλα αυτά, έχει μια ασφαλιστική δικλείδα (water management) που μπορεί να δεσμεύει μικρές ποσότητες υδρατμών. Γι αυτό το λόγο καταλήξαμε στην χρήση ενός πολύ μικρού όγκου δείγματος, 2 μL, ο οποίος μαζί με τα προκαταρκτικά πειράματα της εκχύλισης περιέχει ικανή ποσότητα λεμονενίου για ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση.

Στο Διάγραμμα 7.3 συσχετίζονται τα αποτελέσματα των αποκρίσεων του GC-MS με τις διάφορες αραιώσεις στην συγκέντρωση του αρχικού φρέσκου χυμού μετά την διαδικασία απευθείας ανάλυσης του χυμού, ως προς το λεμονένιο.



Διάγραμμα 7.3 Συσχέτιση της απόκρισης P&T GC-MS με τις διαφορετικές αραιώσεις του αρχικού φρέσκου χυμού, ως προς το λεμονένιο μετά την διαδικασία της απευθείας ανάλυσης χυμού πορτοκαλιού.

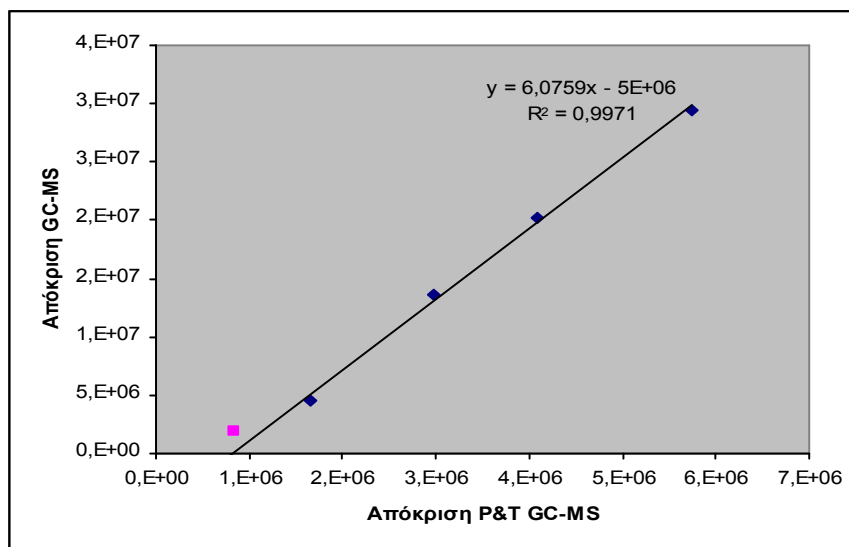
Όπως απεικονίζεται στο Διάγραμμα 7.3 η απευθείας ανάλυση του χυμού με την μέθοδο P&T δίνει γραμμικά αποτελέσματα των αποκρίσεων P&T GC-MS με τις διαφορετικές αραιώσεις του αρχικού φρέσκου χυμού, ως προς το λεμονένιο για τις

διάφορες συγκεντρώσεις του χυμού και με πολύ καλή επαναληψιμότητα, $R^2 = 0.9966$.

Παρακάτω γίνεται συσχέτιση της απευθείας ανάλυσης του χυμού με το σύστημα P&T GC-MS (Διάγραμμα 7.3) με την εκχύλιση του χυμού με το σύστημα GC-MS (Διάγραμμα 7.1).

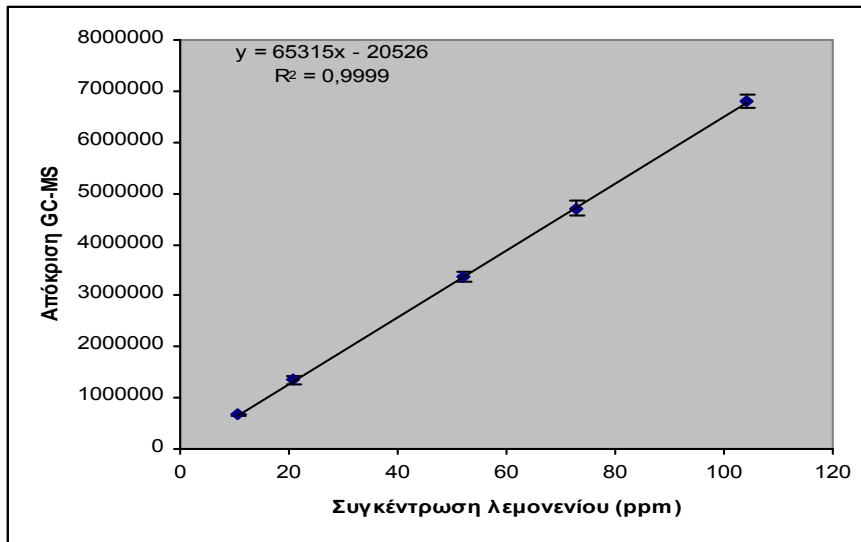
7.1.4 Συμπεράσματα-Προτεινόμενη μέθοδος ανάλυσης GC-MS για την ποσοτικοποίηση λεμονενίου σε πορτοκαλοχυμό Navel

Συσχετίστηκαν λοιπόν, τα αποτελέσματα απόκρισης GC-MS μετά την διαδικασία της εκχύλισης, με την απόκριση P&T GC-MS μετά την διαδικασία απευθείας ανάλυσης χυμού ως προς το λεμονένιο για την μέθοδο η οποία θα ακολουθηθεί. Όπως απεικονίζεται και στο Διάγραμμα 7.4 η αναλογία αποκρίσεων P&T GC-MS μετά την διαδικασία απευθείας ανάλυσης χυμού δίνει συστηματικά σε διάφορες αραιώσεις στην συγκέντρωση του αρχικού φρέσκου χυμού το 1:6 των αποκρίσεων GC-MS μετά την διαδικασία της εκχύλισης ως προς το λεμονένιο.



Διάγραμμα 7.4 Συσχέτιση της απόκρισης GC-MS μετά την διαδικασία της εκχύλισης με την απόκριση P&T GC-MS μετά την διαδικασία απευθείας ανάλυσης χυμού ως προς το λεμονένιο.

Στο Διάγραμμα 7.4 παρατηρούνται επίσης και τα όρια της ανάλυσης μας. Εφόσον οριοθετήθηκε η μέθοδος, έγινε μια προσπάθεια μετατροπής της απόκρισης του εμβαδού του λεμονενίου από το GC-MS σε ppm μέσω καμπύλης αναφοράς. Αναλύθηκε γνωστή συγκέντρωση λεμονενίου και η απόκριση της συσχετίστηκε με την συγκέντρωση βάση του Διαγράμματος 7.5.



Διάγραμμα 7.5 Καμπύλη αναφοράς λεμονενίου.

Μέσω της καμπύλης αναφοράς και γνωρίζοντας ότι παραλαμβάνεται συστηματικά το 1:6 από την εκχύλιση υπολογίζεται ο τύπος της μετατροπής της απόκρισης από την αέρια χρωματογραφία σε ppm (Εξίσωση 7.1).

$$[L] = \frac{6,0759 \cdot A - 5028635}{65315} \quad (\text{Εξίσωση 7.1})$$

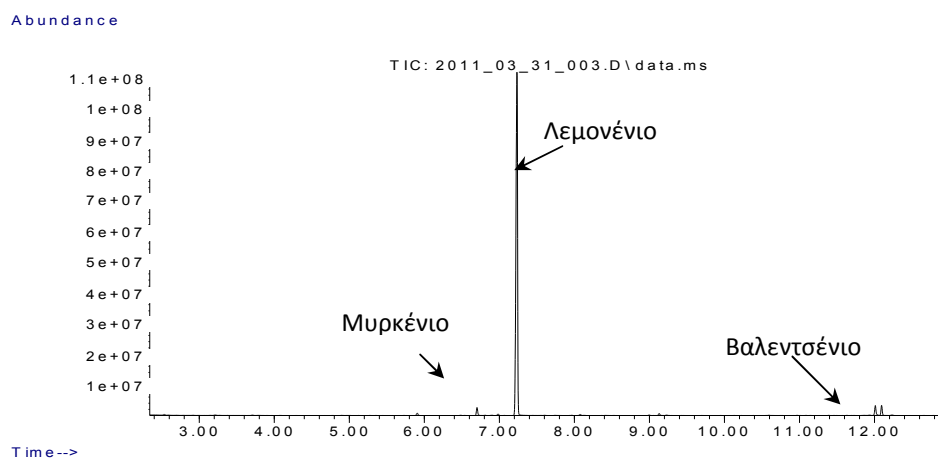
Όπου, [L] η συγκέντρωση λεμονενίου (ppm) και A η απόκριση της ανάλυσης του P&T GC-MS.

7.2. Καταγραφή της σύστασης των αρωματικών ενώσεων εμπορικά διαθέσιμου ελληνικής προέλευσης χυμού πορτοκαλιού

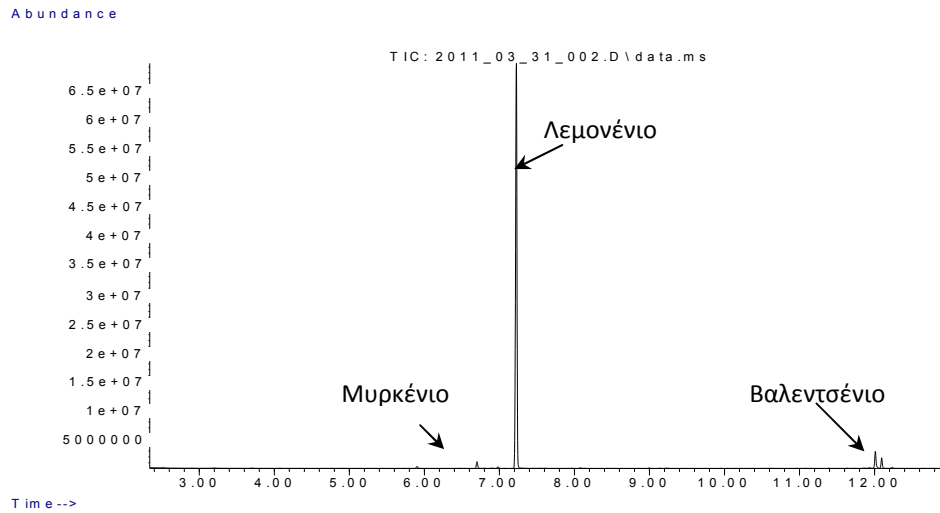
Το 15–20 % των πορτοκαλιών ποικιλίας Navel που καλλιεργούνται δεν χρησιμοποιούνται άμεσα, καθώς με την εκχύμωση παράγεται πικρός χυμός ο

οποίος μειώνει την ποιοτική και εμπορική αξία του πορτοκαλοχυμού. Η πικρή γεύση που αποκτά ο ελληνικός πορτοκαλοχυμός μετά τα βασικά στάδια επεξεργασίας του οφείλεται στην λιμονίνη η οποία παράγεται από το λιμονικό οξύ (μονολακτόνη της λιμονίνης), το οποίο εντοπίζεται κυρίως στους σπόρους και στις μεμβράνες των περισσότερων εσπεριδοειδών. Το πρόβλημα της πίκρανσης μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη διεργασία της αποπίκρανσης κατά τη βιομηχανική παραγωγή χυμών. Στις Ελληνικές βιομηχανίες χρησιμοποιούνται ρητίνες προσρόφησης των λιμονοειδών. Ο χυμός οδηγείται μέσα από τις ρητίνες για την αφαίρεση της λιμονίνης. Το στάδιο της αποπίκρανσης έχει το πλεονέκτημα παραγωγής μη πικρού χυμού όμως εξαιτίας της ταυτόχρονης παστερίωσης και προσρόφησης μέσω των ρητινών, ορισμένα επιθυμητά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά όπως το άρωμα του πορτοκαλοχυμού υποβαθμίζονται (Polydera, 2005).

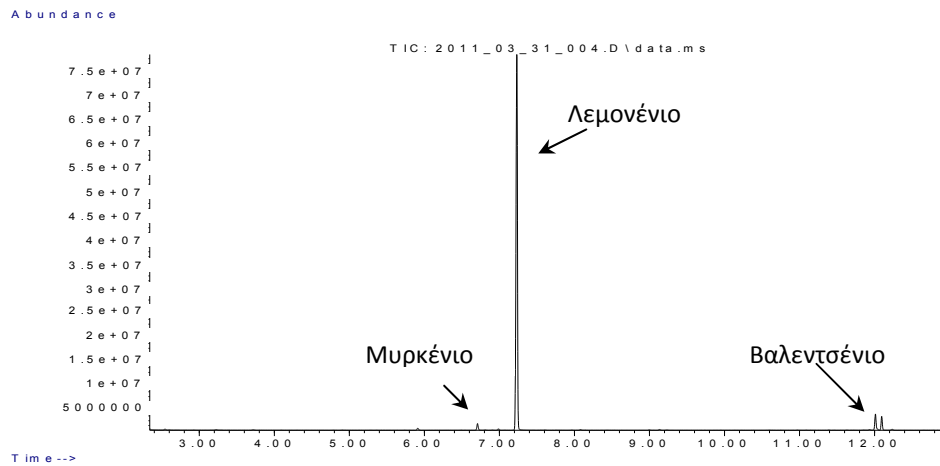
Τα Σχήματα 7.1, 7.2 και 7.3 που ακολουθούν, αποτελούν τα χρωματογράφημα της σύστασης των αρωματικών ενώσεων φρέσκου χυμού Navel, χυμού πριν και μετά την αποπίκρανση του.



Σχήμα 7.1 Χρωματογράφημα φρέσκου χυμού Navel.



Σχήμα 7.2 Χρωματογράφημα χυμού Navel πριν την αποπύκνωση.



Σχήμα 7.3 Χρωματογράφημα χυμού Navel μετά την αποπύκνωση.

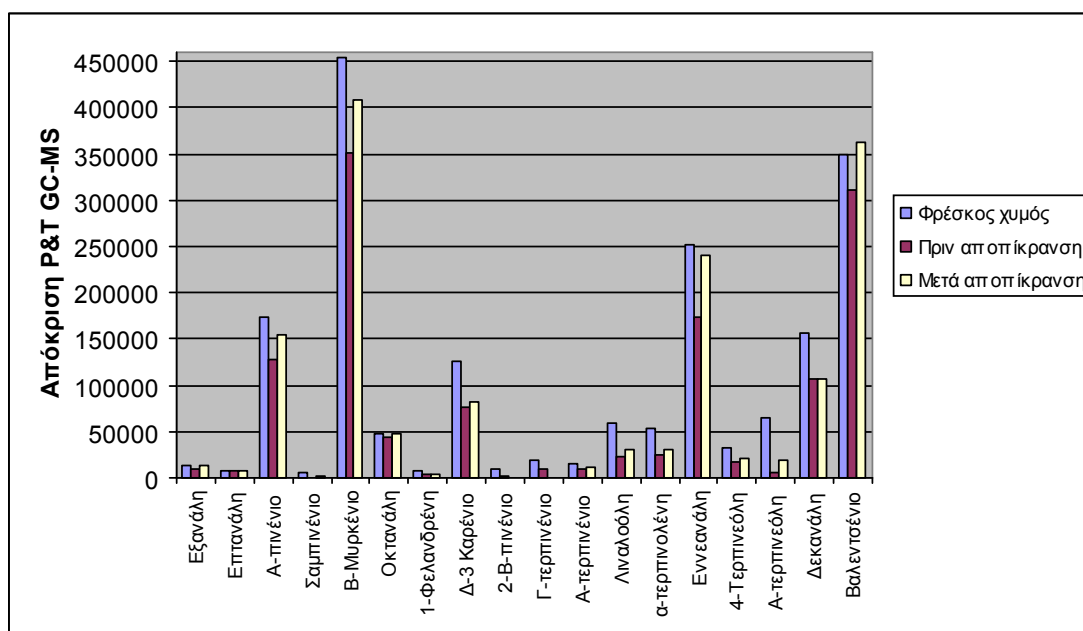
Από τα χρωματογραφήματα παρατηρείται η μεγάλη συγκέντρωση του χυμού σε λεμονένιο το οποίο αναγνωρίστηκε ως ένα από τα πιο σημαντικά τερπένια τα οποία συνεισφέρουν στο αρωματικό προφίλ του χυμού πορτοκαλιού Navel (Rodopulo, 1988; Shaw, 1979; Shaw & Moshonas, 1997; Pino, 1982; Pilar, Cacho and, Russell, 2008; Ahmed, Dennison, Shaw, 1978).

Ακολουθεί ο Πίνακας 7.2 στον οποίο δίνεται η συγκέντρωση του λεμονενίου στο φρέσκο χυμό, πριν και μετά την αποπύκνωσή του.

Πίνακας 7.2 Συγκέντρωση λεμονονίου στο φρέσκο χυμό, σε χυμό πριν και μετά το στάδιο της αποπύκνωσης.

Χυμός Navel	Συγκέντρωση λεμονονίου στο χυμό (ppm)
Φρέσκος Χυμός	380
Πριν την αποπύκνωση	190
Μετά αποπύκνωση	358

Στο Διάγραμμα 7.6 απεικονίζονται και οι αποκρίσεις των υπολοίπων αρωματικών ενώσεων στο φρέσκο χυμό, πριν και μετά την αποπύκνωσή του.



Διάγραμμα 7.6 Αποκρίσεις των αρωματικών ενώσεων που απαντώνται στο φρέσκο χυμό Navel και σε χυμό πριν και μετά το στάδιο της αποπύκνωσης.

Όπως παρατηρούμε από τον Πίνακα 7.2 αλλά και από το Διάγραμμα 7.6 πριν την αποπύκνωση του χυμού υπάρχει υποβάθμιση των αρωματικών ενώσεων φαινόμενο που οφείλεται στην παστερίωση που έχει υποστεί ο χυμός. Μετά την αποπύκνωσή του παρατηρείται αύξηση των αρωματικών ενώσεων λόγω της ανασύστασης του χυμού με προσθήκη της πούλπας. Αυτή η αύξηση είναι σημαντική αλλά όχι ικανή να επανέλθουν οι αρωματικές ενώσεις στα αρχικά επίπεδα του φρέσκου χυμού.

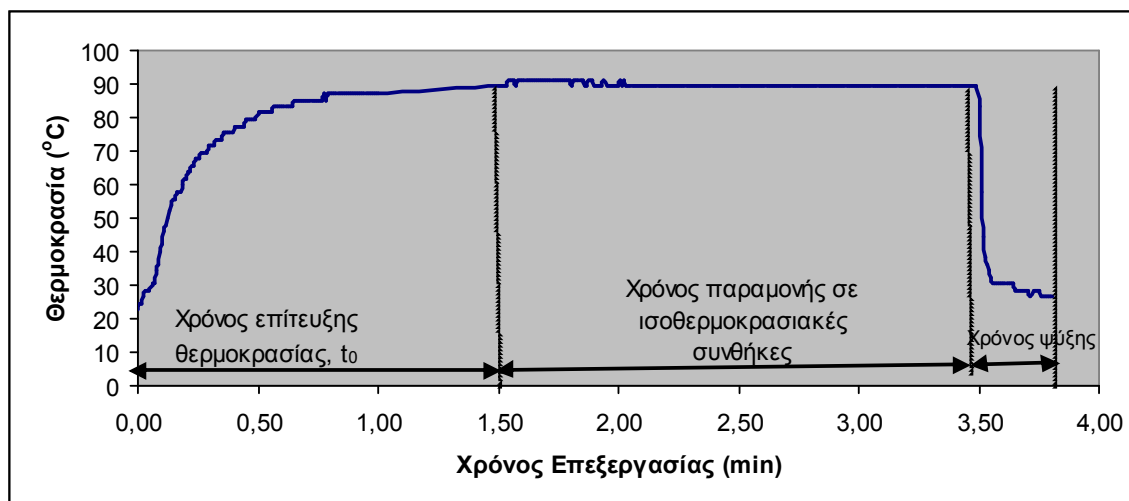
7.3. Επίδραση της θερμικής παστερίωσης στη σύσταση των αρωματικών ενώσεων του χυμού από πορτοκάλι

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε σαν δεύτερο βήμα η σύγκριση των αρωματικών πορτοκαλοχυμού θερμικά επεξεργασμένου και επεξεργασμένου με ΥΠ. Δείγματα φρέσκου χυμού επεξεργάστηκαν θερμικά σε θερμοκρασίες από 80 έως 92 °C και με εφαρμογή ΥΠ σε πιέσεις από 100 έως 700 MPa, τόσο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όσο και σε συνδυασμό με ήπια θέρμανση (40 °C).

Στόχος ήταν η διερεύνηση του αν η ψυχρή παστερίωση ΥΠ οδηγεί σε προϊόντα με καλύτερα αρωματικά και να επιβεβαιωθούν προηγούμενες μελέτες οι οποίες αναγνωρίζουν ότι η εφαρμογή ΥΠ στα προϊόντα πορτοκαλιού οδηγούν στην παραγωγή χυμού με ανώτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Baxter et al., 2005; Jian Pan et al., 2009).

Για λόγους σύγκρισης με τις διεργασίες υπερυψηλής πίεσης πραγματοποιήθηκε και θερμική παστερίωση του χυμού μάλιστα σε τρεις θερμοκρασίες 80, 85 και 92 °C όπου ο χυμός παρέμεινε για διαφορετικούς χρόνους από 30 sec έως 10 min. Εδώ θα πρέπει να αναφερθεί ότι η θερμική παστερίωση στη βιομηχανία πραγματοποιείται στους 92 °C και για χρόνο παραμονής από 30 έως 90 sec.

Δείγματα φυσικού χυμού πορτοκαλιού όγκου 5 mL τοποθετήθηκαν σε γυάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες, οι οποίοι βυθίστηκαν σε υδατόλουτρο που είχε ρυθμιστεί στην κατάλληλη θερμοκρασία. Μετά από προκαταρκτικά πειράματα διαπιστώθηκε ότι απαιτείται χρόνος 90 sec εντός του υδατόλουτρου έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία σε όλον τον όγκο του δείγματος. Το διάγραμμα αύξησης της θερμοκρασίας στο δείγμα χυμού απεικονίζεται στο Διάγραμμα 7.7.



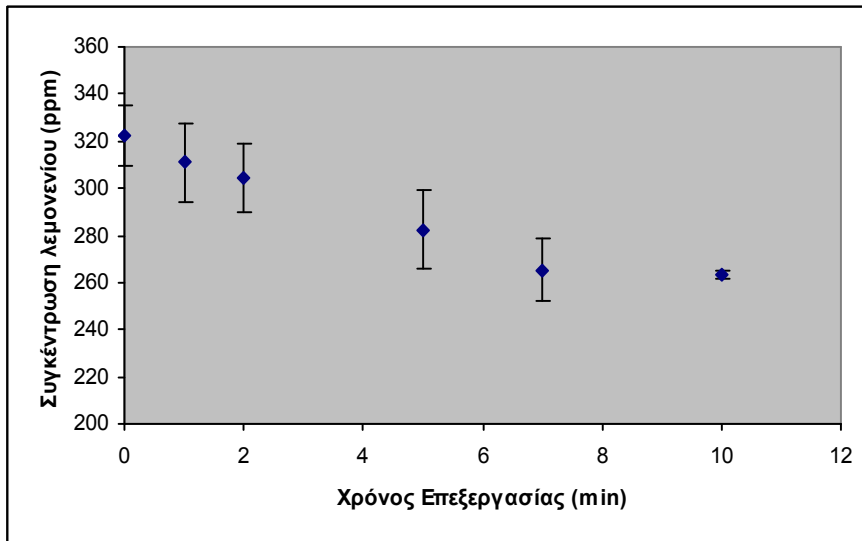
Διάγραμμα 7.7 Καταγραφή της θερμοκρασίας σε γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα για την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας σε όλον τον όγκο του δείγματος.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί ως χρόνος μηδέν της εκάστοτε θερμικής παστερίωσης ο χρόνος των 90 sec, $t_0=90$ sec. Προσδιορίστηκε το εναπομένον λεμονένιο για το χρόνο μηδέν σε κάθε μια από τις τρεις επιλεγμένες θερμοκρασίες παστερίωσης. Διαπιστώθηκε ότι ο απαιτούμενος χρόνος επίτευξης ισοθερμοκρασιακών συνθηκών (90 sec) ήταν ικανός να οδηγήσει σε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης λεμονονίου και στις τρεις θερμοκρασίες παστερίωσης. Στον Πίνακα 7.3 δίνονται αναλυτικά οι τιμές του % εναπομένουτος λεμονονίου στο χρόνο μηδέν, t_0 .

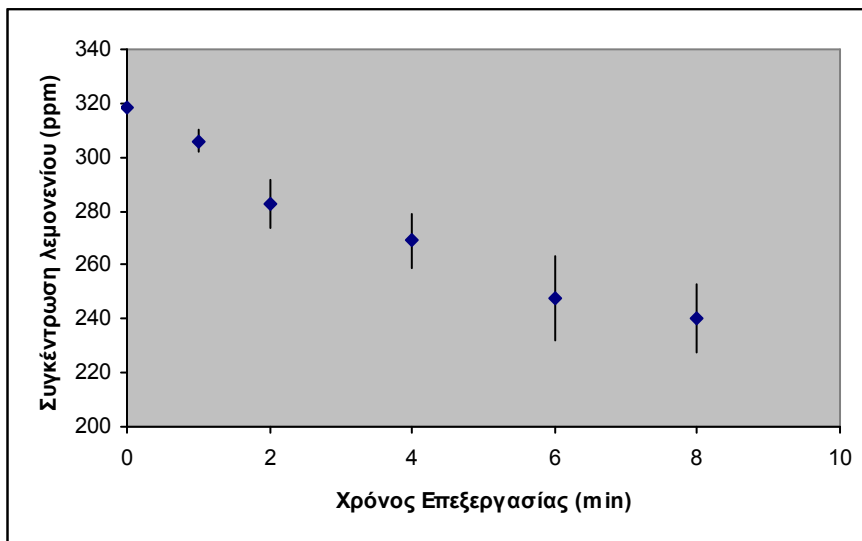
Πίνακας 7.3 Οι τιμές του % εναπομένουτος λεμονονίου στις τρεις θερμοκρασίες παστερίωσης για τον χρόνο t_0 .

Θερμοκρασία (°C)	% Εναπομένον λεμονένιο
80	96,98
85	92,65
92	92,49

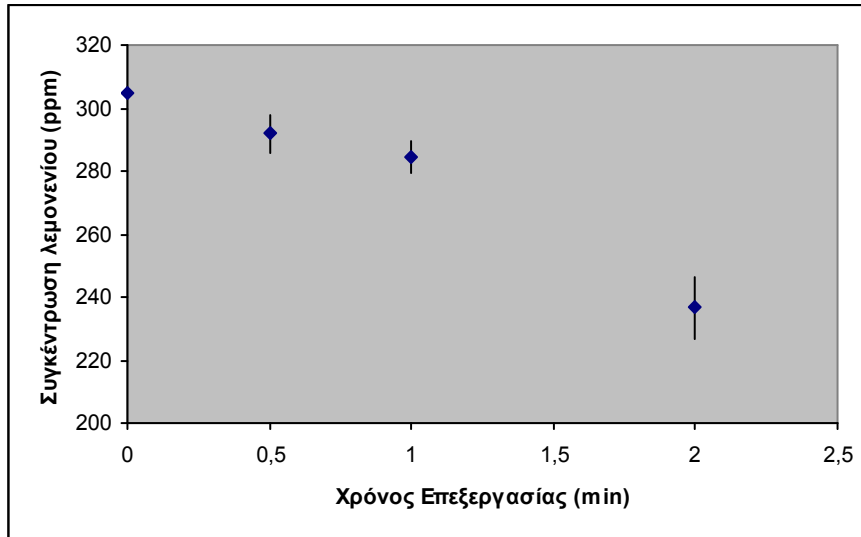
Τα δείγματα του χυμού παρέμειναν στις τρεις θερμοκρασίες παστερίωσης για προκαθορισμένους χρόνους και στη συνέχεια προσδιορίστηκε η συγκέντρωση λεμονονίου. Στα Διαγράμματα 7.8, 7.9 και 7.10 απεικονίζεται η επίδραση του χρόνου παστερίωσης στη συγκέντρωση του λεμονονίου στους 80, 85 και 92 °C, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7.8 Επίδραση του χρόνου παστερίωσης στη συγκέντρωση του λεμονενίου στους 80 °C.



Διάγραμμα 7.9 Επίδραση του χρόνου παστερίωσης στη συγκέντρωση του λεμονενίου στους 85 °C.



Διάγραμμα 7.10 Επίδραση του χρόνου παστερίωσης στη συγκέντρωση του λεμονιού στους 92 °C.

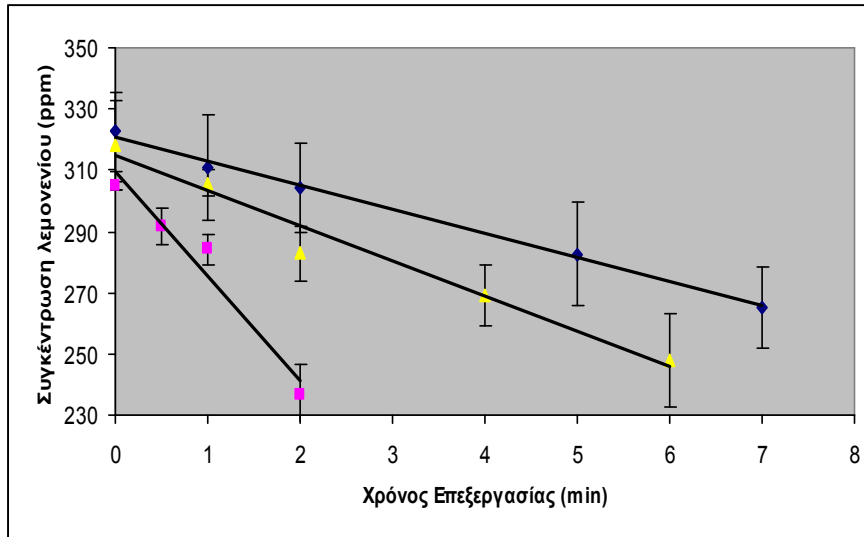
Παρατηρείται από τα διαγράμματα μια γραμμική εξάρτηση της υποβάθμισης του λεμονιού με τον χρόνο της επεξεργασίας σε κάθε θερμοκρασία.

Παρακάτω απεικονίζεται το συγκριτικό διάγραμμα της μείωσης λεμονιού στις τρεις θερμοκρασίες παστερίωσης (Διάγραμμα 7.11). Η μείωση του λεμονιού φαίνεται ότι ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης και για αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκε η Εξίσωση 7.2.

$$[L]_t = [L]_{t_0} - k_T \cdot t \quad (\text{Εξίσωση 7.2})$$

Όπου: $[L]_t$ η συγκέντρωση λεμονιού (ppm) μετά από χρόνο t ; $[L]_{t_0}$ η συγκέντρωση λεμονιού (ppm) στο χρόνο t_0 ; k_T ο ρυθμός μείωσης του λεμονιού (ppm/min) σε σταθερή θερμοκρασία T (°C) και t ο χρόνος παραμονής (min) στη θερμοκρασία T .

Η προσαρμογή της εξίσωσης μηδενικής τάξης στα πειραματικά δεδομένα ήταν ικανοποιητική για όλες τις θερμοκρασίες με το δείκτη συντελεστή συσχέτισης να παίρνει τιμές μεγαλύτερες από 0.9549.



Διάγραμμα 7.11 Επίδραση του χρόνου θερμικής επεξεργασίας στην συγκέντρωση του λεμονενίου στους (◆)80 °C,(▲) 85 °Cκαι (■)92 °C.

Στον Πίνακα 7.4 δίνονται οι τιμές του ρυθμού μείωσης του λεμονενίου στις τρεις θερμοκρασίες.

Πίνακας 7.4 Οι τιμές του ρυθμού μείωσης του λεμονενίου, k (ppm/min), σε θερμοκρασία 80, 85 και 92 °C.

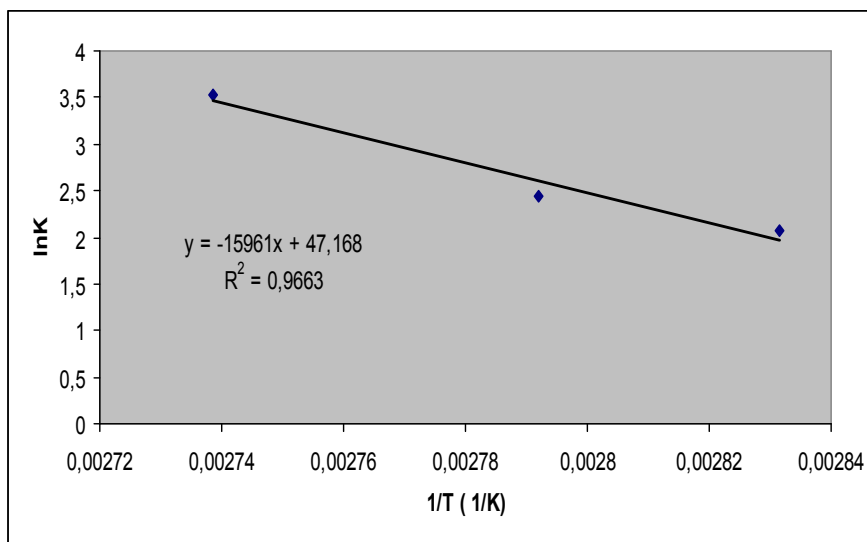
T (°C)	k (ppm/min)	R ²
80	-7,8929	0,9957
85	-11,526	0,9685
92	-34,024	0,9549

Παρατηρείται ότι σε μεγαλύτερη θερμοκρασία παρατηρήθηκε και η μεγαλύτερη τιμή k . Η εξάρτηση του ρυθμού k από τη θερμοκρασία μπορεί να περιγραφεί από την Εξίσωση Arrhenius (Εξίσωση 7.3).

$$k = k_A * \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad \text{ή} \quad \ln k = \ln k_A - \frac{E_A}{RT} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Εξίσωση 7.3})$$

Όπου, k : η σταθερά του ρυθμού της αντίδρασης σε ppm/min , k_A : συντελεστής Arrhenious ή σταθερά Arrhenious, E_A : ενέργεια ενεργοποίησης σε J/mol, R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8,314 J/mol.K), T : απόλυτη θερμοκρασία σε Κ.

Από την Εξίσωση 7.3, γνωρίζοντας τις τιμές των k σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες, με απεικόνιση του $\ln k$ ως προς το $\frac{1}{T}$ θα πάρουμε ευθεία με κλίση $-\frac{E_A}{R}$.

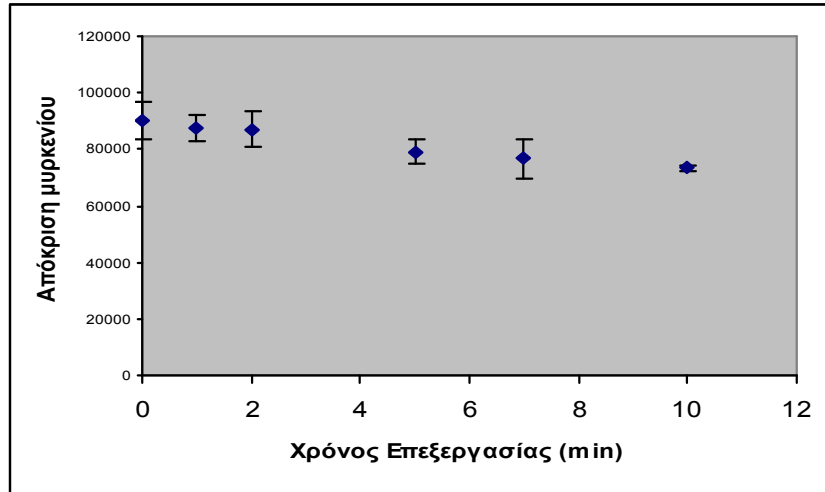


Διάγραμμα 7.12 Διάγραμμα Arrhenius για την αποικοδόμηση του λεμονιού με εφαρμογή θερμοκρασίας από 80 °C έως 92 °C.

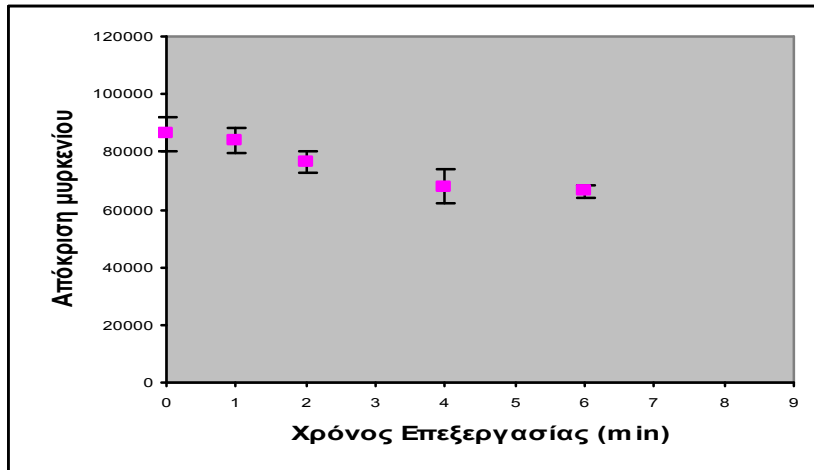
Προκύπτει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης, E_A , είναι ίση με 132,9 kJ/mol. Από την τιμή της ενέργεια ενεργοποίησης παρατηρούμε ότι παράγοντας της θερμοκρασίας επιδρά σημαντικά στον ρυθμό υποβάθμισης του λεμονιού.

Σύμφωνα με τους Proctor και Kenyon (1994), μετά το λεμονένιο το οποίο είναι η βασική ένωση συνεισφοράς στο άρωμα και flavor στο χυμό από πορτοκάλι, το μυρκένιο είναι το αμέσως επόμενο αφθονότερο τερπένιο το οποίο έχει ένα χορταριασμένο, βρυώδες άρωμα το οποίο είναι πολύ έντονο ακόμα και σε μικρή συγκέντρωση. Για τους παραπάνω λόγους κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας παστερίωσης του πορτοκαλοχυμού ως προς το μυρκένιο.

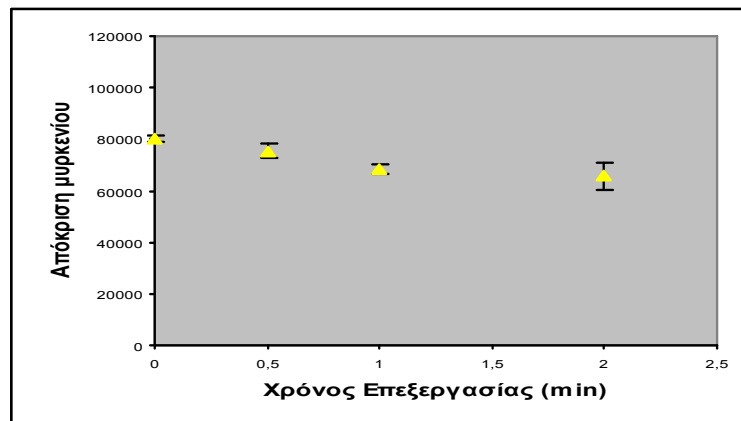
Στα Διαγράμματα 7.13, 7.14, 7.15 απεικονίζεται η επίδραση του χρόνου παστερίωσης στη συγκέντρωση του μυρκενίου στους 80, 85 και 92 °C, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7.13 Επίδραση του χρόνου παστερίωσης στην απόκριση του μυρκενίου στους 80 °C.



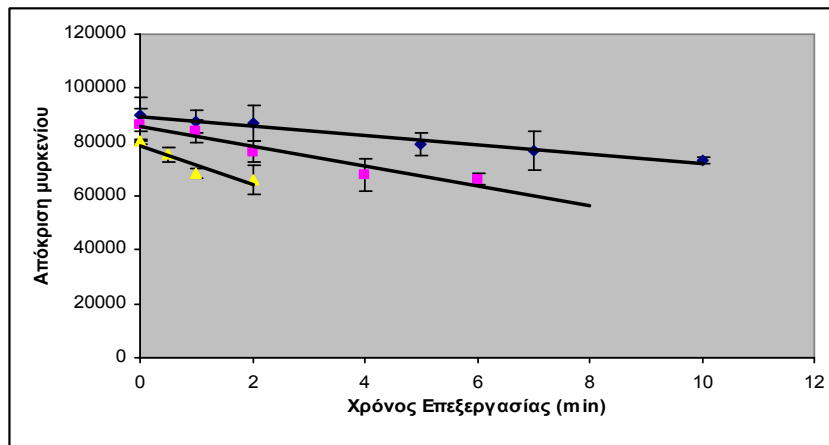
Διάγραμμα 7.14 Επίδραση του χρόνου παστερίωσης στην απόκριση του μυρκενίου στους 85°C.



Διάγραμμα 7.15 Επίδραση του χρόνου παστερίωσης στην απόκριση του μυρκενίου στους 92 °C.

Παρατηρείται από τα Διαγράμματα 7.13 έως 7.15 μια γραμμική εξάρτηση της υποβάθμισης του μυρκενίου με τον χρόνο της επεξεργασίας σε κάθε θερμοκρασία, και μάλιστα με πολύ καλή επαναληψιμότητα.

Παρακάτω απεικονίζεται το συγκριτικό διάγραμμα της μείωσης μυρκενίου στις τρεις θερμοκρασίες παστερίωσης (Διάγραμμα 7.16). Η μείωση του μυρκενίου φαίνεται ότι ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης και για αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκε όπως και στο λεμονένιο η Εξίσωση 7.2. Η προσαρμογή της εξίσωσης μηδενικής τάξης στα πειραματικά δεδομένα ήταν ικανοποιητική για όλες τις θερμοκρασίες με το δείκτη συντελεστή συσχέτισης να παίρνει τιμές μεγαλύτερες από 0.8943.



Διάγραμμα 7.16 Επίδραση του χρόνου θερμικής επεξεργασίας στην απόκριση του μυρκενίου στους (◆)80 °C,(▲) 85 °Cκαι (■)92 °C.

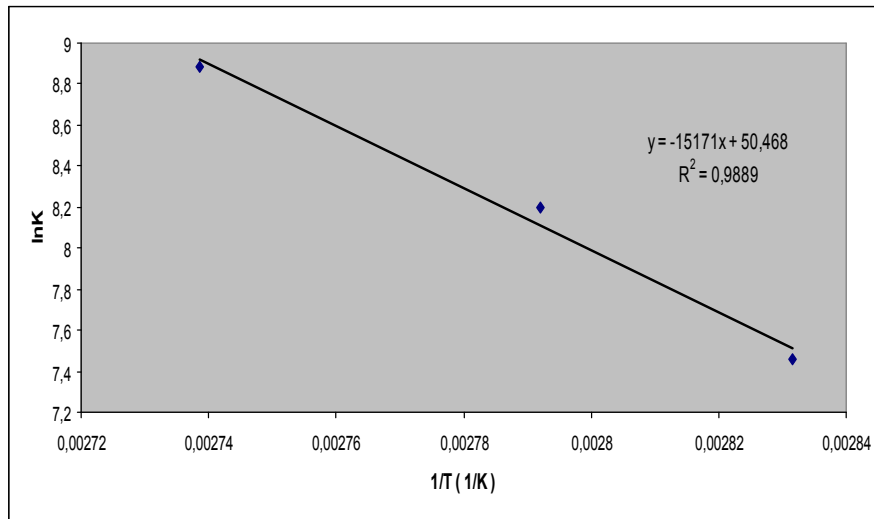
Στον Πίνακα 7.5 δίνονται οι τιμές του ρυθμού μείωσης του μυρκενίου στις τρεις θερμοκρασίες.

Πίνακας 7.5 Οι τιμές του ρυθμού μείωσης του μυρκενίου, k (ppm/min), σε θερμοκρασία 80, 85 και 92 °C.

T (°C)	k (ppm/min)	R ²
80	-1735,3	0,9748
85	-3622	0,9274
92	-7213,2	0,8943

Παρατηρείται ότι σε μεγαλύτερη θερμοκρασία παρατηρήθηκε και η μεγαλύτερη τιμή k . Η εξάρτηση του ρυθμού k από τη θερμοκρασία μπορεί να περιγραφεί από την Εξίσωση Arrhenius (Εξίσωση 7.3)

Από την σχέση (7.3), γνωρίζοντας τις τιμές των k σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες, με απεικόνιση του $\ln k$ ως προς το $\frac{1}{T}$ θα πάρουμε ευθεία με κλίση $-\frac{E_A}{R}$.



Διάγραμμα 7.17 Εξίσωση Arrhenius για την αποικοδόμηση του μυρκενίου με εφαρμογή θερμοκρασίας από 80 °C έως 92 °C.

Προκύπτει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης, E_A , είναι ίση με 126,1 kJ/mol. Από την τιμή της ενέργεια ενεργοποίησης παρατηρούμε ότι παράγοντας της θερμοκρασίας επιδρά σημαντικά στον ρυθμό υποβάθμισης του μυρκενίου.

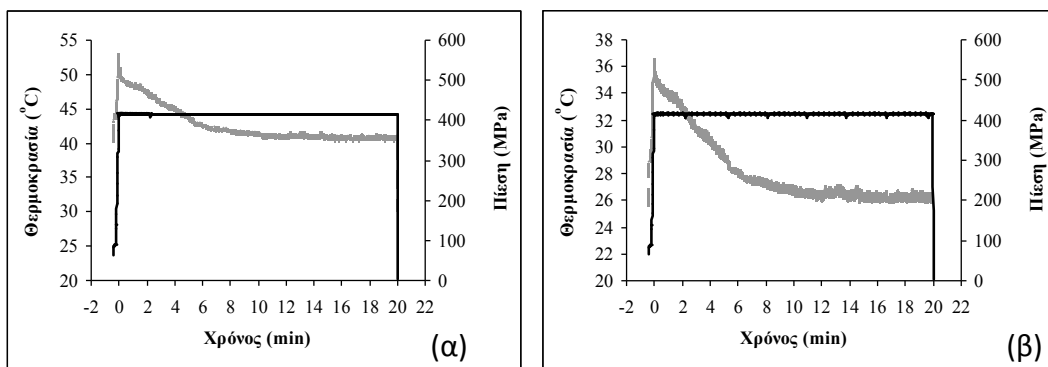
Σε σύγκριση με την E_A του λεμονιού που ήταν 132,9 kJ/mol παρατηρείται ότι οι δύο ενέργειες ενεργοποίησης είναι πολύ κοντά γεγονός που καταδεικνύει ότι οι δύο δείκτες εξαρτώνται από την θερμοκρασία με παρόμοιο τρόπο.

7.4 Επίδραση της ψυχρής παστερίωσης με εφαρμογή Υπερυψηλής Πίεσης στη σύσταση των αρωματικών ενώσεων του χυμού από πορτοκάλι

Για τη μελέτη της επίδρασης της ΥΠ στα αρωματικά του πορτοκαλοχυμού Navel, χρησιμοποιήθηκε το σύστημα θαλάμου υπερυψηλής πίεσης όγκου 1,5 L. Δείγματα

χυμού συμπιέστηκαν από 100 έως και 700 MPa σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε συνδυασμό με ήπια θέρμανση, στους 40 °C.

Για κάθε συνδυασμό πίεσης-θερμοκρασίας δείγματα όγκου 250 mL πορτοκαλοχυμού συσκευάστηκαν σε πλαστικούς περιέκτες PET (250ml) οι οποίοι χρησιμοποιούνται από εταιρεία χυμοποίησης για τη συσκευασία εμπορικά διαθέσιμου χυμού ο οποίος έχει επεξεργαστεί με ΥΠ (INVO, Spain). Για αποφυγή διαρροής του πορτοκαλοχυμού στο υγρό μεταφοράς της πίεσης, οι περιέκτες του χυμού τοποθετήθηκαν σε δεύτερη συσκευασία και σφραγίστηκαν πάλι με θερμοκόλληση αφού πρώτα αφαιρέθηκε όλος ο αέρας μεταξύ των δύο συσκευασιών. Παρακάτω δίνεται ,ενδεικτικά τα Διαγράμματα 7.18 (α), (β) καταγραφής της θερμοκρασίας και της πίεσης κατά την επεξεργασία του χυμού με ΥΠ.

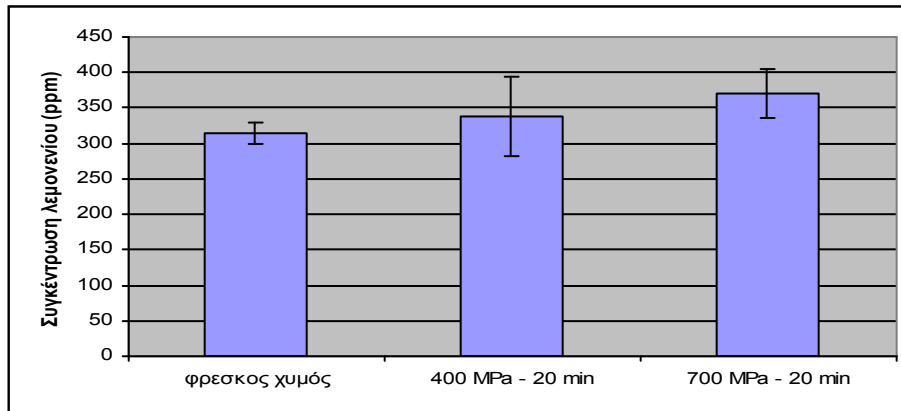


Διάγραμμα 7.18 Καταγραφή της θερμοκρασίας και πίεσης κατά την διάρκεια επεξεργασίας χυμού με ΥΠ με εφαρμογή (α) πίεσης 400 MPa σε συνδυασμό με θερμοκρασία 40 °C και (β) πίεσης 400 MPa σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στα Διαγράμματα 7.18 (α) και (β) η γκριζα γραμμή παριστά την θερμοκρασία. Και στα δύο διαγράμματα παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας λόγω αδιαβατικής θέρμανσης (3 °C/100 MPa) κατά το στάδιο αύξησης της πίεσης, ενώ στην συνέχεια μείωση της θερμοκρασίας στην επιθυμητή τιμή λόγω φαινομένων μεταφοράς θερμότητας. Η μαύρη γραμμή παριστά την πίεση. Και στα δύο διαγράμματα παρατηρείται μια σταθερή τιμή της πίεσης καθ' όλη την διάρκεια της επεξεργασίας και ίση με την επιθυμητή 400 MPa.

Τα δείγματα του χυμού παρέμειναν στις διάφορες πιέσεις για προκαθορισμένους χρόνους και στη συνέχεια προσδιορίστηκε η συγκέντρωση λεμονονίου. Στα

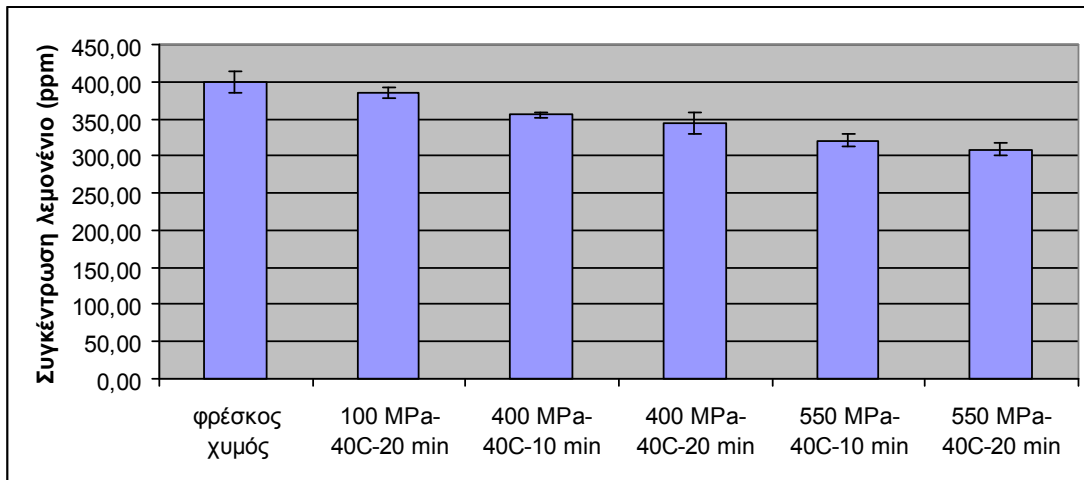
Διαγράμματα 7.19 και 7.20, απεικονίζεται η επίδραση της ΥΠ σε συνδυασμό με θερμοκρασία περιβάλλοντος και ήπια θερμοκρασία 40 °C στη συγκέντρωση του λεμονενίου, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7.19 Επίδραση της εφαρμογής ΥΠ στη συγκέντρωση λεμονενίου συγκριτικά με το φρέσκο χυμό σε πιέσεις 700 MPa και 400 MPa για 20 min.

Στο Διάγραμμα 7.19 παρατηρείται ότι μετά από 20 λεπτά επεξεργασίας του χυμού με ΥΠ στα 400 και 700 MPa για θερμοκρασία περιβάλλοντος όχι μόνο δεν είχαμε υποβάθμιση του λεμονενίου αλλά η πίεση βοήθησε στη μεγαλύτερη αποδέσμευση λεμονενίου από την μικροδομή του χυμού με αύξηση αυτού κατά 7.51 και 17.59 % αντίστοιχα. Σύμφωνα με τον Dreher (2003) το λεμονένιο είναι ο αφθονότερος υδρογονάνθρακας τερπενίων στο χυμό από πορτοκάλι, και η συγκέντρωσή του στον επεξεργασμένο χυμό από πορτοκάλι είναι πολύ υψηλότερη από ότι στους φρέσκους χυμούς. Αυτή η μεταβλητότητα στην συγκέντρωση προκύπτει επειδή το μεγαλύτερο μέρος του λεμονενίου προέρχεται από την πούλπα και αποδεσμεύεται κατά τη διάρκεια της μηχανικής πίεσης.

Ακολούθησαν πειράματα υψηλών πιέσεων σε συνδυασμό αυτή την φορά με ήπια θέρμανση στους 40 °C.



Διάγραμμα 7.20 Επίδραση της εφαρμογής ΥΠ στη συγκέντρωση λεμονενίου συγκριτικά με το φρέσκο χυμό σε πιέσεις 100 MPa για 20 min, 400 MPa για 10 και 20 min και για 550 MPa για 10 και 20 min.

Από το Διάγραμμα 7.20 παρατηρείται μικρή μείωση της συγκέντρωσης του λεμονενίου σε όλες τις πιέσεις σε συνδυασμό με θερμοκρασία 40 °C. Συγκεκριμένα, για χρόνο εφαρμογής της πίεσης 20 min παρατηρήθηκε μείωση 3.5 %, 13.7 % και 22.5 % σε πίεση 100, 400 και 550 MPa, αντίστοιχα. Για χρόνο εφαρμογής της πίεσης 10 min παρατηρήθηκε μείωση 11 % και 18.6 % σε πίεση 400 και 550 MPa, αντίστοιχα. Μάλιστα τα ποσοστά μείωσης φαίνεται να εξαρτώνται έντονα από την τιμή της εφαρμοζόμενης πίεσης. Αντίθετα, ο χρόνος παραμονής (σε σταθερή πίεση) δεν φαίνεται να επιδρά σημαντικά στην υποβάθμιση του λεμονενίου όσο η ίδια η αύξηση της πίεσης σε συνδυασμό με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Για την καλύτερη σύγκριση της θερμικής και της ψυχρής παστερίωσης ακολουθεί ο συγκεντρωτικός Πίνακας 7.6 με τις τιμές συγκέντρωσης λεμονενίου ως προς την συγκέντρωση του φρέσκου χυμού στις διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας οι οποίες μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

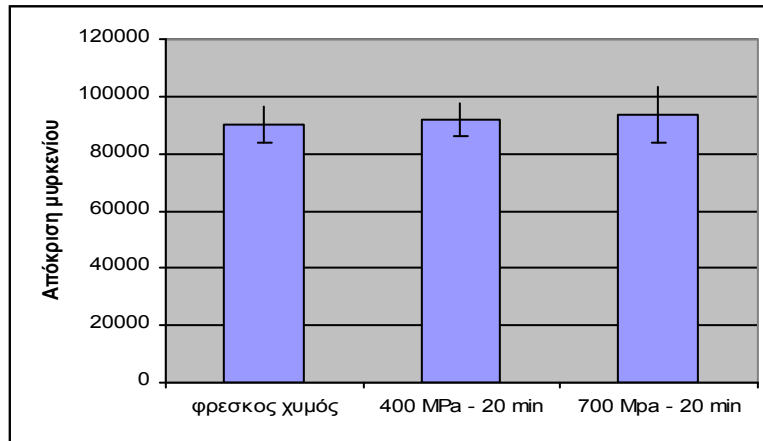
Πίνακας 7.6 Συγκριτικός πίνακας των τιμών συγκέντρωσης λεμονενίου [L] ως προς την συγκέντρωση του φρέσκου χυμού [L]_{φρέσκου χυμού} μετά από την εφαρμογή της ψυχρής (ΥΠ) και της θερμικής παστερίωσης.

Πίεση (MPa)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος επεξεργασίας (min)	[L]/[L] _{φρέσκου χυμού} (%)
0,1	80	1	90,51
0,1	85	1	90,38
0,1	92	1	89,06
100	40	20	96,50
400	25	20	107,51
400	40	20	86,29
550	40	20	77,42
700	25	20	117,59

Στην βιομηχανία ακολουθείται θερμική παστερίωση του χυμού από πορτοκάλι στους 92 °C από 30 έως 90 sec. Από τον Πίνακα 7.6 παρατηρείται ότι για αυτή τη θερμοκρασία παστερίωσης (για χρόνο 1 min) παρατηρήθηκε μείωση λεμονενίου 10,94 %.

Σύμφωνα με τους Proctor και Kenyon (1994), μετά το λεμονένιο το οποίο είναι η βασική ένωση συνεισφοράς στο άρωμα και flavor στο χυμό από πορτοκάλι, το μυρκένιο είναι το αμέσως επόμενο αφθονότερο τερπένιο το οποίο έχει ένα χορταριασμένο, βρυώδες άρωμα το οποίο είναι πολύ έντονο ακόμα και σε μικρή συγκέντρωση. Για τους παραπάνω λόγους κρίθηκε σκόπιμο να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας παστερίωσης του πορτοκαλοχυμού ως προς το μυρκένιο.

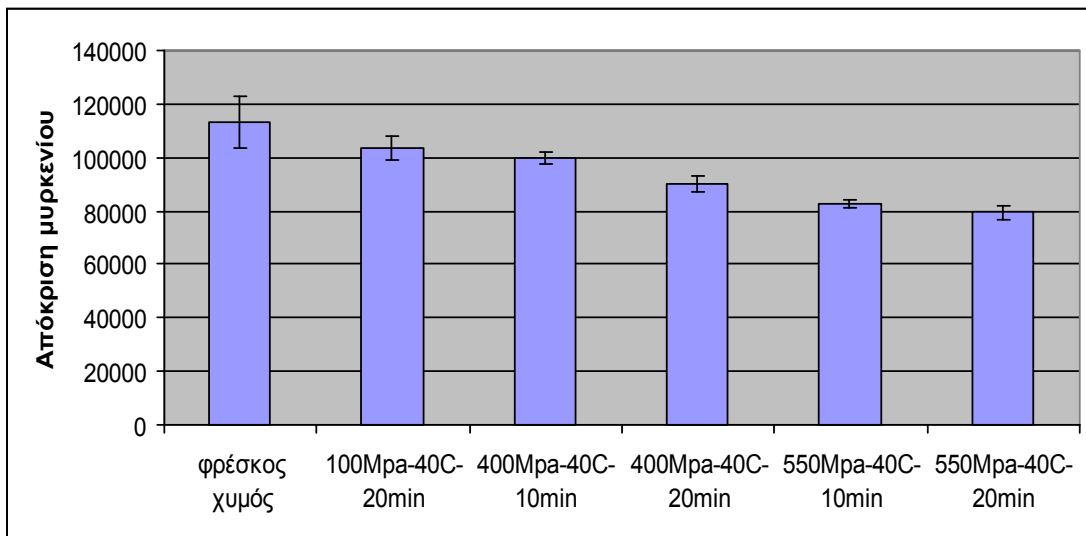
Στα Διαγράμματα 7.21 και 7.22, απεικονίζεται η επίδραση της ΥΠ και σε συνδυασμό με θερμοκρασία περιβάλλοντος και ήπια θερμοκρασία 40 °C στη απόκριση του μυρκενίου, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7.21 Επίδραση της εφαρμογής ΥΠ στην απόκριση του μυρκενίου συγκριτικά με το φρέσκο χυμό σε πιέσεις 700 MPa και 400 MPa για 20 min.

Στο Διάγραμμα 7.21 παρατηρείται ότι μετά από 20 λεπτά επεξεργασίας του χυμού με ΥΠ στα 400 και 700 MPa για θερμοκρασία περιβάλλοντος δεν είχαμε υποβάθμιση του μυρκενίου αλλά η πίεση φαίνεται να μην επηρέασε σχεδόν καθόλου το μυρκενίο αλλά μάλιστα να βοήθησε στην αποδέσμευση του από την μικροδομή του χυμού με αύξηση κατά 1.86 και 3.76 % αντίστοιχα.

Ακολούθησαν πειράματα υψηλών πιέσεων σε συνδυασμό αυτή την φορά με αύξηση της θερμοκρασίας στους 40 °C.



Διάγραμμα 7.22 Επίδραση της ΥΠ στην απόκριση του μυρκενίου συγκριτικά με το φρέσκο χυμό σε πιέσεις 100 MPa για 20 min, 400 MPa για 10 και 20 min και για 550 MPa για 10 και 20 min.

Από το Διάγραμμα 7.22 παρατηρείται μικρή μείωση της συγκέντρωσης του μυρκενίου σε όλες τις πιέσεις σε συνδυασμό με θερμοκρασία 40 °C. Συγκεκριμένα, για χρόνο εφαρμογής της πίεσης 20 min παρατηρήθηκε μείωση 8,3%, 14% και 29,7% σε πίεση 100, 400 και 550 MPa, αντίστοιχα. . Για χρόνο εφαρμογής της πίεσης 10 min παρατηρήθηκε μείωση 11.7 % και 25.9 % σε πίεση 400 και 550 MPa, αντίστοιχα. Μάλιστα τα ποσοστά μείωσης φαίνεται να εξαρτώνται έντονα από την τιμή της εφαρμοζόμενης πίεσης Αντίθετα, ο χρόνος παραμονής (σε σταθερή πίεση) δεν φαίνεται να επιδρά σημαντικά στην υποβάθμιση του μυρκενίου όσο η ίδια η αύξηση της πίεσης σε συνδυασμό με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Για την καλύτερη σύγκριση της θερμικής και της ψυχρής παστερίωσης ακολουθεί ο συγκεντρωτικός Πίνακας 7.7 με τις τιμές απόκρισης μυρκενίου ως προς την απόκριση του φρέσκου χυμού στις διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας οι οποίες μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Πίνακας 7.7 Συγκριτικός πίνακας των τιμών απόκρισης μυρκενίου [A] ως προς την απόκριση του φρέσκου χυμού [A]_{φρέσκου χυμού} μετά από την εφαρμογή της ψυχρής (ΥΠ) και της θερμικής παστερίωσης.

Πίεση (MPa)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος επεξεργασίας (min)	[A]/[A] _{φρέσκου χυμού} %
0,1	80	1	92,29
0,1	85	1	88,49
0,1	92	1	75,20
100	40	20	91,70
400	25	20	101,86
400	40	20	89,90
550	40	20	80,90
700	25	20	103,76

Στην βιομηχανία ακολουθείται θερμική παστερίωση του χυμού από πορτοκάλι στους 92 °C από 30 έως 90 sec. Από τον Πίνακα 7.7 παρατηρείται ότι για αυτή τη θερμοκρασία παστερίωσης (για χρόνο 1 min) παρατηρήθηκε μείωση μυρκενίου 24,1 %.

7.5 Επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης σε χυμό πορτοκαλιού επεξεργασμένο θερμικά και με Υπερυψηλή Πίεση

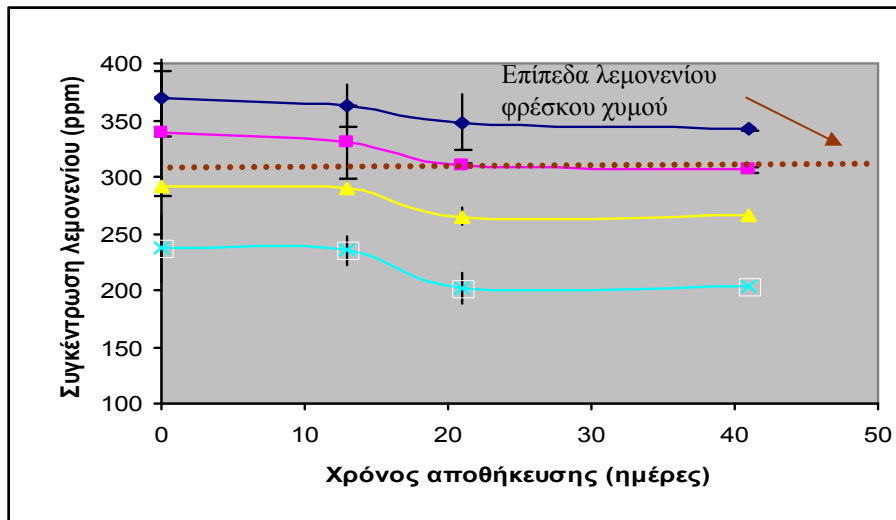
Η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης μελετήθηκε για τα παρακάτω δείγματα:

- α) εφαρμογή ΥΠ στα **700 MPa** για **20 min** σε **θερμοκρασία περιβάλλοντος**
- β) εφαρμογή ΥΠ στα **400 MPa** για **20 min** σε **θερμοκρασία περιβάλλοντος**
- γ) παστερίωση στους **92 °C** για **30 sec**
- δ) παστερίωση στους **92 °C** για **2 min**
- ε) εφαρμογή ΥΠ στα **100 MPa** για **20 min** σε ήπια θερμοκρασία **40 °C**
- στ) εφαρμογή ΥΠ στα **400 MPa** για **20 min** σε ήπια θερμοκρασία **40 °C**
- η) εφαρμογή ΥΠ στα **550 MPa** για **20 min** σε ήπια θερμοκρασία **40 °C**

Τα παραπάνω δείγματα αποθηκεύτηκαν σε γυάλινους περιέκτες αμέσως μετά την επεξεργασία τους και οδηγήθηκαν σε ψυχόμενους θαλάμους προγραμματιζόμενης σταθερής θερμοκρασίας 5, 10 και 15 °C.

Η σύσταση των αρωματικών ενώσεων και ο ποσοτικός προσδιορισμός του λεμονενίου προσδιορίστηκαν αμέσως μετά την επεξεργασία των δειγμάτων και ανά τακτά χρονικά διαστήματα κατά την αποθήκευση του πορτοκαλοχυμού. Ο συνολικός χρόνος αποθήκευσης του πορτοκαλοχυμού διήρκεσε 40 ημέρες.

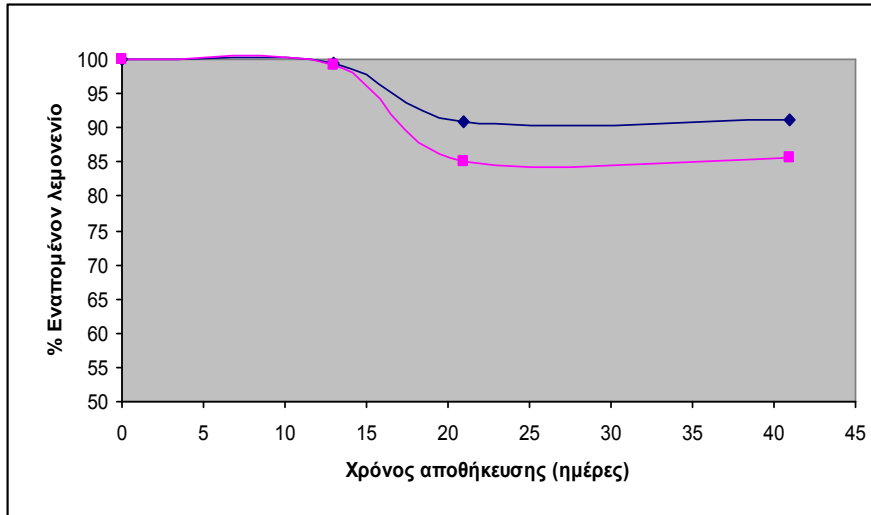
Στα Διαγράμματα 7.23 έως 7.25 απεικονίζεται η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης στο χυμό για τα δείγματα για τα δείγματα που έχουν υποστεί ΥΠ στα 400 και 700 MPa (20 min) και τα θερμικά παστεριωμένα στους 92 °C για 30 και 120 sec στους 5 °C.



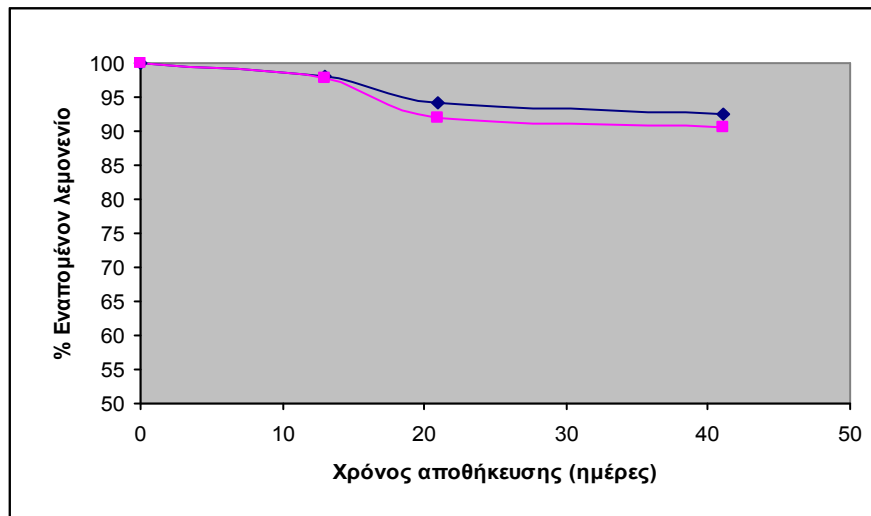
Διάγραμμα 7.23 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στους 5 °C στην συγκέντρωση του λεμονενίου στα δείγματα χυμού επεξεργασμένα (α) 700 MPa για 20 min (◆), (β) 400 MPa για 20 min (■), (γ) 92 °C παστερίωση για 30 sec (▲) και (δ) 92 °C παστερίωση για 120 sec (×).

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η εφαρμογή πιέσεων 400 και 700 MPa οδήγησε σε αύξηση της συγκέντρωσης λεμονενίου, μεγαλύτερη από αυτή του φρέσκου χυμού. Μάλιστα, η εφαρμογή αυτών των πιέσεων είχε σαν αποτέλεσμα να παρατηρηθούν αυξημένα επίπεδα λεμονενίου ακόμα και μετά από 40 ημέρες αποθήκευσης στους 5 °C. Αντίθετα για τα δείγματα τα όποια έχουν υποστεί θερμική παστερίωση παρατηρήθηκε μια μικρή μείωση κατά την διάρκεια αποθήκευσης που τείνει σε σταθεροποίηση.

Για την καλύτερη σύγκριση των αποτελεσμάτων δίνονται παρακάτω τα διαγράμματα χρόνου αποθήκευσης και % εναπομένον λεμονενίου ομαδοποιημένα σε θερμικά κατεργασμένα και κατεργασμένα με ΥΠ για τους 5 °C.

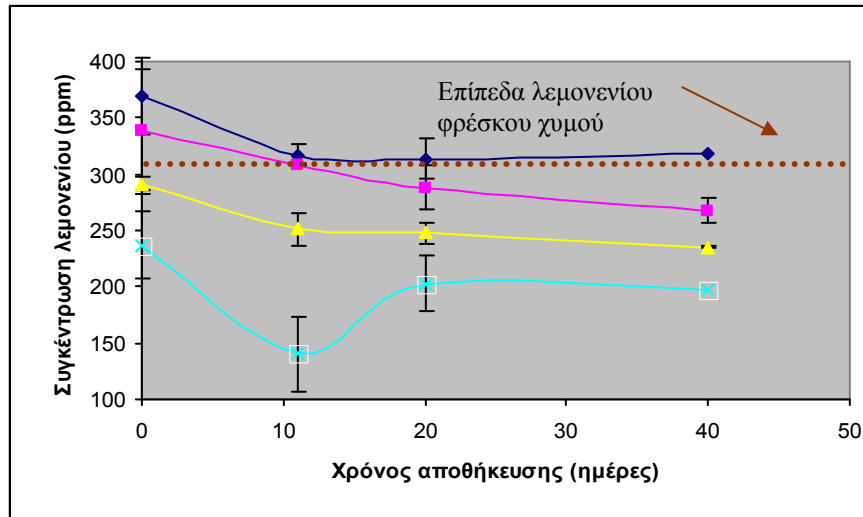


Διάγραμμα 7.24 Σύγκριση της επίδρασης του χρόνου αποθήκευσης στους 5 °C, στο % εναπομένον λεμονένιο σε δείγματα επεξεργασμένα με θερμική παστερίωση στους 92 °C για 30 sec (◆) και στους 92 °C για 120 sec (■).



Διάγραμμα 7.25 Σύγκριση της επίδρασης του χρόνου αποθήκευσης στους 10 °C, στο % εναπομένον λεμονένιο σε δείγματα επεξεργασμένα με εφαρμογή ΥΠ στα 700 MPa για 20 min (◆) και στα 400 MPa για 20 min (■).

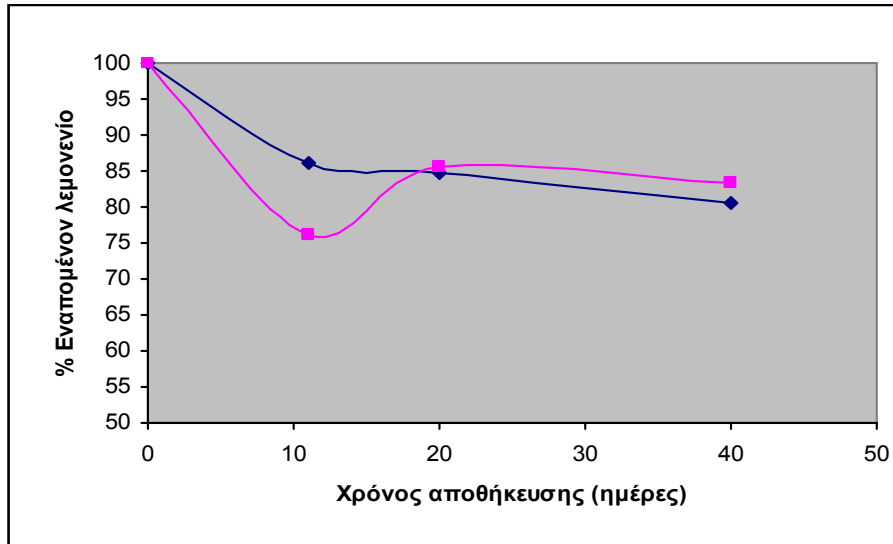
Στα Διαγράμματα 7.26 έως 7.28 απεικονίζεται η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης στο χυμό για τα δείγματα για τα δείγματα που έχουν υποστεί ΥΠ στα 400 και 700 MPa (20 min) και τα θερμικά παστεριωμένα στους 92 °C για 30 και 120 sec στους 10 °C.



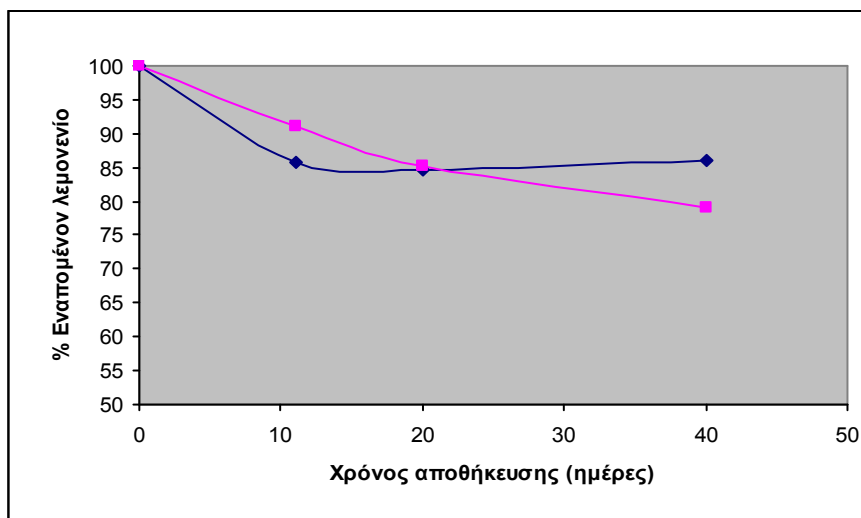
Διάγραμμα 7.26 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στους 10 °C στην συγκέντρωση του λεμονιού σε δείγματα χυμού επεξεργασμένα (α) 700 MPa για 20 min (◆), (β) 400 MPa για 20 min (■), (γ) 92 °C παστερίωση για 30 sec (▲) και (δ) 92 °C παστερίωση για 120 sec (×).

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η εφαρμογή πιέσεων 400 και 700 MPa οδήγησε σε αύξηση της συγκέντρωσης λεμονιού, μεγαλύτερη από αυτή του φρέσκου χυμού. Μάλιστα, η εφαρμογή των 700 MPa είχε σαν αποτέλεσμα να παρατηρηθούν αυξημένα επίπεδα λεμονιού ακόμα και μετά από 40 ημέρες αποθήκευσης στους 15 °C ενώ εφαρμογή των 400 MPa είχε σαν αποτέλεσμα να παρατηρηθούν αυξημένα επίπεδα λεμονιού μέχρι και την 2^η εβδομάδα αποθήκευσης. Αντίθετα για τα δείγματα τα όποια έχουν υποστεί θερμική παστερίωση παρατηρήθηκε μείωση καθ' όλη την διάρκεια αποθήκευσης.

Για την καλύτερη σύγκριση των αποτελεσμάτων δίνονται παρακάτω τα διαγράμματα χρόνου αποθήκευσης και % εναπομένον λεμονιού ομαδοποιημένα σε θερμικά επεξεργασμένα και επεξεργασμένα με ΥΠ για τους 10 °C.

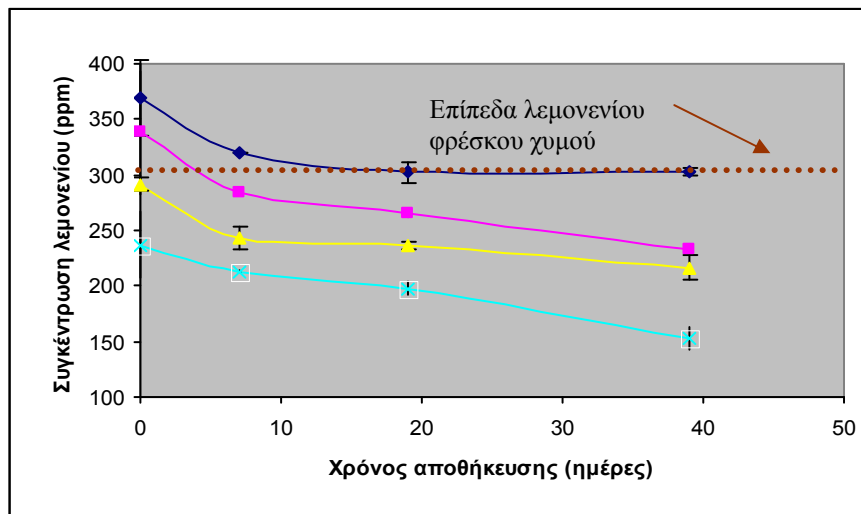


Διάγραμμα 7.27 Σύγκριση της επίδρασης του χρόνου αποθήκευσης στους 10 °C, στο % εναπομένον λεμονένιο σε δείγματα επεξεργασμένα με θερμική παστερίωση στους 92 °C για 30 sec (◆) και στους 92 °C για 120 sec (■).



Διάγραμμα 7.28 Σύγκριση της επίδρασης του χρόνου αποθήκευσης στους 10 °C, στο % εναπομένον λεμονένιο σε δείγματα επεξεργασμένα με εφαρμογή ΥΠ στα 700 MPa για 20 min (◆) και στα 400 MPa για 20 min (■).

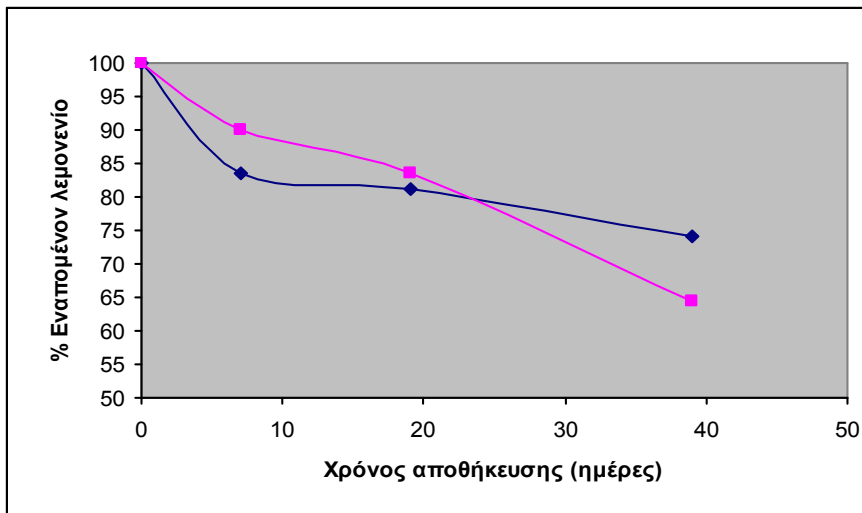
Στα Διαγράμματα 7.29 έως 7.31 απεικονίζεται η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης στη συγκέντρωση του λεμονενίου για τα δείγματα που έχουν υποστεί ΥΠ στα 400 και 700 MPa (20 min) και τα θερμικά παστεριωμένα στους 92 °C για 30 και 120 sec στους 15 °C.



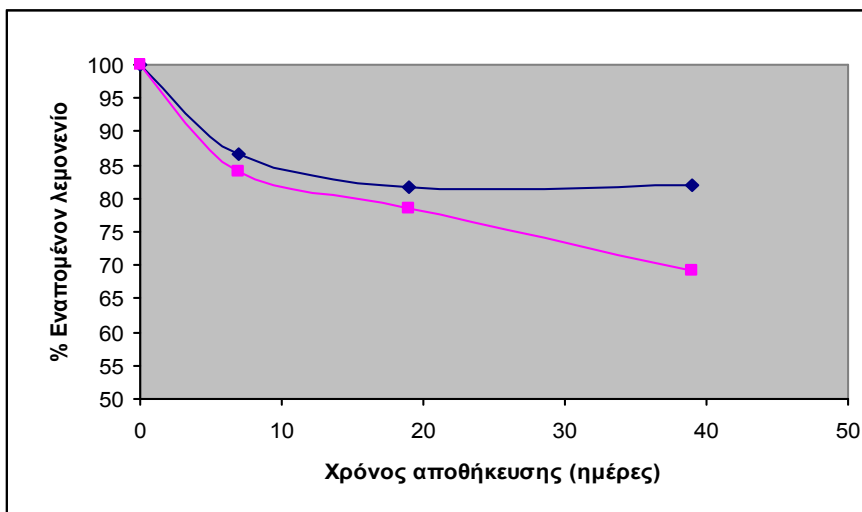
Διάγραμμα 7.29 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στους 15 °C στην συγκέντρωση του λεμονονίου σε δείγματα χυμού επεξεργασμένα (α) 700 MPa για 20 min (◆), (β) 400 MPa για 20 min (■), (γ) 92 °C παστερίωση για 30 sec (▲) και (δ) 92 °C παστερίωση για 120 sec (×).

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η εφαρμογή πιέσεων 400 και 700 MPa οδήγησε σε αύξηση της συγκέντρωσης λεμονονίου, μεγαλύτερη από αυτή του φρέσκου χυμού. Μάλιστα, η εφαρμογή των 700 MPa είχε σαν αποτέλεσμα να παρατηρηθούν αυξημένα επίπεδα λεμονονίου ακόμα και μετά από 40 ημέρες αποθήκευσης στους 15 °C. Αντίθετα για τα δείγματα τα όποια έχουν υποστεί θερμική παστερίωση παρατηρήθηκε μείωση καθ' όλη την διάρκεια αποθήκευσης. Αυτή η μείωση ήταν πιο έντονη για το δείγμα το οποίο είχε υποστεί την εντονότερη θερμική παστερίωση (92 °C, 120 sec).

Για την καλύτερη σύγκριση των αποτελεσμάτων δίνονται τα διαγράμματα χρόνου αποθήκευσης και % εναπομένουτος λεμονονίου ομαδοποιημένα σε θερμικά επεξεργασμένα και επεξεργασμένα με ΥΠ για τους 15 °C.

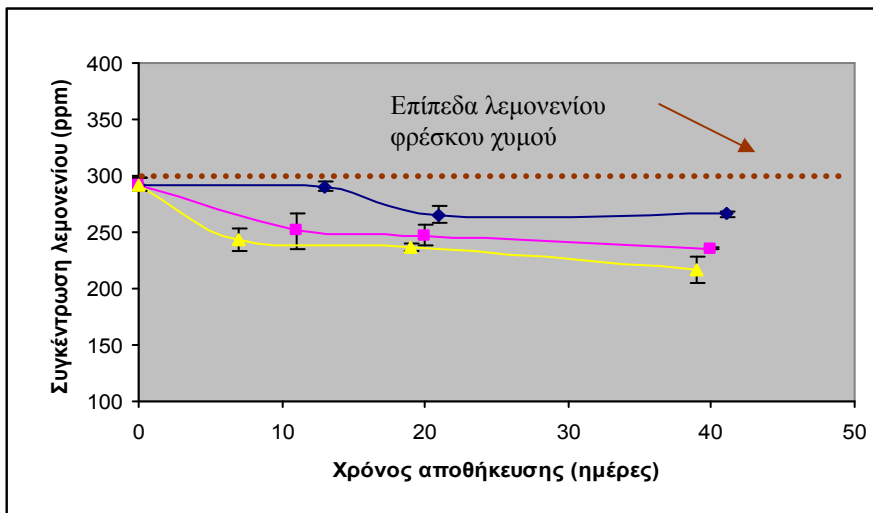


Διάγραμμα 7.30 Σύγκριση της επίδρασης του χρόνου αποθήκευσης στους 15 °C, στο % εναπομένον λεμονένιο σε δείγματα επεξεργασμένα με θερμική παστερίωση στους 92 °C για 30 sec (◆) και στους 92 °C για 120 sec (■).

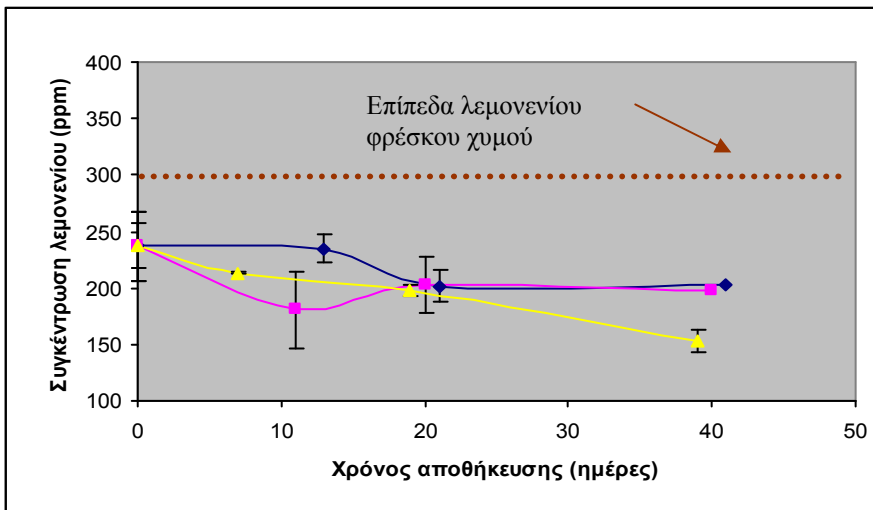


Διάγραμμα 7.31 Σύγκριση της επίδρασης του χρόνου αποθήκευσης στους 15 °C, στο % εναπομένον λεμονένιο σε δείγματα επεξεργασμένα με εφαρμογή ΥΠ στα 700 MPa για 20 min (◆) και στα 400 MPa για 20 min (■).

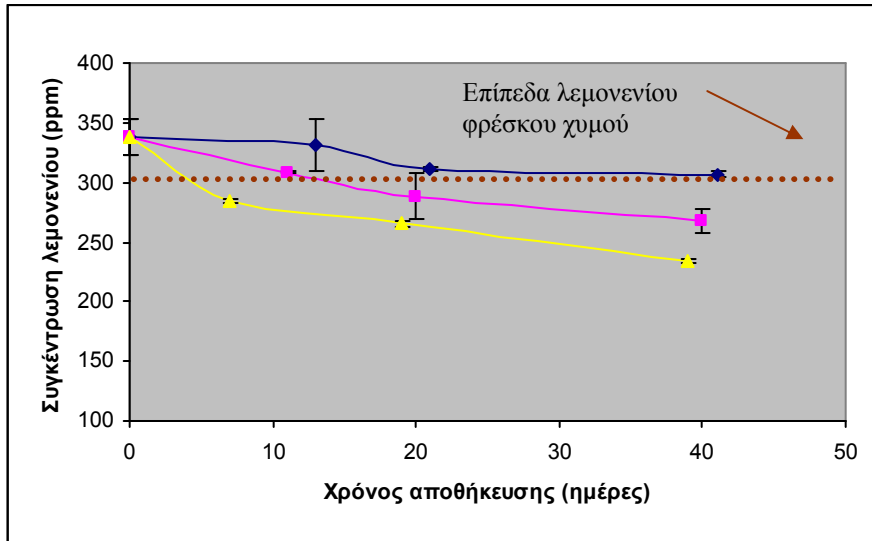
Τα Διαγράμματα 7.32 έως 7.35 δίνονται ώστε να απεικονιστεί καλύτερα η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό υποβάθμισης του λεμονενίου ομαδοποιημένα σε θερμικά επεξεργασμένα και επεξεργασμένα με ΥΠ.



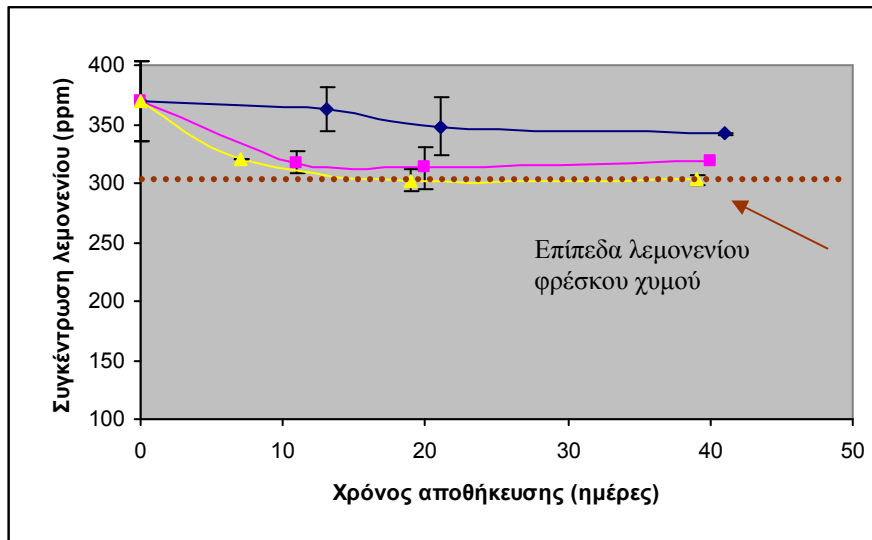
Διάγραμμα 7.32 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στους 5 °C (◆), 10 °C (■) και 15 °C (▲) στην συγκέντρωση του λεμονενίου σε δείγμα χυμού επεξεργασμένο με θερμική παστερίωση στους 92 °C για 30 sec.



Διάγραμμα 7.33 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στους 5 °C (◆), 10 °C (■) και 15 °C (▲) στην συγκέντρωση του λεμονενίου σε δείγμα χυμού επεξεργασμένο με θερμική παστερίωση στους 92 °C για 120 sec.



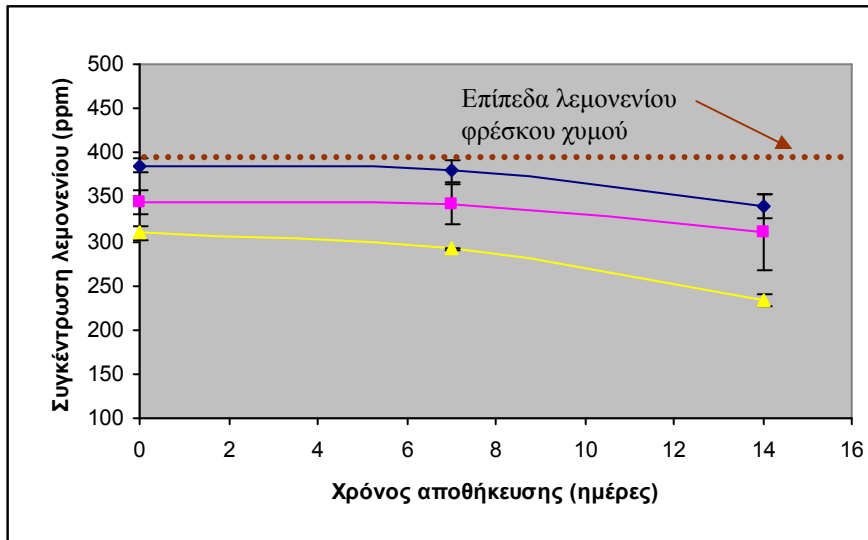
Διάγραμμα 7.34 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στους 5 °C (◆), 10 °C (■) και 15 °C (▲) στην συγκέντρωση του λεμονενίου σε δείγμα χυμού επεξεργασμένο με εφαρμογή ΥΠ στα 400 MPa για 20 min.



Διάγραμμα 7.35 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στους 5 °C (◆), 10 °C (■) και 15 °C (▲) στην συγκέντρωση του λεμονενίου σε δείγμα χυμού επεξεργασμένο με εφαρμογή ΥΠ στα 700 MPa για 20 min.

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα υπάρχει μεγάλη επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό υποβάθμισης του λεμονενίου για τα διάφορα δείγματα με μεγαλύτερη επίδραση στο ρυθμό στην μεγαλύτερη θερμοκρασία αποθήκευσης (15 °C)

Στο Διάγραμμα 7.36 απεικονίζεται η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης στο χυμό για τα δείγματα που έχουν υποστεί ΥΠ στα 100, 400 και 550 MPa (20 min, 40 °C) σε αποθήκευση στους 15 °C.



Διάγραμμα 7.36 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στους 15 °C στην συγκέντρωση του λεμονενίου στα δείγματα χυμού επεξεργασμένα με εφαρμογή ΥΠ στα 100 MPa για 20 min στους 40 °C (◆), με εφαρμογή ΥΠ στα 400 MPa για 20 min στους 40 °C (■) και με εφαρμογή ΥΠ στα 550 MPa για 20 min στους 40 °C (▲).

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η εφαρμογή πιέσεων 100, 400 και 550 MPa οδήγησε σε μικρή μείωση της συγκέντρωσης λεμονενίου, μικρότερη από αυτή του φρέσκου χυμού. Ακόμα, καθ' όλη την διάρκεια αποθήκευσης και στις τρεις αυτές πιέσεις παρατηρήθηκε μείωση στη συγκέντρωση του λεμονενίου.

Στον Πίνακα 7.8 απεικονίζεται το % εναπομένον λεμονένιο σε θερμοκρασία αποθήκευσης 5, 10 και 15 °C για την 40^η ημέρα αποθήκευσης.

Πίνακας 7.8 % Εναπομένον λεμονένιο την 40^η ημέρα αποθήκευσης δειγμάτων πορτοκαλοχυμού επεξεργασμένου με Υπερυψηλή Πίεση (ΥΠ) και με Θερμική Παστερίωση (ΘΠ) σε θερμοκρασίες 5, 10 και 15 °C.

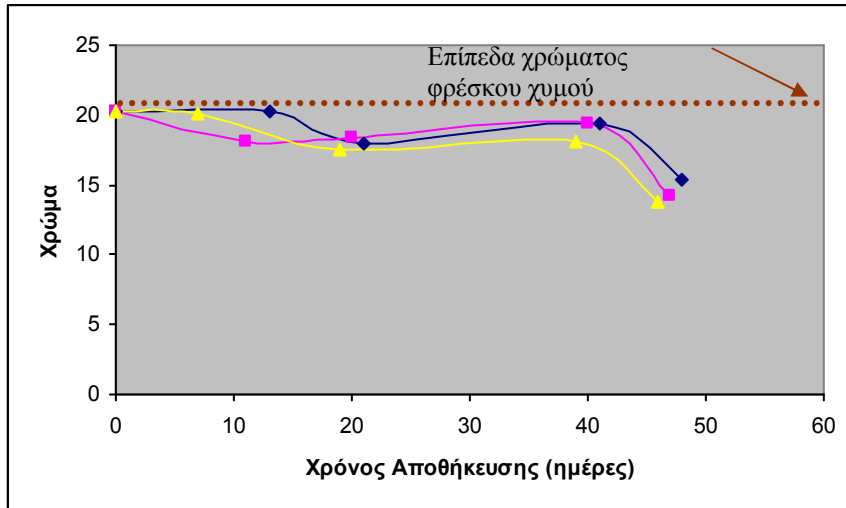
Δείγμα	% Εναπομένον λεμονένιο (αποθήκευση στους 5 °C)	% Εναπομένον λεμονένιο (αποθήκευση στους 10 °C)	% Εναπομένον λεμονένιο (αποθήκευση στους 15 °C)
	ΥΠ: 700 MPa, 20 min	92,4	86,4
ΥΠ: 400 MPa, 20 min	90,6	79,3	70,1
ΘΠ: 92 °C, 30 sec	91,3	80,7	74,2
ΘΠ: 92 °C, 120 sec	85,6	83,3	64,5

7.6 Μεταβολή χρώματος κατά την αποθήκευση πορτοκαλοχυμού

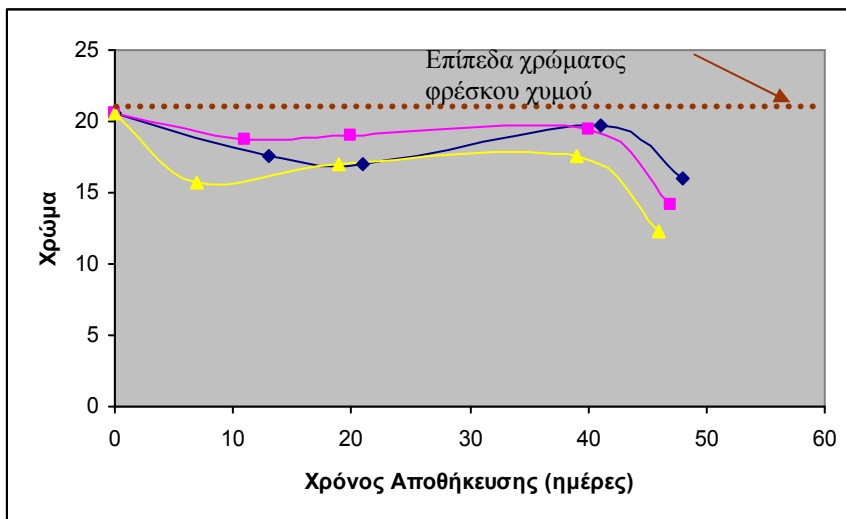
Μελετήθηκε η μεταβολή του χρώματος (C) κατά την αποθήκευση των επεξεργασμένων δειγμάτων πορτοκαλοχυμού:

- α) **700 MPa για 20 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος**
- β) **400 MPa για 20 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος**
- γ) **παστερίωση στους 92 °C για 30 sec**
- δ) **παστερίωση στους 92 °C για 2 λεπτά**

Το χρώμα του πορτοκαλοχυμού υπολογίστηκε με τους τύπους που αναφέρθηκαν στην πειραματική διαδικασία. Στα Διαγράμματα 7.37 έως 7.40 που ακολουθούν παρουσιάζεται η μεταβολή του χρώματος για τους χυμούς που μελετήθηκαν συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης για τις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (80, 85 και 92 °C).

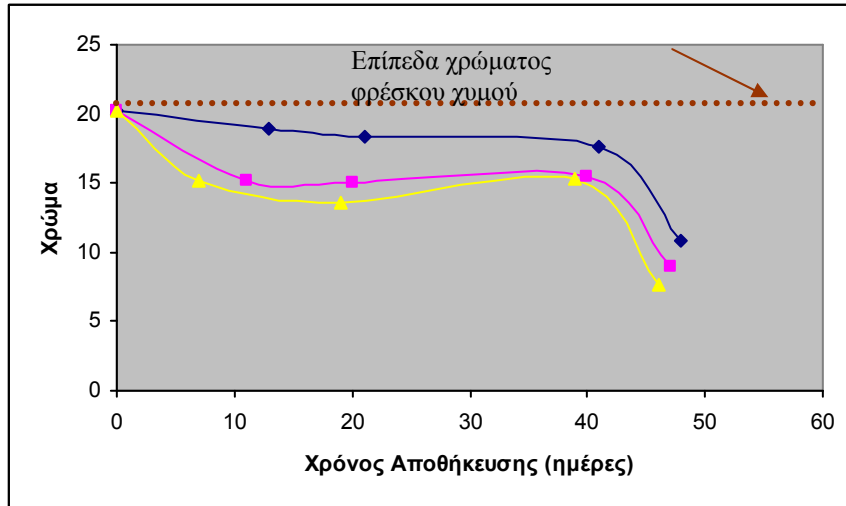


Διάγραμμα 7.37 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στους 5 °C (◆), 10 °C (■) και 15 °C (▲) στη μεταβολή χρώματος στα δείγματα χυμού επεξεργασμένα με εφαρμογή ΥΠ στα 400 MPa για 20 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

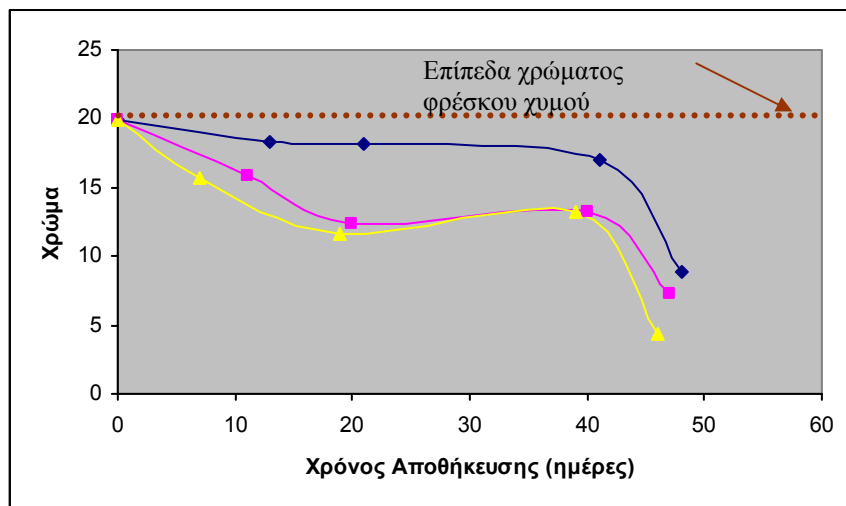


Διάγραμμα 7.38 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στους 5 °C (◆), 10 °C (■) και 15 °C (▲) στη μεταβολή χρώματος στα δείγματα χυμού επεξεργασμένα με εφαρμογή ΥΠ στα 700 MPa για 20 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η εφαρμογή πιέσεων 400 και 700 MPa δεν οδήγησε σε μείωση του χρώματος του επεξεργασμένου χυμού σε σχέση με το χρώμα του φρέσκου χυμού. Η αποθήκευση των δειγμάτων επεξεργασμένων με ΥΠ για 40 ημέρες στους 15 °C οδήγησε σε μείωση του χρώματος κατά 40,3 % στο εντονότερα πιεσμένο δείγμα, την 40^η ημέρα και για τους 15 °C.



Διάγραμμα 7.39 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στους 5 °C (◆), 10 °C (■) και 15 °C (▲) στη μεταβολή χρώματος στα δείγματα χυμού επεξεργασμένα με θερμική παστερίωση στους 92 °C για 30 sec.



Διάγραμμα 7.40 Επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στους 5 °C (◆), 10 °C (■) και 15 °C (▲) στη μεταβολή χρώματος στα δείγματα χυμού επεξεργασμένα με θερμική παστερίωση στους 92 °C για 2 min.

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η θερμική επεξεργασία στους 92 °C για 30 και 120 sec δεν οδήγησε σε μείωση του χρώματος του επεξεργασμένου χυμού σε σχέση με το χρώμα του φρέσκου χυμού. Καθ' όλη την διάρκεια αποθήκευσης όμως, παρατηρήθηκε έντονη υποβάθμιση στο χρώμα τους και μάλιστα σε μείωση μέχρι και 78 % στους 15 °C για το εντονότερα παστεριωμένο δείγμα.

Στον Πίνακα 7.9 απεικονίζεται η % μείωση στο χρώμα του χυμού σε θερμοκρασία αποθήκευσης 5, 10 και 15 °C για την 40^η ημέρα αποθήκευσης.

Πίνακας 7.9 % Μείωση στο χρώμα του χυμού την 40^η ημέρα αποθήκευσης δειγμάτων πορτοκαλοχυμού επεξεργασμένου με Υπερυψηλή Πίεση (ΥΠ) και με Θερμική Παστερίωση (ΘΠ) σε θερμοκρασίες 5, 10 και 15 °C.

Δείγμα	% Μείωση χρώματος (αποθήκευση στους 5 °C)	% Μείωση χρώματος (αποθήκευση στους 10 °C)	% Μείωση χρώματος (αποθήκευση στους 15 °C)
ΥΠ: 700 MPa, 20 min	22,3	31,0	40,3
ΥΠ: 400 MPa, 20 min	24,0	29,6	31,6
ΘΠ: 92 °C, 30 sec	46,7	55,5	61,8
ΘΠ: 92 °C, 120 sec	55,3	63,5	78,0

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μεταξύ των νέων μη θερμικών τεχνολογιών, η Υπερυψηλή Πίεση προβάλλει ως μια εναλλακτική μέθοδος ψυχρής παστερίωσης τροφίμων υψηλής διατροφικής αξίας, όπως ο πορτοκαλοχυμός. Είναι γνωστό ότι η θερμική επεξεργασία καταστρέφει τους μικροοργανισμούς του χυμού πορτοκαλιού καθώς και τα ένζυμα υπεύθυνα για την υποβάθμιση του, όμως ταυτόχρονα προκαλεί αλλαγές στο εκλεπτυσμένο άρωμα και γεύση του. Η εφαρμογή της υπερυψηλής πίεσης στα τρόφιμα γενικά, έχει τα ίδια αποτελέσματα ως προς τους μικροοργανισμούς και τα ένζυμα όπως και η θερμική επεξεργασία, χωρίς όμως να επηρεάζει αρνητικά την ποιότητα του τροφίμου. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, έγινε προσπάθεια να προσδιοριστούν ποιοτικά και ποσοτικά κάποια από τα πτητικά συστατικά του αρώματος του πορτοκαλοχυμού, τα οποία συνεισφέρουν στο επιθυμητό του άρωμα και γεύση. Παράλληλα, διερευνήθηκε η επίδραση της παστερίωσης και της υπερυψηλής πίεσης στα συστατικά αυτά.

Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των πτητικών ουσιών χυμού πορτοκαλιού, διερευνήθηκε αρχικά η ανάπτυξη της κατάλληλης μεθόδου GC-MS για το συγκεκριμένο προϊόν. Οι προσπάθειες οδήγησαν στην ανάπτυξη μιας μεθόδου στην οποία ο χυμός πορτοκαλιού εισάγεται στο σύστημα Purge & Trap χωρίς να απαιτείται προεπεξεργασία του δείγματος. Για αυτήν τη μέθοδο απαιτείται μια πολύ μικρή ποσότητα δείγματος, μόλις 2 μ L. Από αυτήν την ανάλυση αναγνωρίστηκαν 19 αρωματικές ενώσεις οι οποίες συνθέτουν το χαρακτηριστικό άρωμα του χυμού πορτοκαλιού. Από αυτές τις αρωματικές ενώσεις μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει το λεμονένιο για το οποίο κατασκευάστηκε καμπύλη αναφοράς και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ποσοτικός προσδιορισμός του λεμονενίου σε φρέσκο χυμό πορτοκαλιού Navel. Εκτός από τον φρέσκο χυμό, αναλύθηκε και χυμός από δύο διαφορετικά στάδια της γραμμής παραγωγής πορτοκαλοχυμού.

Το 15–20 % των πορτοκαλιών ποικιλίας Navel που καλλιεργούνται δεν χρησιμοποιούνται άμεσα, καθώς με την εκχύμωση παράγεται πικρός χυμός ο οποίος μειώνει την ποιοτική και εμπορική αξία του πορτοκαλοχυμού. Η πικρή γεύση

που αποκτά ο ελληνικός πορτοκαλοχυμός μετά τα βασικά στάδια επεξεργασίας του οφείλεται στην λιμονίνη η οποία παράγεται από το λιμονικό οξύ (μονολακτόνη της λιμονίνης), το οποίο εντοπίζεται κυρίως στους σπόρους και στις μεμβράνες των περισσότερων εσπεριδοειδών. Το πρόβλημα της πίκρανης μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη διεργασία της αποπίκρανης κατά τη βιομηχανική παραγωγή χυμών. Στις Ελληνικές βιομηχανίες χρησιμοποιούνται ρητίνες προσρόφησης των λιμονοειδών. Ο χυμός οδηγείται μέσα από τις ρητίνες για την αφαίρεση της λιμονίνης. Για βέλτιστη απόδοση ο χυμός παστεριώνεται. Το στάδιο της αποπίκρανης έχει το πλεονέκτημα παραγωγής μη πικρού χυμού όμως εξαιτίας της ταυτόχρονης παστερίωσης και προσρόφησης μέσω των ρητινών, ορισμένα επιθυμητά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά όπως το άρωμα του πορτοκαλοχυμού υποβαθμίζονται (Polydera, 2005). Αναλύθηκε λοιπόν, χυμός πριν από το στάδιο της αποπίκρανης και χυμός μετά το στάδιο της αποπίκρανης, για τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό των αρωματικών του ουσιών. Πριν την αποπίκραση του χυμού παρατηρήθηκε υποβάθμιση των αρωματικών ενώσεων φαινόμενο που οφείλεται κυρίως στην παστερίωση που έχει υποστεί ο χυμός. Μετά την αποπίκρασή του παρατηρείται μικρή αύξηση των αρωματικών ενώσεων. Αυτή η αύξηση είναι σημαντική αλλά όχι ικανή να επανέλθουν οι αρωματικές ενώσεις στα αρχικά επίπεδα του φρέσκου χυμού.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε σαν δεύτερο βήμα η σύγκριση των αρωματικών πορτοκαλοχυμού θερμικά επεξεργασμένου και επεξεργασμένου με ΥΠ. Στόχος ήταν να διερευνηθεί εάν η ψυχρή παστερίωση ΥΠ οδηγεί σε προϊόντα με καλύτερα αρωματικά και να επιβεβαιωθούν προηγούμενες μελέτες οι οποίες αναγνωρίζουν ότι η εφαρμογή ΥΠ στα προϊόντα πορτοκαλιού οδηγούν στην παραγωγή χυμού με ανώτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Baxter et al., 2005; Jian Pan et al., 2009).

Από τα συνολικά αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι η θερμική παστερίωση οδηγεί σε σημαντική μείωση του λεμονενίου (έως και μείωση 24,73 % στους 92 °C, 2 min) η οποία ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης. Ο ρυθμός μείωσης του λεμονενίου προσδιορίστηκε στις θερμοκρασίες των 80, 85 και 92 °C και στη συνέχεια υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης ίση με 132,9 kJ/mol. Από την τιμή της

ενέργεια ενεργοποίησης παρατηρούμε ότι παράγοντας της θερμοκρασίας επιδρά σημαντικά στον ρυθμό υποβάθμισης του λεμονενίου.

Με εφαρμογή πιέσεων 400 και 700 MPa σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όχι μόνο δεν παρατηρήθηκε υποβάθμιση του λεμονενίου αλλά η πίεση βοήθησε στη μεγαλύτερη αποδέσμευση λεμονενίου από την μικροδομή του χυμού με αύξηση αυτού κατά 7.51 και 17.59 %, αντίστοιχα. Αυτή η αύξηση επιβεβαιώθηκε με επαναληπτικές μετρήσεις.

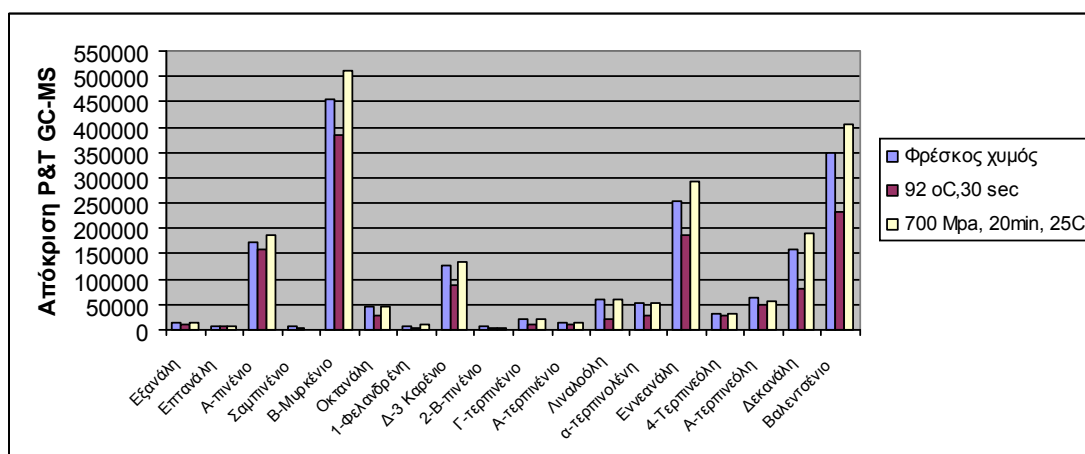
Ακολούθησαν πειράματα υψηλών πιέσεων σε συνδυασμό αυτή την φορά με ήπια θέρμανση στους 40 °C. Από τα πειράματα αυτά, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης του λεμονενίου σε όλες τις πιέσεις σε συνδυασμό με θερμοκρασία 40 °C. Συγκεκριμένα, για χρόνο εφαρμογής της πίεσης 20 min παρατηρήθηκε μείωση 3.5 %, 13.7 % και 22.5 % σε πίεση 100, 400 και 550 MPa, αντίστοιχα. Για χρόνο εφαρμογής της πίεσης 10 min παρατηρήθηκε μείωση 11 % και 18.6 % σε πίεση 400 και 550 MPa, αντίστοιχα. Μάλιστα τα ποσοστά μείωσης φαίνεται να εξαρτώνται έντονα από την τιμή της εφαρμοζόμενης πίεσης. Αντίθετα, ο χρόνος παραμονής (σε σταθερή πίεση) δεν φαίνεται να επιδρά σημαντικά στην υποβάθμιση του λεμονενίου, όσο η ίδια η αύξηση της πίεσης σε συνδυασμό με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Για την καλύτερη σύγκριση της θερμικής και της ψυχρής παστερίωσης ακολουθεί ο συγκεντρωτικός Πίνακας 8.1 με τις τιμές συγκέντρωσης λεμονενίου ως προς την συγκέντρωση του φρέσκου χυμού στις διαφορετικές συνθήκες επεξεργασίας οι οποίες μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Στην βιομηχανία ακολουθείται θερμική παστερίωση του χυμού από πορτοκάλι στους 92 °C από 30 έως 90 sec. Από τον Πίνακα 8.1 παρατηρείται ότι για αυτή τη θερμοκρασία παστερίωσης (για χρόνο 1 min) παρατηρήθηκε μείωση λεμονενίου 10,94 %.

Πίνακας 8.1 Συγκριτικός πίνακας των τιμών συγκέντρωσης λεμονιού [L] ως προς την συγκέντρωση του φρέσκου χυμού [L]_{φρέσκου χυμού} μετά από την εφαρμογή της ψυχρής (ΥΠ) και της θερμικής παστερίωσης.

Πίεση (MPa)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος επεξεργασίας (min)	[L]/[L] _{φρέσκου χυμού} (%)
0,1	80	1	90,51
0,1	85	1	90,38
0,1	92	1	89,06
100	40	20	96,50
400	25	20	107,51
400	40	20	86,29
550	40	20	77,42
700	25	20	117,59

Στη συνέχεια δίνεται το διάγραμμα αποκρίσεων των αρωματικών ενώσεων δειγμάτων που έχουν επεξεργαστεί με εφαρμογή ΥΠ στα 700 MPa για 20 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος σε σύγκριση με αυτές του φρέσκου χυμού και του θερμικά παστεριωμένου χυμού σε βιομηχανικές συνθήκες (92 °C, 30 sec).



Διάγραμμα 8.2 Αποκρίσεις των αρωματικών ενώσεων φρέσκου χυμού, παστεριωμένου χυμού στους 92 °C για 30 sec και χυμού επεξεργασμένου με εφαρμογή ΥΠ στα 700 MPa για 20 min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Με εφαρμογή πίεσης παρατηρήθηκε αύξηση των αρωματικών ενώσεων. Αυτή η αύξηση στη συγκέντρωση δεν έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά σε προηγούμενες μελέτες. Η παρατηρούμενη αύξηση από την παρούσα εργασία θα μπορούσε να αποδοθεί σε πιθανές αλλαγές της μικροδομής της πούλπας του χυμού οι οποίες πιθανόν να λαμβάνουν χώρα κατά την εφαρμογή υψηλής πίεσης της τάξης των 700 MPa.

Στη συνέχεια δείγματα ΥΠ και θερμικής παστερίωσης αποθηκεύτηκαν σε τρεις θερμοκρασίες: 5, 10 και 15 °C. Στόχος ήταν να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας αποθήκευσης στη συγκέντρωση λεμονενίου. Στον Πίνακα 8.2 απεικονίζεται το εναπομένον λεμονένιο σε θερμοκρασία αποθήκευσης 5, 10 και 15 °C για την 40^η ημέρα αποθήκευσης.

Πίνακας 8.2 Εναπομένον λεμονένιο την 40^η ημέρα αποθήκευσης δειγμάτων πορτοκαλοχυμού επεξεργασμένου με Υπερυψηλή Πίεση (ΥΠ) και με Θερμική Παστερίωση (ΘΠ) σε θερμοκρασίες 5, 10 και 15 °C.

Δείγμα	Εναπομένον λεμονένιο (αποθήκευση στους 5 °C)		Εναπομένον λεμονένιο (αποθήκευση στους 10 °C)		Εναπομένον λεμονένιο (αποθήκευση στους 15 °C)	
	%	ppm	%	ppm	%	ppm
ΥΠ: 700 MPa, 20 min	92,4	341,8	86,4	318,0	81,9	302,8
ΥΠ: 400 MPa, 20 min	90,6	306,3	79,3	267,7	70,1	233,7
ΘΠ: 92 °C, 30 sec	91,3	266,3	80,7	235,3	74,2	216,5
ΘΠ: 92 °C, 120 sec	85,6	202,7	83,3	197,3	64,5	152,8

* Συγκέντρωση λεμονενίου φρέσκου χυμού: 314 ± 15 ppm.

Όπως ήταν αναμενόμενο η θερμοκρασία αποθήκευσης επιδρά σημαντικά στη μείωση του λεμονενίου κατά την αποθήκευση σε συνθήκες ψύξης. Αντίθετα, η επεξεργασία δεν φαίνεται να επιδρά στο ρυθμό μείωσης του λεμονενίου κατά την αποθήκευση. Θα πρέπει όμως να επισυμανθεί ότι η επεξεργασία με ΥΠ οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές λεμονενίου από εκείνες του παστεριωμένου χυμού. Σαν

αποτέλεσμα οι τελικές τιμές λεμονενίου των χυμών με ΥΠ είναι υψηλότερες και πλησιέστερες με τις τιμές λεμονενίου του φρέσκου χυμού (304 ppm).

Τέλος μελετήθηκε η μεταβολή του χρώματος (C) κατά την αποθήκευση των επεξεργασμένων δειγμάτων πορτοκαλοχυμού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα επεξεργασμένα δείγματα με εφαρμογή πιέσεων 400 και 700 MPa δεν παρουσίασαν έντονη μεταβολή στο χρώμα του χυμού. Η αποθήκευση των δειγμάτων επεξεργασμένων με ΥΠ για 40 ημέρες στους 15 °C οδήγησε σε μείωση του χρώματος κατά 40 %. Στα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα παρατηρήθηκε μεγαλύτερη υποβάθμιση στο χρώμα τους καθ' όλη την διάρκεια αποθήκευσης τους και μάλιστα σε μείωση μέχρι και 80 % στους 15 °C, περίπου διπλάσια από αυτήν των επεξεργασμένων με ΥΠ. Στον Πίνακα 8.3 απεικονίζεται η % μείωση στο χρώμα του χυμού σε θερμοκρασία αποθήκευσης 5, 10 και 15 °C για την 40^η ημέρα αποθήκευσης.

Πίνακας 8.3 % Μείωση στο χρώμα του χυμού την 40^η ημέρα αποθήκευσης δειγμάτων πορτοκαλοχυμού επεξεργασμένου με Υπερυψηλή Πίεση (ΥΠ) και με Θερμική Παστερίωση (ΘΠ) σε θερμοκρασίες 5, 10 και 15 °C.

Δείγμα	% Μείωση	% Μείωση	% Μείωση
	χρώματος (αποθήκευση στους 5 °C)	χρώματος (αποθήκευση στους 10 °C)	χρώματος (αποθήκευση στους 15 °C)
ΥΠ: 700 MPa, 20 min	22,3	31,0	40,3
ΥΠ: 400 MPa, 20 min	24,0	29,6	31,6
ΘΠ: 92 °C, 30 sec	46,7	55,5	61,8
ΘΠ: 92 °C, 120 sec	55,3	63,5	78,0

Όπως παρατηρείται και από τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα, η εφαρμογή ΥΠ ως μια εναλλακτική μέθοδος ψυχρής παστερίωσης, οδήγησε σε χυμό με εντονότερο άρωμα το οποίο και διατηρήθηκε κατά την αποθήκευση του χυμού σε υψηλότερα επίπεδα από ότι η συμβατική μέθοδος θερμικής παστερίωσης. Αυτό το γεγονός είναι πολύ σημαντικό, καθώς οι βιομηχανίες ακολουθούν τις επιταγές της εποχής

και βρίσκονται σε μια συνεχή προσπάθεια βελτιστοποίησης των ποιοτικών παραμέτρων του πορτοκαλοχυμού (όπως το χρώμα, το άρωμα και η γεύση) κάτι το οποίο η εφαρμογή της ΥΠ, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής, βρέθηκε ότι μπορεί να επιτύχει.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ahmed, A. A.; Watrous, G. H.; Hargrove, G. L.; Dimick, P. S. (1976) Effects of fluorescent light on flavor and ascorbic-acid content in refrigerated orange juice and drinks. *J. Milk Food Technol.* 39 (5), 332–336
- Ahmed, E. M.; Dennison, R. A.; Dougherty, R. H.; Shaw, P. E. (1978). Flavor and odor thresholds in water of selected orange juice components. *J. Agric. Food Chem.*, 26 (1), 187–191.
- Ahmed, E. M.; Dennison, R. A.; Shaw, P. E. (1978) Effect of selected oil and essence volatile components on flavor quality of pumpout orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, 26 (2), 368–372.
- Ahmed, E. M., Denninson, R. A., Dougherty, R. H., & Shaw, P. E. (1978). Effect of non-volatile orange juice components, acid, sugar and pectin on the flavor threshold of d-limonene in water. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 26, 192–194.
- Araki, C., Ito, O. and Sakakibara, H. (1992). Changes of volatile flavor compounds in sweet orange juices by heating. *Journal of Japanese Society of Food Science and Technology* [Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi] 39(6):477–482.
- Arena, E., Fallico, B. & Maccarone, E. (2001). Thermal damage in blood orange juice: kinetics of 5-hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde formation. *International Journal of Food Science and Technology*, 36, (2), 145-151.
- Askar, A.; Bielig, H. J.; Treptow, H. (1973). Aroma modification of orange juice. III. Model test of the decrease of linalool and limonene with respect to the storage of orange juice in bottles and cans. *Dtsch. Lebensm.-Rundsch.*, 69 (10), 360-364.
- Attaway, J. A.; Barron, R. W.; Blair, J. S.; Buslig, B. S.; Carter, R. D.; Dougherty, M. H.; Fellers, P. J.; Fisher, J. F.; Hill, E. C.; Huggart, R. L.; Maraulja, M. D.; Petrus, D. R.; Ting, S. V. (1973). New analytical indicators of processed orange juice quality, 1971- 72. *Proc. Fl. State Hort. Soc.*, 85, 192–203.
- Attaway, J.A., Wolford, R.W., Alberding, G.E., and Edwards, G.J. (1964). Identification of alcohols and volatile organic acids from natural orange essence. *J. Agric. Fd. Chem.* 12, 118–121

- Attaway, J.A., Wolford, R.W., and Edwards, G.J. (1962). Isolation and identification of volatile carbonyl components from orange essence. *J. Agric. Fd. Chem.* 10, 102–104.
- Ayhan Z., Yeom H.W., Zhang Q.H. & Min D.B. (2001). Flavor, color, and vitamin C retention of pulsed electric field processed orange juice in different packaging materials, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(2): 669-674.
- Balaban Publishers: Rehovot, Israel,; pp 1727-1730.
- Barbosa-Cánovas, G. V., Palou, E., & Swanson, B. G. (1997). High hydrostatic pressure food processing. In G.V.Barbosa-Cánovas, U.R.Pathakamury, E.Palou, & B.G.Swanson (Eds.) *Non thermal preservation of foods*, (pp. 9-53) New York, USA: Marcel Dekker Inc.
- Barbosa-Canovas, G.V. & Juliano P. (2008). Food sterilization by combining high pressure and thermal energy. In Gutierrez-Lopez, G., Barbosa-Canovas, G.V., Welti-Chanes, J. and Parada-Arias, E. (Eds), *Food Engineering: Integrated approaches*. New York: Springer, 9-46.
- Barbosa-Canovas, G.V., Schaffner, D.W., Pierson, M.D. & Zhang, Q.H.(2001b). Pulsed light technology. In : *Kinetics of Microbial Inactivation for Alternative Food Processing Technologies*, *Journal of Food Science Special Supplement*, Chicago, 111., U.S.A., 82-85.
- Basak, S., Ramaswamy, H.S. & Simson, B.K. (2001). High pressure inactivation of pectin methyl esterase in orange juice combination treatments, *Journal of Food Biochemistry*, 25, (6), 509-526.
- 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. *InnoV. Food Sci. Emerg. Technol.*, 6 (4), 372–387.
- Bazemore, R.; Goodner, K.; Rouseff, R. (1999) Volatiles from unpasteurized and excessively heated orange juice analyzed with solid phase microextraction and GC- olfactometry. *J. Food Sci.*, 64 (5), 800–803
- Bazemore, R.; Rouseff, R.; Naim, M. (2003) Linalool in orange juice: Origin and thermal stability. *J. Agric. Food Chem.*, 51 (1), 196–199.

Bezman, Y.; Rouseff, R.; Naim, M. (2001). 2-Methyl-3-furanthiol and methional are possible off-flavors in stored orange juice: Aromasimilarity, NIF/SNIF GC-O, and GC analyses. *J. Agric. Food Chem.*, 49 (11), 5425–5432.

Bettini, M.F.M., Shaw, P.E. and Lancas, F.M. (1998). Sensory and analytical evaluations of Brazilian orange juices and aromas. *Fruit Process.* 8(7), 283–287.

Blacie Academic & Professional, Glasgow, UK.

Blank, I. (2002) Sensory Relevance of Volatile Organic sulfur compounds in Food. In *Heteroatomic Aroma Compounds*; Reineccius, G. A., Reineccius, T. A., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC,; Vol. 826, pp 25-53.

Brat, P.; Rega, B.; Alter, P.; Reynes, M.; Brillouett, J. M. (2003). Distribution of volatile compounds in the pulp, cloud, and serum of freshly squeezed orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, 51 (11), 3442–3447.

Buettner, A. ; Schieberle, P. (2001). Evaluation of aroma differences between hand-squeezed juices from valencia late and navel oranges by quantitation of key odorants and flavor reconstitution experiments. *J. Agric. Food Chem.*, 49 (5), 2387–2394.

Buettner, A.; Schieberle, P. (2001). Application of a Comparative Aroma Extract Dilution Analysis to Monitor Changes in Orange Juice Aroma Compounds During Processing. In *Gas Chromatography-Olfactometry: The State of the Art*; Leland, J., Schieberle, P., Buettner, A., Acree, T. E., Eds.; American Chemical Society: Washington DC,; Vol. 782, pp 33-45.

Buettner, A.; Schieberle, P. (2001) Aroma properties of a homologous series of 2,3-epoxyalkanals and trans-4,5-epoxyalk-2-enals. *J. Agric. Food Chem.*, 49 (8), 3881–3884.

Buttery, R. G.; Teranishi, R.; Ling, L. C.; Turnbaugh, J. G. (1990), Quantitative and sensory studies on tomato paste volatiles. *J. Agric. Food Chem.* 38 (1), 336–340.

Butz, P. & Tauscher, B. (2002). Emerging technologies : Chemical aspects. *Food Research International*, 35, 279-284.

C M Lanza, University of Catania, Catania, Italy Copyright 2003, Elsevier Science Ltd. All Rights Reserved, Processed and Derived Products of Oranges

- Cameron, R. G.; Baker, R. A.; Buslig, B. S.; Grohmann, K. (1999). Effect of juice extractor settings on juice cloud stability. *J. Agric. Food Chem.*, 47 (7), 2865–2868.
- Carpi, G., Squarcina, N., Gola, S., Rovere, P., Pedrielli, R. & Bergamaschi, M. (1999). Application of high pressure treatment to prolong the refrigerated shelf-life of sliced cooked ham. *Industria Conserve*, 74, 327–339.
- Chan, H. T., Jr.; Cavaletto, C. G. (1986). Effects on deaeration and storage temperature on quality of aseptically packaged guava puree. *J. Food Sci.*, 51 (1), 165–171.
- Cheftel, J. C. & Culioli, J. (1997). Effects of high pressure on meat : a review. *Meat Science*, 46, 211-236
- Cheftel, J. C. (1995). Review: High-pressure, microbial inactivation and food preservation. *Food Science and Technology International*, 1, 75-90.
- Cheftel, J.C. (1995). Review : high pressure, microbial inactivation and food preservation. *Food Science and Technology International*, 1 (2/3), 75-90.
- Chen, C.S., Shaw, P.E & Parish, M.E. (1993). Orange and tangerine juices. In : Nagy, S., Chen, C.S., Shaw, P.E. (Eds.), *Fruit juice processing Technology*, pp.110-165. AGSCIENCE, Inc., Auburndale, Florida.
- Datta, A.K., & Davidson, P.M., (2001). Microwave and radio frequency processing. In : *Kinetics of Microbial Inactivation for Alternative Food Processing Technologies*, *Journal of Food Science Special Supplement*, Chicago, Ill., U.S.A., 32-41.
- Djordjevic, D., Cercaci, L., Alamed, J., McClements, D.J. and Decker, E.A. (2008). Chemical and physical stability of protein and gum arabic-stabilized oil-in-water emulsions containing limonene. *J. Food Sci.* 73(3), 167–172.
- Donsi, G., Ferrari, G. & Di Matteo, M., (1996) High pressure stabilization of orange juice: evaluation of the effects of process conditions, *Italian Journal of Food Sciences*, 8 (2), , p.99-106.
- Dreher, J. G.; Rouseff, R.; Naim, M. (2003). GC-olfactometric characterization of aroma volatiles from the thermal degradation of thiamin in model orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, 51 (10), 3097–3102.
- Dupaigne, P. (1962) The effect of light upon orange juice and orange drinks. *Fruits (Paris)*, 17, 407–409.

- Dürr, P., Schobinger, U. and Maldvoger, R. (1981). Aroma quality of orange juice after filling and storage in soft packages and glass bottles. *Lebensmitt. Verpackungs* 20, 91–93.
- Fan, X. (2004) Involvement of volatile sulfur compounds in ionizing radiation-induced off-odor of fresh orange juice. *J. Food Sci.*, 69 (8), C593-C598.
- Farkas D. F., Hoover D. G., (2001). High Pressure Processing, *Journal of Food Processing: Kinetics of Microbial Inactivation for Alternative Food Processing Technologies*,.
- Farnworth, E.R., Lagace, M., Couture, R., Yaylayan, V. and Stewart, B. (2001). Thermal processing, storage conditions, and the composition and physical properties of orange juice. *Food Research International* 34(1):25–30.
- Farr, D. (1990). High pressure technology in the food industry. *Trends in Food Science and Technology*, 14-16.
- Fellers, P.J. and Carter, R.D.(1993). Effect of thermal processing and storage of chilled orange juice on flavor quality. *Fruit Process.* 3(12), 436–441.
- Fernandez Garcia, A., Butz, P. & Tauscher, B. (2001b). Effects of high pressure processing on carotenoid extractability, antioxidant activity, glucose diffusion, and water binding of tomato puree. *Journal of Food Science*, 66(7), 1033-1038.
- Foley, D. M.; Pickett, K.; Varon, J.; Lee, J.; Min, D. B.; Caporaso, F.; Prakash, (2002) A. Pasteurization of fresh orange juice using gamma irradiation: Microbiological, flavor, and sensory analyses. *J. Food Sci.*, 67 (4), 1495–1501.
- Fonberg-Broczek, M., Windyga, B., Szczawiński, J., Szczawińska, M., Pietrzak, D. & Prestamo, G. (2005). High pressure processing for food safety. *Acta Biochimica Polonica*, 52(3), 721-724.
- Galazka, V. B. & Ledward, D. A. (1995). Developments in high pressure food processing. *Food Technology International Europe*, 123-125.
- Garriga, M., Grebol, N., Aymerich, M.T., Monforta, J.M. & Hugas, M. (2004). Microbial inactivation after high-pressure processing at 600 MPa in commercial meat products over its shelf life. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 5, 451– 457.

- Gocmen, D. ; Elston, A.; Willians, T.; Parish, M.; Rouseff, R. L. (2005) Identification of medicinal off-flavors generated by Alicyclobacillus species in orange juice using GC-Olfactometry and GCMS. *Lett. Appl. Microbiol.*, 40, 172–177.
- Goodner, J.K. Braddock, R.J. & Parish, M.E & Sims, C.A. (1999). Cloud stabilization of orange juice by high pressure processing, *Journal of Food Science*, 64, (4), 699-700.
- Goodner, J.K. Braddock, R.J. & Parish, M.E. (1998). Inactivation of pectinesterase in orange and grapefruit juices by high pressure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1997-2000.
- Granzer, R. (1983) Effect of light radiation on orange juice in clear glass bottles filled industrially. *Ind. Obst. Gemues*. 68 (7), 263–266.
- Graumlich, T.R. ; Marcy, J.E.; Adams, J. P. (1986). Aseptically packaged orange juice and concentrate: a review of the influence of processing and packaging conditions on quality. *J. Agric. Food Chem.*, 34 (3), 402–405.
- Hagenmeier, R.D. and Shaw, P.E. (2002). Changes in volatile components of stored tangerines and other specialty citrus fruits with different coatings. *J. Food Sci.* 67(5), 1742–1745.
- Haleva-Toledo, E. ; Naim, M.; Zehavi, U.; Rouseff, R. L. (1999). Formation of alpha-terpineol in citrus juices, model and buffer solutions. *J. Food Sci.*, 64 (5), 838–841.
- Hendrickx M.E, Knorr D., (2001) *Ultra High Pressure Treatments of Foods*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, , New York.
- Heremans, K. (1995). High pressure effects on biomolecules. In: D.A. Ledward, R.G. Earnshaw, D.E. Johnson & A.P.M. Hasting (Eds.). *High Pressure Processing of Foods*, Nottingham University Press, Sutton Bonington, 81–98.
- Hernandez, E.; Chen, C. S.; Shaw, P. E.; Carter, R. D.; Barros, S. (1992). Ultrafiltration of orange juice: effect on soluble solids, suspended-solids, and aroma. *J. Agric. Food Chem.*, 40(6), 986–988.
- Hernando Saiz, A., Tarrago Mingo, S., Purroy Balda, F., Tonello Samson, C. (2008). Advances in design for successful commercial high pressure food processing. *Food Australia*, 60(4), 154-156.

- Hinterholzer, A.v; Schieberle, P. (1998). Identification of the most odouractive volatiles in fresh, hand-extracted juice of Valencia late oranges by odour dilution techniques. *FlaV. Fragr. J.*, 13 (1), 49–55.
- Hite, B.H. (1899). The effect of pressure in the preservation of milk. *West Virginia Agricultural Experiment Station Bulletins*, 58, 15-35.
- Hodgins, A.M., Mittal, G.S. and Griffiths, M.W. 2002. Pasteurization of fresh orange juice using low-energy pulsed electrical field. *Journal of Food Science* 67(6):2294–2299
- Holdsworth S.D., (1997) *Thermal processing of packaged foods*, Blackie Academic & Professional an imprint of Chapman & Hall,.
- Hori, K., Manabe, Y., Kaneko, M. and others. (1992). The development of high pressure processor for food industries. In: Balny, C. & others (Eds). *High Pressure and Biotechnology. Colloque INSERM/John Libbey Eurotext Ltd* 224, 499-507.
- Hunter, G.L.K., and Brogden, W.B. (1965a). Analysis of terpene and sesquiterpene hydrocarbon in some citrus oils. *J. Fd. Sci.* 30, 383–387.
- Hunter, G.L.K., and Moshonas, M.G. (1965). Isolation and identification of alcohols in cold-pressed Valencia orange oil by liquid–liquid extraction and gas-chromatography. *Anal. Chem.* 37, 378–380.
- Hyoung, S.L. and Coates, G.A. (2003). Effect of thermal pasteurization on Valencia orange juice color and pigments. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* 36(1):153–156
- Ikeda, R.M., and Spitler, E.M. (1964). Isolation, identification, and gas-chromatographic estimation of some esters and alcohols of lemon oil. *J. Agric. Fd. Chem.* 12, 114–117.
- J. Agric. Food Chem.*, 40 (5), 764–767.
- J. Agric. Food Chem.*, 55 (14), 5761–5767.
- Jia, M., Zhang, Q.H. & Min, D.B.(1999). Pulsed electric field processing effects on flavor compounds and microorganisms of orange juice. *Food Chemistry*, 65(4), 445-451.

- Jjian Pan, Haixiang Wang¹, Huiming Xie, Yi Yang and Qingmei Zeng (2009) Effect of ultra high hydrostatic pressure on concentrations of limonene, α -terpineol and carvone in navel orange juice. Engineering Research Center of Bio-Process Hefei University of Technology Ministry of Education 193 Tun Xi Road, Hefei, Anhui, China Accepted for Publication
- Johnson, J. R.; Braddock, R. J.; Chen, C. S. (1996) Flavor losses in orange juice during ultrafiltration and subsequent evaporation. *J. Food Sci.*, 61 (3), 540–543.
- Jongen Wim, (2002). *Fruit and vegetable processing, Improving quality*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge England, , p.31, 346-358
- Jordan, M. J.; Goodner, K.; Laencina, J. (2003). Deaeration and pasteurization effects on the orange juice aromatic fraction. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 36, 391–396.
- Jordan, M. J.; Tillman, T. N.; Mucci, B.; Laencina, J. (2001). Using HS-SPME to determine the effects of reducing insoluble solids on aromatic composition of orange juice. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, 34 (4), 244–250
- Kaanane, A.; Kane, D.; Labuza, T. P. (1988) Time and temperature effect on stability of moroccan processed orange juice during storage. *J. Food Sci.*, 53 (5), 1470–1473.
- Kennedy, J. F.; Rivera, Z. S.; Lloyd, L. L.; Warner, F. P.; Jumel, K. (1992) L-Ascorbic acid stability in aseptically processed orange juice in TetraBrik cartons and the effect of oxygen. *Food Chem.*, 45 (5), 327–331.
- Kealey, K. S.; Kinsella, J. E. (1979). Orange juice quality with an emphasis on flavor components. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 11 (1), 1–40.
- Kimball Dan A., (1999), *Citrus Processing*, An Aspen Publication, p.1-33, 191-289.
- Kirchner, J.G., & Miller, J.M. (1957). Volatile water-soluble and oil constituents of Valencia orange juice. *Agricultural and Food Chemistry*, 5(4), 283-291
- Knorr, D. (1993). Effects of high hydrostatic pressure process on food safety and quality, *Food Technology*, 47, 156-161.
- Knorr, D., Heinz, V. & Buckow, R. (2006). High pressure application for food biopolymers. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1764, 619–631

- Laencina, J.; Nun˜ez, E.; Nun˜ez, J. M.; Godos, A. M. (1998). Evolution of Volatile Constituents in Single and Concentrated Juices of Lemon. In *Citriculture: Proceedings of the Sixth International Citrus Congress*; Goren, R., Mendel, K., Goren, N., Eds.;
- Lee, H.S. & Coates, G.A. (1999a). Thermal pasteurization effects on color red grapefruit juices. *Journal of Food Science*, 64(4), 663-666.
- Lee, J.BH., Ozcelik, B & Min, D.B. (2003). Electron donation mechanism of β -carotene as a free radical acid content in vegetable processing. *Food Chemistry*, 1, 15-22.
- Lee, H. S.; Nagy, S. (1988). Relationship of Sugar Degradation to Detrimental Changes in Citrus Juice Quality. *Food Technol.*, 42 (11), 91–94.
- Leizeron, S.; Shimoni, (2005)E. Stability and sensory shelf life of orange juice pasteurized by continuous ohmic heating. *J. Agric. Food Chem.*, 53 (10), 4012–4018
- Lin, J. M.; Rouseff, R. L.; Barros, S.; Haim, M. (2002) Aroma composition changes in early season grapefruit juice produced from thermal concentration. *J. Agric. Food Chem.*, 50 (4), 813–819.
- Ludikhuyze, L., Van Loey, A., Indrawati, Smout, C., & Hendrickx, M. (2003). Effects of combined pressure and temperature on enzymes related to quality and vegetables: from kinetic information to processing engineering aspects. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 43, 527-586.
- Lund, D.B. (1975). Heat processing. In: Fennema, O.R. (Ed.), *Principles of Food Science, Part II. Physical Principles of Food Preservation*, pp. 31-92. Marcel Dekker. Inc., New York.
- Mahattanatawee, K.; Rouseff, R. L.; Goodner, K. L. (2004) Quantification of beta-damascenone in orange juice using headspace standard addition SPME with selected ion GC-MS. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 228, U65-U65.
- Mahattanatawee, K.; Rouseff, R.; Valim, M. F.; Naim, M. (2005). Identification and aroma impact of norisoprenoids in orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, 53 (2), 393–397.
- Mannheim, C. H.; Havkin, M. (1981) Shelf-life of aseptically bottled orange juice. *J. Food Process. Preserv.*, 5 (1), 1–6.

- Marin, A. B.; Acree, T. E.; Hotchkiss, J. H.; Nagy, S. (1992) Gas chromatography-olfactometry of orange juice to assess the effects of plastic polymers on aroma character. *J. Agric. Food Chem.*, 40 (4), 650–654
- Marcotte, M. ; Stewart, B.; Fustier, P. (1998). Abused thermal treatment impact on degradation products of chilled pasteurized orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, 46 (5), 1991–1996.
- Marcy, J. E.; Graumlich, T. R.; Grandall, P. G.; Marshall, M. R. (1984) Factors affecting storage of orange concentrate. *J. Food Sci.*, 49 (6), 1628–1629.
- Marcy, J. E.; Hansen, A. P.; Graumlich, T. R. (1989). Effect of storage temperature on the stability of aseptically packaged concentrated orange juice and concentrated orange drink. *J. Food Sci.*, 54 (1), 227–228.
- Mcdonald, C.J, Loyd, S.W., Vitale, M.A., Petersson, K.& Innings, F (2000). Effects of pulsed electric fields on microorganisms in orange juice using electric field strengths of 30 and 50 kV/cm. *Journal of Food Science*, 65(6), 984-989.
- Mertens, B. & Deplace, G., (1993). Engineering aspects of high-pressure technology in the food industry, *Food Technology*, 47(6), , p.164-169.
- Mertens, B. & Knorr, D. (1992). Developments of non thermal processes for food preservation. *Food technology* , 45(5),124,126-133.
- Messens, W., Van Camp, J., & Huyghebaert, A. (1997). The use of high pressure to modify the functionality of food proteins. *Trends in Food Science and Technology*, 8, 107-112.
- Meyer, R.S., Cooper, K.L., Knorr, D. & Lelieveld, H.L.M. (2000). High pressure sterilization of foods. *Food technology*, 54(11), 67-72.
- Min, S., Jin, Z.T., Min, S.K., Yeom, H. and Zhang, Q.H. (2003). Commercial-scale pulsed electric field processing of orange juice. *Journal of Food Science* 68(4):1265–1271
- Mohsen, S.M., El-Hashimy, F.S.A. and El-Ashmawy, A.G. (1986b). Effect of method of extraction and pasteurization on grapefruit juice properties and its volatile components. *Egyptian Journal of Food Science* 14(2):397–407.
- Moshonas, M. G.; Shaw, P. E. (1994). Quantitative determination of 46 volatile constituents in fresh, unpasteurized orange juices using dynamic headspace gas chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, 42 (7), 1525–1528.

- Moshonas, M. G.; Shaw, P. E.(1989). Flavor evaluation and volatile flavor constituents of stored aseptically packaged orange juice. *J. Food Sci.*, 54 (1), 82–85.
- Moshonas, M.G. and Shaw, P.E. (2000). Changes in volatile flavour constituents in pasteurized orange juice during storage. *Journal of Food Quality* 23(1):61–71.
- Moshonas, M. G.; Shaw, P. E. (1989) Changes in composition of volatile components in aseptically packaged orange juice during storage. *J. Agric. Food Chem.*, 37 (1), 157–161.
- Moshonas, M.G., and Shaw P.E. (1979). Composition of essence oil from overripe oranges. *Agric. Fd. Chem.* 27, 1337–1339
- Mottram, D. S.; Mottram, H. R., (2002)An Overview of the Contribution of Sulfur-Containing Compounds to the Aroma in Heated Foods. In *Heteroatomic Aroma Compounds*; Reineccius, G. A., Reineccius, T. A., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC,; Vol. 826, pp 73-92.
- Mozhaev, V.V., Heremans, K., Frank, J., Masson, P. & Balny, C. (1994). Exploiting the effects of high hydrostatic pressure in biotechnological applications. *Trends in Biotechnology*, 12, 1219-1225
- Mussa, D.M. & Ramaswamy, H.S. (1997). Ultra High Pressure Pasteurization of Milk: Kinetics of Microbial Destruction and Changes in Physico-chemical Characteristics. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 30, 551-557.
- Nagy, S.; Nordby, H. E. (1970)Effects of storage conditions on lipid composition of commercially prepared orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, 18 (4), 593
- Nagy, S.; Randall, V. (1973) Use of furfural content as an index of storage temperature abuse in commercially processed orange juice. *J. Agric. Food Chem.*, 21 (2), 272–275
- Nagy, S.; Rouseff, R. L.; Lee, H. S.(1989) Thermally Degraded Flavors in Citrus Juice Products. In *Thermal Generation of Aromas*; Parliment, T. H., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC,; pp 331–345.

- Nagy, S.; Shaw, P. E. (1990) Factors Affecting the Flavor of Citrus Fruit. In Food FlaVors: The FlaVour of Fruits; Morton, I. D., Macleod, A. J., Eds.; Elsevier: Amsterdam,; Vol. 3C, pp 93-124.
- Naim, M., Schutz, O., Zehavi, U., Rouseff, R.L. and Haleva T.E. (1997). Effects of orange juice 19 Oranges and Citrus Juices 353 fortification with thiols on p-vinylguaiacol formation, ascorbic-acid degradation, browning, and acceptance during pasteurization and storage under moderate conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45(5):1861–1867.
- Naim, M.; Striem, B. J.; Kanner, J.; Peleg, H. (1988) Potential of ferulic acid as a precursor to off-flavors in stored orange juice. *J. Food Sci.*, 53 (2), 500–503.
- Niebar,U. & Stellhammer,T.H. (2001a). High pressure processing of orange juice: kinetics of pectinmethylesterase inactivation, *Journal of Food Science*, 66, (2), 328-331.
- Nikdel, S., Chen, C.S., Parish,M.E. MacKellar, D.G. & Friedrich, L.M.(1993). Pasteurization of citrus juice with microwave energy in a continuous-flow unit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
- Nisperos-Carriedo, M. O. ; Shaw, P. E. (1990) Comparison of volatile flavor components in fresh and processed orange juices. *J. Agric. Food Chem.*, 38 (4), 1048–1052.
- Norby, H.E., & Nagy, S. (1980). Processing of oranges and tangerines. In: Nelson, P.E., Tressler , D.K. (Eds.), *Fruit and Vegetable Juice Processing Technology*, 3rd ed., pp.35-96. AVI Publishing Company, Westport, Connecticut.
- Parish M.E. (1998a). High Pressure inactivation of *Saccharomyces cerevisiae* endogenous microflora and pectinmethylesterase in orange juice, *Journal of Food Safety* , 18 (1), 57-65.
- Passy, N. (1983) Off-Flavors from Packaging Materials in Food Products; Some Case Studies. In *Instrumental Analysis Foods: Recent Progress*; Charalambous, G., Inglett, G., Eds.; Academic: New York, NY,; Vol. 1, pp 413-421.
- Patterson, M.F. (2005). Microbiology of pressure-treated foods. *Journal of Applied Microbiology*, 98, 1400-1409.
- Peleg, H.; Naim, M.; Zehavi, U.; Rouseff, R. L.; Nagy, S. (1992) Pathways of 4-vinylguaiacol formation from ferulic acid in model solutions of orange juice.

- Peleg, M. (1999). On calculating sterility in thermal and non thermal preservation methods. *Food Research International*, 32, 271-278
- Petersen, M.A., Tønder, D. and Poll, L. (1998). Comparison of normal and accelerated storage of commercial orange juice – Changes in flavour and content of volatile compounds. *Food Qual. Prefer.* 9(1–2), 43–51.
- Peterson, D. ; Reineccius, G. A. (2002) Biological Pathways for the Formation of Oxygen-Containing Aroma Compounds. In *Heteroatomic Aroma Compounds*; Reineccius, G. A., Reineccius, T. A., Eds. American Chemical Society: Washington DC,; Vol. 826, pp 227-242
- Petrus, D. R. ; Dougherty, M. H.; Wolford, R. W. (1970). Quantitative total aldehydes test useful in evaluating and blending citrus essences and concentrated citrus products. *J. Agric. Food Chem.*, 18 (5), 908–910.
- Pilar Ruiz Perez –Cacho and Russell, (2008) Processing and Storage Effects on Orange Juice Aroma: A Review *J. Agric. Food Chem.*, 56, 9785–9796
- Pilar-Cano, M., Hernandez, A. & De Ancos, B. (1997). High pressure and temperature effects on enzyme inactivation in strawberry and orange products. *Journal of Food Science*, 62, (1), 85-88.
- Pino, J. (1982). Correlation between sensory and gas-chromatographic measurements on orange volatiles. *Acta Alimentaria* 11(1):1–9.
- Plotto, A.; Margaria, C. A.; Goodner, K. L.; Goodrich, R.; Baldwin, E. A. (2004). Odour and flavor thresholds for key aroma components in an orange juice matrix: terpenes and aldehydes. *FlaV. Fragr. J.*, 19 (6), 491–498.
- Porretta, S., Birzi, A., Ghizzoni, C. and Vicini, E. (1995). Effects of ultra high hydrostatic pressure treatment on the quality of tomato juice *Food Chem.* 52(1), 35–41.
- Proctor, B. E. ; Kenyon, E. M. (1949) Objective evaluation of odor deterioration in orange oil. *Food Technol.*, 3, 387–392.
- Qiu, X., Sharma, S., Tuhela, L., Jia, M. and Zhang, Q.H. 1998. An integrated PEF pilot plant for continuous non thermal pasteurization of fresh orange juice. *Transactions of the ASAE* 41(4):1069–1074.

- Radford, T.; Kawashim, K.; Friedel, P. K.; Pope, L. E.; Gianturc, M. A. (1974) Distribution of volatile compounds between pulp and serum of some fruit juices. *J. Agric. Food Chem.*, 22 (6), 1066–1070.
- Rassis, D.; Saguy, I. S. (1995) Kinetics of aseptic concentrated orange juice quality changes during commercial processing and storage. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 30 (2), 191–198
- Raso, J., Calderon, M.L., Gongora, M., Barbosa-Canovas, G. & Swanson, B.g. (1998). Inactivation of mold ascospores and conidiospores suspended in fruit juices by pulsed electric fields. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*.
- Rebeck, H.M (1995). Processing of citrus juices. In: Ashurst, P.R. (Eds.), *Production and Packaging of non-Carbonated Fruit and Fruit Beverages*, 2nd ed., pp 221-252.
- Reyns K.M.F.A. Soontjens C.C>F., Cornelis K., Weemaes C.A., Hendrickx M.E. & Michiels C.W. (2000). Kinetic analysis and modeling of combined high pressure temperature inactivation of the yeast *Zygosaccharomyces bailii*. *International Journal of Food Microbiology*, 56, (2-3), 199-210.
- Rodopulo, A.K. (1988). Aromatic compounds in orange juice. *Pishchevaya Promyshlennost' No. 12:24–25*.
- Rouseff, R. L. (2002). Analytical Methods to Determine Volatile Sulfur Review *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 56, No. 21, 2008 9795 Compounds in Foods and Beverages. In *Heteroatomic Aroma Compounds*; Reineccius, G. A., Reineccius, T. A., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC,; Vol. 826, pp 10-32.
- Rouseff, R. L; Bazemore, R.; Goodner, K.; Naim, M., (2001). GC-Olfactometry with Solid Phase Microextraction of Aroma Volatiles from Heated and Unheated Orange Juice. In *Headspace Analysis of Foods and Flavors*; Rouseff, R., Cadwallader, K., Eds.; Kluwer Publishing: New York, NY,; Vol. 488, pp 101-112.
- Rouseff, R. L.; Dettweiler, G. R.; Swaine, R. M.; Naim, M.; Zehavi, U. (1992) Solid-phase extraction and hplc determination of 4-vinyl guaiacol and its precursor, ferulic acid, in orange juice. *J. Chromatogr. Sci.*, 30 (10), 383–387.
- Rouseff, R. L.; Nagy, S.; Naim, M.; Zahavi, U. (1992). Off-Flavor Development in Citrus Juice Products. In *Off-Flavors in Foods and Beverages*, *Dev. Food Sci.* Vol. 29; Charalambous, G., Ed.; Elsevier: New York, NY,; Vol. 28, pp 211-227.

- Rouseff, R.; Naim, M. (2000). Citrus Flavor Stability. In *FlaVor Chemistry. Industrial and Academic Research*; Risch, S. J., Ho, C.-T., Eds.; American Chemical Society: Washington DC,; Vol. 756, pp 101-121.
- Ruiz Perez-Cacho, P.; Mahattanatawee, K.; Smoot, J. M.; Rouseff, R. (2007) Identification of sulfur volatiles in canned orange juices lacking orange flavor. *J. Agric. Food Chem.*, 55 (14), 5761–5767.
- Sagi, I.; Mannheim, C. H. (1988). Shelf-Life of Enzymatically Deaerated Fresh Chilled Citrus Juice. In *Citriculture: Proceedings of the Sixth International Citrus Congress*; Goren, R., Mendel, K., Goren, N., Eds.; Balaban Publishers: Rehovot, Israel,; pp 1737-1742.
- Sadler, G. D.; Braddock, R. J. (1991) Absorption of citrus flavor volatiles by low-density polyethylene. *J. Food Sci.*, 56 (1), 35-37.
- San Martin, M.F., Barbosa-Canovas, G.V., & Swanson, B.G. (2002). Food processing by high hydrostatic pressure. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42, 627-645.
- Sastry, S.K. & Barach, J.T. (2001). Ohmic and inductive heating. In: *Kinetics of Microbial Inactivation for Alternative Food Processing Technologies*, Journal of Food Science Special Supplement, Chicago, I11., U.S.A., 42-46.
- Sharon-Asa L, Shalit M, Frydman A, Bar E, Holland D, Or E, Lavi U, Lewinsohn E, Eyal Y.. (2003). Citrus fruit flavor and aroma biosynthesis: isolation, functional characterization, and developmental regulation of *Cstps1*, a key gene in the production of the sesquiterpene aroma compound valenceno. *Plant J.* 36:664–674.
- Shaw, P. E. ; Wilson, C. W. (1980) Importance of Selected Volatile Components to Natural Orange, Grapefruit, Tangerine and Mandarin Flavors. In *Citrus Nutrition and Quality*; Nagy, S., Attaway, J. A., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC,; Vol. 143, pp 167-190.
- Shaw, P.E & Moshonas, M.G. (1997). Quantification of volatile constituents in orange juice drinks and its use for comparison with pure juices by multivariate analysis. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 30, 497-501.
- Shaw, P.E. (1979). Review of quantitative analysis of citrus essential oils. *J. Agric. Fd. Chem.* 27, 246–256.

- Shaw, P.E. (1986). The flavour of non-alcoholic fruit beverages. In Food Flavours. Part B. The Flavour of Beverages (I.D. Morton and A.J. Macleod, eds.) pp. 347–360, Elsevier, New York, NY.
- Shaw, P.E. (1991). Fruits II. In Volatile Compounds in Foods and Beverages (H. Maarse, ed.) pp. 305–327, Marcel Dekker, New York, NY.
- Smoot, C. (1999). Heat distribution and heat penetration trials as a basis for evaluating nonuniformity of lethality in batch overpressurereport precessing. Ph.D. thesis, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium.
- Soares, N. F. F.; Hotchkiss, J. H. (1999)Comparative effects of deaeration and package permeability on ascorbic acid loss in refrigerated orange juice. *Packag. Technol. Sci.*, 12 (3), 111–118
- Spoto, M.H.F., Domarco, R.E., Walder, J.M.M., Hoekstra, R.M.S. and Andrade, D.F. (1993). Preservation of concentrated orange juice by gamma radiation. II. Sensorial characteristics. *Boletim da Sociedade Brasileira de Ciencia e Tecnologia de Alimentos* 27(2):96–104.
- Stanley, W.L., Ikeda, R.M., Vannier, S.H., and Rolle, I.A. (1961). Determination of the relative concentration of the major aldehydes in lemon, orange and grapefruit oils by gas chromatography. *J. Fd. Sci.* 26, 43–48.
- Stoforos, N.G. (1995). Thermal process design- review. *FOOD control*, 6(2), 81-94.
- Stumbo, C.R. Purohit, K.S. & Ramakrishnan, T.V. (1975). Thermal process lethality guide for low-acid foods in metal containers. *Journal of Food Science*, 40,1316-1323.
- Sutherland, J. B.; Tanner, L. A.; Moore, J. D.; Freeman, J. P.; Deck, J.; Williams, A. J. (1995). Conversion of ferulic acid to 4-vinylguaiacol by yeasts isolated from frozen concentrated orange juice. *J. Food Prot.*, 58 (11), 1260–1262
- Swingle, W. T (1943). The botany of Citrus and its relatives of the orange subfamily. In *The Citrus Industry*; Webber, H. J., Batchelor, L. D., Eds.; University of California Press: Berkeley, CA,; Vol. 1.
- Tajchakavit, S.,& Ramaswamy, H.S., (1997). Thermal vs. microwave inactivations kinetics of pectin methylesterase in orange juice under batch mode heating conditions. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 30, 85-93.

- Tajchakavit, S., & Ramaswamy, H.S., (1998). Enhanced destruction of spoilage microorganisms in apple juice during continuous flow microwave heating. *Food Research International*, 31 (10), 713-722.
- Tatum, J. H.; Nagy, S.; Berry, R. E. (1975). Degradation products formed in canned single-strength orange juice during storage. *J. Food Sci.*, 40 (4), 707–709.
- Tavera-Loza H. (1999). Monoterpenes in essential oils; biosynthesis and properties. In *Chemicals via Higher Plant Bioengineering*. E. Shahidi, Ed. Kluwer Academic Publishers and Plenum Press, New York.
- Teo, A.Y.L., 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. *Journal of Food Protection*, 64,(8), 1122-1127.
- Ting, S.V & Rouseff, R.L. (1986). Morphology and physiology. In: Tannenbaum, S.R & Walstra, P. (Eds.), *Citrus Fruits and their Products (Analysis and Technology)*, pp. 1-6, 36. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Toepfl, S., Mathys, A., Heinz, V., & Knorr, D. (2006). Review: Potential of high hydrostatic pressure and pulsed electric fields for energy efficient and environmentally friendly food processing. *Food Reviews International*, 22, 405-423.
- Tonder, D.; Peterson, M. A.; Poll, L.; Olsen, C. E. (1998) Discrimination between freshly made and stored reconstituted orange juice using GC odour profiling and aroma values. *Food Chem.*, 61 (1/2), 223–229.
- Tonello, C., Kesenne, S., Muterel, C., & Jolibert, F. (1997). Effect of high hydrostatic pressure treatments of shelf- life of different fruit products. In: K. Heremans (Ed.), *High pressure research in the biosciences and biotechnology*, 439-442, Leuven University press, Leuven, Belgium.
- Torres, J.A. & Velazquez, G. (2005). Commercial opportunities & research challenges in the high pressure processing of foods. *Journal of Food Engineering*, 67, 95-112.
- Trammell, D. J.; Dalsis, D. E.; Malone, C. T. (1986) Effect of Oxygen on Taste, Ascorbic-Acid Loss and Browning for Htst-Pasteurized, Single-Strength Orange Juice. *J. Food Sci.*, 51 (4), 1021–1023.

- Van Willige, R. W. G.; Linssen, J. P. H.; Legger-Huysman, A.; Voragen, A. G. J. (2003). Influence of flavour absorption by foodpackaging materials (low-density polyethylene, polycarbonate and polyethylene terephthalate) on taste perception of a model solution and orange juice. *Food Addit. Contam.*, 20 (1), 84–91.
- Velduis, M.K. (1971). Orange and tangerine juices. In : Tressler, D.K. Joslyn, M.A. (Eds.), *Fruit and Vegetable Juice Processing Technology*, 2 nd ed., pp. 31-91. AVI Publishing Company, Westport, Connecticut.
- Versteeg, C., Rombouts, F.M. Spaansen, C.H. & Pilnik, W. (1980). Thermostability and orange juice cloud destabilizing properties of multiple pectinesterases from orange. *Journal of Food Science*, 45, 969-971.
- Vora JD, Matthews RF, Crandall PG, Cook R. (1983). Preparation and chemical composition of orange oil concentrates. *J. Food Sci.* 48: 1197–1199.
- Walsh, M.; Rouseff, R.; Naim, M. (1997) Determination of furaneol and p-vinylguaiacol in orange juice employing differential UV wavelength and fluorescence detection with a unified solid phase extraction. *J. Agric. Food Chem.*, 45 (4), 1320–1324.
- Weiss EA. (1997). *Essential Oils Crops*. Wallingford: CAB International.
- Winterhalter, P. ; Rouseff, R. (2002). Carotenoid-Derived Aroma Compounds: An Introduction. In *Carotenoid-Derived Aroma Compounds*; Winterhalter, P., Rouseff, R., Eds.; American Chemical Society: Washington DC,; Vol. 802, pp 1-17.
- Winterhalter, P.; Bonnlander, B. (2001). Aroma-Active Benzofuran Derivatives: Analysis, Sensory Properties and Pathway of Formation. In *Aroma Active Compounds in Foods. Chemistry and Sensory Properties*; Takeoka, G. R., Guentert, M., Engel, K.-H., Eds.; American Chemical Society: Washington DC,; Vol. 794, pp 21-32
- Xin Lu, L. (2001). China's citrus production: retrospect, present situation and future prospects. *Proc.China – FAO Citrus Symp.*, May 2001, 151–165
- Yaldagard, M., Mortazavi, S.A. & Tabatabaie F. (2008). The principles of ultra high pressure technology and its application in food processing/preservation: A review of microbiological and quality aspects. *African Journal of Biotechnology*, 7(16), 2739–2767.

- Yen, G.C. and Lin, H.T. (1996). Comparison of high pressure treatment and thermal pasteurization effects on the quality and shelf life of guava puree. *Int. J. Food Sci. Tech.* 31(2), 205–213.
- Yeom H.W., Streaker, C.B., Zhang, Q.H., & Min, D.B. (2000a). Effects of pulsed electric fields on the activities of microorganisms and pectin methyl esterase in orange juice. *Journal of Food Science*, 65 (8), 1359-1363.
- Yeom H.W., Streaker, C.B., Zhang, Q.H., & Min, D.B. (2000a). Effects of pulsed electric fields on the quality of orange juice and comparison with heat pasteurization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(10),4597-4605.
- Yongkun, M., Rixing, Z. and Xiaosong, H. (2003). Effect of ultra high pressure treatment on flavour compounds of hami melon juice. *Food Ferment. Ind.* 29(11), 14–19.
- Zabetakis, I., Kouliantanos, A., Orrunˆ O, E. and Boyes, I. (2000). The effect of high hydrostatic pressure on strawberry flavour compounds. *Food Chem.* 71(1), 51–55.
- Zook, C.D., Parish, M.E., Braddock, R.J. & Balaban, M.O. (1999). High pressure inactivation kinetics of *Saccharomyces cerevisiae* ascospores in orange and apple juices. *Journal of Food Science*, 64, 533-535.
- Θωμόπουλος Χ.Δ. , (1981) *Τεχνολογία Γεωργικών Βιομηχανιών*, Αθήνα
- Κουτίνας, Α.Α και Πεφάνης, Σ. (2001). *Τεχνολογία τροφίμων και ποτών*, Πανεπιστήμιο Πατρων, Πάτρα.
- Στοφόρος Ν. Γ. , Ταούκης Π. Σ., (1999) *Διεργασίες υπερυψηλής πίεσης : κινητική θεώρηση ως βάση σχεδιασμού και βελτιστοποίησης*, Ε.Μ.Π Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων.
- Στοφόρος Ν. Γ., Ταούκης Π. Σ., (1998). *Διασφάλιση Ποιότητας και Ασφάλειας Προϊόντων Νέων Τεχνολογιών: Υπερυψηλή Υδροστατική Πίεση, Πρακτικά Εργασιών*.
- Τζια Κ, Ωραιοπούλου Β.,(2003) *Συντήρηση και συσκευασία τροφίμων* Αθήνα
- Τζια Κ., (1999) *Στοιχεία χημείας τροφίμων*, Αθήνα.

