



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ  
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

*Διπλωματική Εργασία:*

**«Κατεργασία του ελαίου του ελληνικού καφέ και εφαρμογή στην παραγωγή στιγμιαίων προϊόντων καφέ - Μελέτη της επίδρασης των συνθηκών αποθήκευσης στα αρωματικά και την ποιότητα των προϊόντων»**



**ΠΑΛΑΙΟΞΑΡΗ – ΚΑΜΠΙΣΙΟΥΛΗ ΒΑΣΙΛΙΚΗ**

***Επιβλέπων Καθηγητής: Τσαούκης Πέτρος***

**Αθήνα, Δεκέμβριος 2011**



*Σε όσους ήταν δίπλα μου στα όμορφα,  
με στήριξαν σε κάθε εμπόδιο  
και με εφοδίασαν με υπομονή και όρεξη να συνεχίσω...*



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Τομέα Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, από το Δεκέμβριο του 2010 έως το Δεκέμβριο του 2011.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Ταούκη Πέτρο, για την ανάθεση της συγκεκριμένης εργασίας και για τη συνολική του καθοδήγηση καθ'όλο το διάστημα εκπόνησης αυτής.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες αξίζουν και στους διδάκτορες Δερμεσονλούογλου Έφη και Τσιμογιάννη Δημήτρη για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν καθώς και για την προθυμία και το ενδιαφέρον που υπέδειξαν κατά το χρονικό διάστημα που βρισκόμουν στο Εργαστήριο.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το πάνελ δοκιμαστών που συμμετείχαν στις οργανοληπτικές δοκιμές, αλλά και όλο το υπόλοιπο προσωπικό του Εργαστηρίου για το κλίμα συνεργασίας που υπήρχε από την πρώτη στιγμή.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο ελληνικός καφές αποτελεί ένα παραδοσιακό προϊόν με πλούσια αρωματικά χαρακτηριστικά που οφείλονται κυρίως στο έλαιό του, το οποίο συνιστά το 10% της μάζας των καβουρδισμένων κόκκων. Το έλαιο του καφέ μπορεί να απομονωθεί με τεχνικές εκχύλισης. Ο στιγμιαίος καφές είναι η ξηρή υδατοδιαλυτή βάση του καβουρδισμένου καφέ, και μπορεί να έχει τη μορφή σκόνης ή μικρών κόκκων. Η διεργασία της ξήρανσης όμως, προκαλεί την απώλεια του μεγαλύτερου μέρους των αρωματικών συστατικών. Η απώλεια αυτή μπορεί να εξισορροπηθεί στο ξηρό προϊόν μέσω εμπλουτισμού του με το έλαιο του καφέ.

Το αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας ήταν αρχικά η απομόνωση του ελαίου του ελληνικού καφέ μέσω ψυχρής εκχύλισης, με εξάνιο ως διαλύτη. Το ακατέργαστο έλαιο κατά την ανάλυσή του στο σύστημα αέριας χρωματογραφίας (purge&trap – GC-MS) παρουσίασε υψηλή περιεκτικότητα σε πυραζίνες και γι' αυτό εκχυλίστηκε περαιτέρω με μίγμα εξανίου-αιθανόλης σε διαφορετικές αναλογίες (0:1, 1:9, 2:8), προκειμένου να μειωθούν οι πυραζίνες και συνεπώς και η έντονη αίσθηση καμμένου-καβουρδισμένου. Τα τρία διαφορετικά έλαια χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα σε δυο ειδών ξηρές βάσεις (βάση IG και βάση ISL). Ως πρόσθετο χρησιμοποιήθηκε επίσης και σκόνη αφριστικού. Οι οργανοληπτικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν ως προς το μίγμα βάσης-ελαίου-αφριστικού ανέδειξαν τις βέλτιστες αναλογίες πρώτων υλών για τα τελικά στιγμιαία προϊόντα καφέ: 74,41% ξηρή βάση, 18,15% έλαιο κατεργασμένο με μίγμα εξανίου-αιθανόλης σε αναλογία 2:8, και 7,44% σκόνη αφριστικού.

Η προσθήκη του ελαίου του ελληνικού καφέ επιφανειακά στον κόκκο της ξηρής βάσης, αυξάνει την ευαισθησία του στιγμιαίου προϊόντος ως προς την υποβάθμιση της γεύσης και του αρώματος. Συνεπώς, είναι απαραίτητη η μελέτη της διατηρησιμότητας του τελικού προϊόντος. Τα δυο στιγμιαία προϊόντα καφέ (IG και ISL), όπως αυτά προέκυψαν από το πρώτο μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, συσκευάστηκαν σε τυπικές συσκευασίες ελληνικού καφέ και αποθηκεύτηκαν σε τρεις θερμοκρασίες: 25, 45 και 60 °C. Ως δείγμα αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα προϊόν ελληνικού καφέ (μίγμα κλασικού ελληνικού και σκόνης αφριστικού) το οποίο συσκευάστηκε και αποθηκεύτηκε μαζί με τα στιγμιαία προϊόντα. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα για κάθε προϊόν και από κάθε θερμοκρασία. Στη συνέχεια ακολουθούσαν οργανοληπτικές δοκιμές αρεσκείας και αποδεκτότητας. Τα δείγματα εξετάζονταν ως προς την εμφάνιση, το χρώμα, τη γεύση, το άρωμα, τη μετάγευση, την παλαιότητα (μπαγιάτεμα) και την αίσθηση καμμένου-καβουρδισμένου, προκειμένου να εκτιμηθεί ο χρόνος ζωής των προϊόντων. Το δείγμα αναφοράς και το προϊόν IG αναλύθηκαν επίσης ως προς τα αρωματικά τους χαρακτηριστικά μέσω αέριας χρωματογραφίας (GC-MS).

Με βάση τα αποτελέσματα από τις οργανοληπτικές δοκιμές ως προς τη συνολική αρέσκεια προέκυψαν οι ρυθμοί υποβάθμισης ποιότητας και στη συνέχεια ο χρόνος ζωής των

προϊόντων για κάθε θερμοκρασία. Για τη θερμοκρασία των 25 °C, που αποτελεί την πιο ρεαλιστική θερμοκρασία αποθήκευσης, οι χρόνοι ζωής υπολογίστηκαν στις 123 και 109 ημέρες για τα προϊόντα IG και ISL αντίστοιχα, και στις 215 ημέρες για το προϊόν του κλασικού ελληνικού. Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης περιγράφηκε από την εξίσωση Arrhenius, μέσω της οποίας υπολογίστηκαν και οι ενέργειες ενεργοποίησης E<sub>a</sub> για κάθε προϊόν. Συγκεκριμένα, για τα προϊόντα IG και ISL οι τιμές κυμάνθηκαν μεταξύ 35,2 και 35,5 kJ/mol, ενώ ο κλασικός ελληνικός παρουσίασε τιμή 54,7 kJ/mol. Τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών δοκιμών ως προς τα επιμέρους οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (παλαιότητα, γεύση, άρωμα) μελετήθηκαν και επεξεργάστηκαν ομοίως, δίνοντας ένα εύρος τιμών για τις E<sub>a</sub> 37,2-62,9 kJ/mol για το δείγμα αναφοράς, έναντι 22,1-30,1 kJ/mol και 24,4-29,9 kJ/mol για τα προϊόντα IG και ISL αντίστοιχα.

Η διατηρησιμότητα του κλασικού ελληνικού και του προϊόντος IG μελετήθηκε και μέσω της μέτρησης της υποβάθμισης των αρωματικών τους συστατικών μέσω αέριας χρωματογραφίας (GC-MS). Η ανάλυση επικεντρώθηκε σε δυο βασικές κατηγορίες πτητικών, τις πυραζίνες (μέθυλο-, διμέθυλο-) και τα φουρανικά παράγωγα (φουρφουράλη, φουρφουρικά αλκοόλη, μέθυλο φουρφουράλη). Σε κάθε περίπτωση η απώλεια αρωματικών ακολούθησε κινητική πρώτης τάξης. Για το προϊόν IG κάθε πτητική ουσία εμφάνισε παρόμοια εξάρτηση από τη μεταβολή της θερμοκρασίας, με τιμές E<sub>a</sub> μεταξύ 21,2-30,5 kJ/mol. Στην περίπτωση όμως του κλασικού ελληνικού, υπήρχε ισχυρή εξάρτηση από τη μεταβολή της θερμοκρασίας, με τιμές E<sub>a</sub> μεταξύ 66,4-112,9 kJ/mol. Οι παραπάνω συγκρίσεις παραπέμπουν σε διαφορετικούς μηχανισμούς απώλειας των βασικών αρωματικών συστατικών στα δυο είδη καφέ και συνεπώς στη διαφορετικότητα ως προς τη φύση του κλασικού ελληνικού καφέ και του ενισχυμένου στιγμιαίου προϊόντος. Στον κόκκο του ενισχυμένου στιγμιαίου καφέ, οι αρωματικές ουσίες έχουν μια επιφανειακή κατανομή, οπότε και χάνονται ευκολότερα, ενώ στον κλασικό η αύξηση της θερμοκρασίας είναι ο σημαντικότερος παράγοντας για την αποδέσμευση των ουσιών, οι οποίες είναι εγκλωβισμένες στη μικροδομή του κόκκου.

Με χρήση της μεθόδου της ανάλυσης των κύριων συνιστωσών (PCA) πραγματοποιήθηκε συσχέτισμός μεταξύ των οργανοληπτικών ιδιοτήτων και των αρωματικών ουσιών για το δείγμα αναφοράς και για το στιγμιαίο καφέ IG. Και για τα δύο προϊόντα η συσχέτιση οργανοληπτικών και αντικειμενικών δεδομένων ήταν ισχυρή ως προς τη θερμοκρασία αποθήκευσης. Επίσης, το οργανοληπτικό χαρακτηριστικό της παλαιότητας παρουσίασε αρνητική επίδραση με τα υπόλοιπα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Τέλος, οι πτητικές ενώσεις συσχέτιστηκαν μεταξύ τους με διαφορετικό τρόπο για κάθε προϊόν.

Οι μετρήσεις χρώματος που πραγματοποιήθηκαν για κάθε δείγμα που λαμβανόταν δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, γεγονός που καταδεικνύει ότι στην περίπτωση των προϊόντων καφέ το χρώμα δεν μπορεί να αποτελέσει δείκτη ποιότητας.



---

## **ABSTRACT**

### **“Treatment of Greek coffee oil and application in the production of instant coffee products - Study on the effect of storage conditions on the products' aromatic constituents and quality”**

Greek coffee is a traditional product rich in taste and aromatic characteristics mostly due to its oil, which comprises the 10% of the roasted beans' mass. The coffee oil can be isolated by extraction techniques. Instant coffee is the dried soluble base of roasted coffee, which can be met either as a powder or as small granules. The drying process, though, causes a major loss of the roasted coffee's aroma constituents. This loss can be balanced by the enrichment of the dried base through the addition of the coffee oil.

The objective of this work was primarily the isolation of the Greek coffee oil by solid-liquid extraction, with the use of hexane as a solvent. The crude oil showed a high concentration in pyrazines when analyzed by the purge&trap – GC-MS system and was further extracted with a mixture of hexane-ethanol in different proportions (0:1, 1:9 and 2:8), in order to obtain a lower concentration in pyrazines correlating to a less intense “burnt-roasted” note. The three different oils were used as additives in two types of dried base (base IG and base ISL). A foaming agent was also used as an additive. The results after the conduction of several sensory tests concerning the base-oil-foam mixture, showed the optimal proportions for the final instant coffee product: 74,41% dried base, 18,15% coffee oil extracted with the mixture of the two solvents in proportion 2:8, and 7,44% foaming agent.

The addition of the coffee oil on the surface of the coffee granule, makes it more susceptible to taste and aroma deterioration. Therefore, a shelf life study is necessary. The two instant coffee products (IG and ISL) that resulted from the first part of the present study were then packed in typical Greek coffee packages and stored at three different temperatures: 25, 45 and 60 °C. A product of Greek coffee (mixture of Greek coffee and foaming agent) was also packed and stored in order to be used as a reference sample. At regular intervals, samples were taken from each temperature. For each product and each temperature sensory tests of liking and acceptability were conducted. The samples were examined for their appearance, color, taste, aroma, after-taste, sense of staling and sense of burnt, in order to determine the shelf life of each product. The reference sample and the product IG were also analyzed by gas chromatography (GC-MS).

Using the results from the sensory tests for the products' general impression, the quality deterioration rate was estimated for each temperature (25, 45 and 60 °C). Using those rates, the shelf life of each product was determined. The temperature of 25 °C, which is the most realistic condition at which a coffee product is stored, resulted in a shelf life of

123 and 109 days for the instant coffee products (IG and ISL respectively) compared with 215 days for the product of Greek coffee. The Arrhenius equation described satisfactorily the effect of storage temperature. The values of the activation energies ( $E_a$ ) for each product were calculated. Specifically, the values ranged from 35,2 to 35,5 kJ/mol for the instant coffee products (IG and ISL respectively) and 54,7 kJ/mol for the reference sample. Using the results from the sensory tests for the products' other sensory characteristics (staling, taste, aroma), the corresponding values of  $E_a$  ranged from 37,2 to 62,9 kJ/mol for the reference sample, 22,1 to 30,1 kJ/mol for the instant product IG and 24,4 to 29,9 kJ/mol for the instant product ISL.

The shelf life of the reference sample and the instant product IG was also studied through the loss of their volatile compounds by gas chromatography (GC-MS). The analysis was focused on the categories of pyrazines (methyl-, dimethyl-) and furan derivatives (furfural, furfuryl alcohol, methyl furfural). The loss of aromatic compounds in each case followed first-order kinetics. Again the aromatic deterioration rates and the values of the activation energies were estimated for each product. In the case of the product IG, each volatile compound showed a similar dependence on the temperature change, since the  $E_a$  values ranged between 21,2 and 30,5 kJ/mol. In the case of the Greek product, however, there was a strong dependence on the temperature change, since the  $E_a$  values ranged between 66,4 and 112,9 kJ/mol. Those results reveal the different mechanisms of loss of the basic aromatic compounds between the two products and thus the difference between the nature of the Greek coffee and the enhanced instant product. On the instant product's granule, the aromatic compounds are distributed on the surface, so their loss is easier, while in the case of the Greek coffee the release of the aromatic compounds is noticed only after an increase of temperature, since the compounds are bound in the granule's microstructure.

A correlation between the organoleptic properties and the volatile compounds has also been made, using the method of principal components analysis (PCA). The results showed a strong correlation between the storage temperature and the sensory and objective data in both products. Furthermore, the property of staling presented a negative correlation with the other organoleptic properties. Finally, the volatiles were correlated in different ways for each product.

The color measurements that were carried out for each sample in each temperature did not present significant differences between them. Consequently, when studying coffee products, color cannot be used as a quality indicator.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|  |           |
|--|-----------|
| <b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>  | <b>1</b>  |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Το ρόφημα του καφέ – Ελληνικός και Στιγμιαίος καφές</b> | <b>3</b>  |
| 1.1 Το φυτό του καφέ   | 3         |
| 1.2 Ελληνικός καφές  | 6         |
| 1.3 Στιγμιαίος καφές   | 8         |
| 1.4 Νέα προϊόντα στιγμιαίου καφέ                                       | 11        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Τεχνικές παραγωγής στιγμιαίου καφέ</b>                  | <b>16</b> |
| 2.1 Βασικές διεργασίες   | 16        |
| 2.1.1 Εκχύλιση   | 17        |
| 2.1.1.1 Συμπύκνωση του εκχυλίσματος                                    | 19        |
| 2.1.2 Ξήρανση  | 20        |
| 2.1.2.1 Ξήρανση με ψεκασμό και συσσωμάτωση                             | 20        |
| 2.1.2.2 Λυοφιλίωση   | 22        |
| 2.2 Επιμέρους διεργασίες   | 25        |
| 2.2.1 Επεξεργασία πτητικών συστατικών                                  | 25        |
| 2.2.1.1 Ανάκτηση αρώματος και επαναπροσθήκη                            | 25        |
| 2.2.1.2 Θερμική συμπύκνωση και ανάκτηση πτητικών                       | 26        |
| 2.2.1.3 Επαναπροσθήκη των πτητικών αρωμάτων                            | 26        |
| 2.2.2 Συσσωμάτωση (Agglomeration)                                      | 26        |
| 2.3 Συσκευασία   | 27        |
| 2.4 Αποθήκευση και σταθερότητα   | 28        |
| 2.5 Βελτίωση των ιδιοτήτων του στιγμιαίου καφέ                         | 29        |
| 2.6 Νοθεία των προϊόντων καφέ  | 30        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Χημική σύσταση του καφέ – Αρωματικές ενώσεις</b>        | <b>32</b> |
| 3.1 Γενικά   | 32        |
| 3.1.1 Χημεία του ροφήματος του καφέ                                    | 32        |

---

|   |   |           |
|---|---|-----------|
| 3.1.2   | Χημεία του στιγμιαίου καφέ              | 33        |
| 3.2   | Χημική σύσταση καφέ                     | 34        |
| 3.2.1   | Νερό                                    | 34        |
| 3.2.2   | Τέφρα                                   | 34        |
| 3.2.3   | Αρχική πρωτεΐνη                         | 34        |
| 3.2.4   | Έλαιο                                   | 35        |
| 3.2.5   | Ολικοί υδατάνθρακες                     | 36        |
| 3.3   | Χημική σύσταση καβουρδισμένου καφέ      | 37        |
| 3.3.1   | Μη πτητικές ουσίες                      | 37        |
| 3.3.1.1   | Καφεΐνη                                 | 37        |
| 3.3.1.2   | Τριγονελλίνη                            | 37        |
| 3.3.1.3   | Πρωτεΐνες και πεπτίδια                  | 38        |
| 3.3.1.4   | Πολυσακχαρίτες                          | 39        |
| 3.3.1.5   | Χουμικά οξέα ή μελανοΐδινες             | 40        |
| 3.3.1.6   | Καρβοξυλικά οξέα                        | 40        |
| 3.3.1.7   | Χλωρογενικά οξέα                        | 40        |
| 3.3.1.8   | Λιπίδια                                 | 41        |
| 3.3.1.9   | Μέταλλα                                 | 42        |
| 3.3.2   | Διοξείδιο του άνθρακα                   | 42        |
| 3.4   | Αρωματικές ενώσεις                      | 43        |
| 3.4.1   | Γενικά                                  | 43        |
| 3.4.2   | Αρωματικές ενώσεις στο ρόφημα του καφέ  | 43        |
| 3.4.3   | Πυραζίνες                               | 45        |
| 3.4.4   | Φουρανικά παράγωγα                      | 48        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Διατηρησιμότητα καφέ – Οργανοληπτική &amp; Ενόργανη αξιολόγηση</b> |   | <b>51</b> |
| 4.1   | Διατηρησιμότητα                         | 51        |
| 4.1.1   | Εισαγωγή                                | 51        |
| 4.1.2   | Διατηρησιμότητα καφέ και προϊόντων καφέ | 53        |
| 4.1.3   | Μπαγιάτεμα καφέ                         | 56        |

---

|  |  |           |
|--|--|-----------|
| 4.1.4  | Παράγοντες που επιδρούν στη διατηρησιμότητα του καφέ                     | 57        |
| 4.1.4.1  | Απαεριοποίηση ( <i>degassing</i> )                                       | 57        |
| 4.1.4.2  | Θερμοκρασία  | 58        |
| 4.1.4.3  | Υγρασία  | 58        |
| 4.1.4.4  | Απορρόφηση οξυγόνου  | 59        |
| 4.1.5  | Διασφάλιση σταθερότητας και επέκταση διατηρησιμότητας καφέ               | 59        |
| 4.1.5.1  | Ρυθμός απελευθέρωσης πτητικών  | 60        |
| 4.1.5.2  | Ρυθμός οξείδωσης   | 61        |
| 4.1.5.3  | Ρυθμός φυσικής κατάρρευσης   | 61        |
| 4.1.5.4  | Ρυθμός υδρόλυσης   | 62        |
| 4.1.6  | Εκτίμηση του χρόνου ζωής του καφέ  | 62        |
| 4.1.6.1  | Εξακρίβωση του ορίου αποδεκτότητας                                       | 62        |
| 4.1.6.2  | Εξακρίβωση των κατάλληλων δεικτών του χρόνου ζωής                        | 62        |
| 4.1.6.3  | Δοκιμές διατηρησιμότητας υπό κανονικές συνθήκες αποθήκευσης              | 62        |
| 4.1.6.4  | Δοκιμές διατηρησιμότητας υπό επιταχυνόμενες συνθήκες αποθήκευσης         | 63        |
| 4.2  | Οργανοληπτική αξιολόγηση   | 65        |
| 4.2.1  | Βασικές αρχές  | 65        |
| 4.2.2  | Πάνελ δοκιμαστών   | 67        |
| 4.2.3  | Είδη οργανοληπτικών δοκιμών  | 69        |
| 4.2.4  | Οργανοληπτική αξιολόγηση καφέ  | 71        |
| 4.3  | Ενόργανη ανάλυση   | 73        |
| 4.3.1  | Αέρια χρωματογραφία –φασματομετρία μάζας (GC-MS)                         | 73        |
| 4.3.1.1  | Τεχνικές προετοιμασίας δείγματος   | 75        |
| 4.3.1.2  | Εφαρμογή ενόργανης ανάλυσης για την αξιολόγηση του καφέ                  | 76        |
| 4.3.2  | Συνδυασμός ενόργανης ανάλυσης-οργανοληπτικού ελέγχου για αξιολόγηση καφέ | 77        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Σχεδιασμός και διεξαγωγή πειραμάτων</b> |  | <b>78</b> |
| 5.1  | Σκοπός   | 78        |
| 5.2  | Υλικά, Συσκευές, Δοκιμαστές  | 80        |
| 5.2.1  | Υλικά  | 80        |
| 5.2.2  | Συσκευές   | 80        |
| 5.2.2.1  | Ρυθμίσεις συστήματος <i>Purge &amp; Trap</i> και GC-MS                   | 81        |
| 5.2.2.2  | Συσκευή μέτρησης χρώματος  | 81        |

---

|  |  |           |
|--|--|-----------|
| 5.2.3                                      | Δοκιμαστές   | 84        |
| 5.3  | Σχεδιασμός πειραμάτων  | 85        |
| 5.3.1                                      | Παραλαβή ελαίου του ελληνικού καφέ με ψυχρή εκχύλιση                   | 85        |
| 5.3.2                                      | Κατεργασίες του ελαίου του ελληνικού καφέ                              | 88        |
| 5.3.2.1                                    | Εκχύλιση με μίγμα εξανίου – αιθανόλης (αναλογία 1:9)                   | 88        |
| 5.3.2.2                                    | Εκχύλιση με μίγμα εξανίου – αιθανόλης (αναλογία 2:8)                   | 88        |
| 5.3.3                                      | Οργανοληπτικές δοκιμές   | 90        |
| 5.3.3.1                                    | Πρώτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών                                     | 90        |
| 5.3.3.2                                    | Δεύτερη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών                                   | 90        |
| 5.3.3.3                                    | Τρίτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών                                     | 91        |
| 5.3.3.4                                    | Τέταρτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών                                   | 91        |
| 5.3.3.5                                    | Πέμπτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών                                    | 92        |
| 5.3.4                                      | Δημιουργία νέων προϊόντων  | 93        |
| 5.3.5                                      | Μελέτη διατηρησιμότητας των νέων προϊόντων καφέ                        | 94        |
| 5.3.6                                      | Ενόργανη ανάλυση   | 95        |
| <b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Αποτελέσματα – Συζήτηση</b> |  | <b>97</b> |
| 6.1  | Ενόργανη ανάλυση ελαίων  | 98        |
| 6.1.1                                      | Ακατέργαστο έλαιο  | 98        |
| 6.1.2                                      | Έλαιο κατεργασμένο με αιθανόλη (αναλογία 1:1,5)                        | 99        |
| 6.1.3                                      | Έλαιο κατεργασμένο με μίγμα εξανίου-αιθανόλης (αναλογία 1:9)           | 100       |
| 6.1.4                                      | Έλαιο κατεργασμένο με μίγμα εξανίου-αιθανόλης (αναλογία 2:8)           | 101       |
| 6.2  | Αποτελέσματα αρχικών οργανοληπτικών δοκιμών                            | 103       |
| 6.2.1                                      | Πρώτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών                                     | 103       |
| 6.2.2                                      | Δεύτερη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών                                   | 103       |
| 6.2.3                                      | Τρίτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών                                     | 104       |
| 6.2.4                                      | Τέταρτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών                                   | 105       |
| 6.2.5                                      | Πέμπτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών                                    | 106       |
| 6.3  | Αποτελέσματα τελικών οργανοληπτικών δοκιμών (δοκιμές διατηρησιμότητας) | 107       |
| 6.3.1                                      | Αποτελέσματα οργανοληπτικών δοκιμών ως προς τη συνολική αρέσκεια       | 108       |

---

|         |  |            |
|---------|--|------------|
| 6.3.2   | Αποτελέσματα οργανοληπτικών δοκιμών ως προς τα επιμέρους συστατικά               | 112        |
| 6.3.2.1 | Παλαιότητα (αίσθηση μπαγιατέματος)   | 112        |
| 6.3.2.2 | Γεύση  | 115        |
| 6.3.2.3 | Άρωμα (οσμή/γεύση)   | 118        |
| 6.4     | Ενόργανη ανάλυση τελικών προϊόντων   | 121        |
| 6.4.1   | Τελικό προϊόν κλασικού ελληνικού καφέ  | 122        |
| 6.4.1.1 | Ουσία μέθυλο πυραζίνη  | 122        |
| 6.4.1.2 | Ουσία διμέθυλο πυραζίνη  | 123        |
| 6.4.1.3 | Ουσία φουρφουράλη  | 124        |
| 6.4.1.4 | Ουσία φουρφουρυλική αλκοόλη  | 125        |
| 6.4.1.5 | Ουσία μέθυλο φουρφουράλη   | 126        |
| 6.4.1.6 | Μελέτη εξάρτησης από τη θερμοκρασία  | 127        |
| 6.4.2   | Τελικό προϊόν στιγμιαίου ελληνικού καφέ IG                                       | 128        |
| 6.4.2.1 | Ουσία μέθυλο πυραζίνη  | 128        |
| 6.4.2.2 | Ουσία διμέθυλο πυραζίνη  | 129        |
| 6.4.2.3 | Ουσία φουρφουράλη  | 130        |
| 6.4.2.4 | Ουσία φουρφουρυλική αλκοόλη  | 131        |
| 6.4.2.5 | Ουσία μέθυλο φουρφουράλη   | 132        |
| 6.4.2.6 | Μελέτη εξάρτησης από τη θερμοκρασία  | 133        |
| 6.5     | Συσχέτιση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών με τα αρωματικά συστατικά των προϊόντων | 134        |
| 6.6     | Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος  | 138        |
|         | <b>ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ</b>                         | <b>140</b> |
|         | <b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>  | <b>147</b> |
|         | <b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>   | <b>157</b> |





## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο κλασικός ελληνικός καφές αποτελείται από μία πληθώρα πτητικών και μη πτητικών συστατικών. Το χαρακτηριστικό άρωμά του οφείλεται στις πτητικές ουσίες, οι οποίες έχουν υπολογιστεί σε πάνω από 800. Παρόλα αυτά, οι κύριες ουσίες που συνεισφέρουν εντονότερα στο άρωμα είναι 32. Βασικές κατηγορίες αυτών είναι οι πυραζίνες και τα φουρανικά παράγωγα.

Το μεγαλύτερο μέρος των πτητικών συστατικών που υπάρχουν στον καφέ ανιχνεύονται στο έλαιο του καφέ, το οποίο μπορεί να απομονωθεί με διάφορες μεθόδους, όπως είναι η εκχύλιση με κάποιον οργανικό διαλύτη. Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του εκχυλίσματος που παράγεται θα πρέπει να είναι όμοια με εκείνα του καφέ.

Ο στιγμιαίος ή υδατοδιαλυτός καφές συνιστά ένα ενδιαφέρον αντικείμενο προς μελέτη. Αποτελεί το εκχύλισμα των υδατοδιαλυτών στερεών του καφέ, το οποίο στη συνέχεια αφυδατώνεται μέσω κατάλληλων διεργασιών, όπως είναι η ξήρανση με ψεκασμό. Μετά από μια τέτοια διεργασία όμως, η ξηρή βάση που προκύπτει έχει χάσει το μεγαλύτερο μέρος των αρωματικών συστατικών που υπάρχουν στον καφέ. Συνεπώς, μπορεί να γίνει εμπλουτισμός αυτής μέσω προσθήκης του ελαίου του καφέ, προκειμένου να αποκτήσει το άρωμα του κλασικού καβουρδισμένου καφέ.

Η μελέτη του νέου στιγμιαίου προϊόντος που προκύπτει (μίγμα ξηρής βάσης και ελαίου) ολοκληρώνεται με τη μελέτη της διατηρησιμότητας, καθώς ο καφές υπόκεινται σε ποικίλες φυσικοχημικές μεταβολές κατά την αποθήκευσή του. Μεταβολές της θερμοκρασίας μπορούν να υποβαθμίσουν την ποιότητα του καφέ, αλλά και να προκαλέσουν απώλειες στα αρωματικά συστατικά που τον απαρτίζουν.

Για τον έλεγχο της διατηρησιμότητας έχουν αναπτυχθεί τόσο μέθοδοι οργανοληπτικών δοκιμών όσο και ενόργανης ανάλυσης, ο συνδυασμός των οποίων μπορεί να δώσει μια ολοκληρωμένη εικόνα όσον αφορά το χρόνο ζωής του στιγμιαίου καφέ και τον τρόπο με τον οποίο χάνει τα αρωματικά του αλλά και τα υπόλοιπα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά, που τον καθορίζουν ως αποδεκτό προϊόν.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε σε πρώτο στάδιο μια προσπάθεια βελτίωσης του ελαίου του ελληνικού καφέ, μέσω εκχύλισης του με μίγμα διαλυτών σε διαφορετικές αναλογίες. Στη συνέχεια το έλαιο που είχε υποστεί τη βέλτιστη κατεργασία έτσι ώστε να διατηρεί τις αναλογίες των αρωματικών του συστατικών σε ικανοποιητικά επίπεδα προστέθηκε σε βάσεις υδατοδιαλυτού καφέ (βάση στιγμιαίου ελληνικού καφέ και βάση

στιγμιαίου καφέ βιομηχανικής προέλευσης) προς βελτίωση των οργανοληπτικών τους ιδιοτήτων και σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του κλασικού ελληνικού καφέ. Οι βάσεις εμπλουτίστηκαν επιπρόσθετα και με σκόνη αφριστικού εκτός από το κατεργασμένο έλαιο του ελληνικού καφέ. Μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης ως προς την υποβάθμιση των αρωματικών συστατικών των στιγμιαίων προϊόντων αλλά και του δείγματος αναφοράς (προϊόν κλασικού ελληνικού καφέ), σε αέριο χρωματογράφο GC-MS, και ως προς τα επιμέρους οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά με τη διεξαγωγή οργανοληπτικών δοκιμών. Τέλος, μελετήθηκε και η μεταβολή του χρώματος με βάση τη θερμοκρασία και το χρόνο αποθήκευσης και κατά πόσο η παράμετρος αυτή επηρεάζει τη συνολική αρέσκεια και την αποδεκτότητα των τελικών προϊόντων από τον καταναλωτή.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΤΟ ΡΟΦΗΜΑ ΤΟΥ ΚΑΦΕ – ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΚΑΙ ΣΤΙΓΜΙΑΙΟΣ ΚΑΦΕΣ

#### 1.1 Το φυτό του καφέ

Ο καφές είναι ένα τροπικό φυτό που αναπτύσσεται στα 600-1800 m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας. Η προέλευσή του είναι η Αφρική (Αιθιοπία), απ' όπου και επεκτάθηκε στην Ινδία και έπειτα σε Ινδονησία, Βραζιλία, Κολομβία και Κεντρική Αμερική. Αυτό που γνωρίζουμε ως «καφέ» είναι ένα ρόφημα το οποίο παρασκευάζεται από καβουρδισμένους, αλεσμένους κόκκους (Buffo, Cardelli-Freire, 2004).

Το δέντρο ή θάμνος του καφέ ανήκει στην οικογένεια *Rubiaceae*. Ανάλογα με το είδος μπορεί να φτάσει τα 3-12 m ύψος. Ευημερεί σε μεγάλα τροπικά υψόμετρα με μέση ετήσια θερμοκρασία 15-25 °C και μέτρια υγρασία και συννεφιά. Οι θάμνοι αρχίζουν να ανθοφορούν 3-4 χρόνια μετά τη φύτευση και δίνουν πλήρη συγκομιδή μετά από έξι χρόνια ανάπτυξης. Μπορούν να καρποφορούν για 40 χρόνια, αλλά η μέγιστη απόδοση επιτυγχάνεται μετά από 10-15 χρόνια. Η ωρίμανση του φρούτου πραγματοποιείται μέσα σε 8-12 μήνες μετά την ανθοφορία. Μόνο 3 από τα 70 είδη καφέ καλλιεργούνται. Αυτά είναι το *Coffea arabica* (75% της παγκόσμιας παραγωγής), το *C. canephora* ή *robusta* (γύρω στο 25%) και το *C. Liberica* (λιγότερο από 1%).



Σχήμα 1.1: Οι καρποί του δέντρου του καφέ

Το φυτό παράγει κόκκινα φρούτα (**Σχήμα 1.1**), που παρομοιάζουν τα κεράσια, τα οποία περιλαμβάνουν δυο καρπούς, οι οποίοι, μετά το διαχωρισμό τους από την πούλπα του φρούτου είναι γνωστοί ως «πράσινος καφές». Ο καφές (κόκκοι καφέ) περιλαμβάνει τους σπόρους των κόκκινων φρούτων από τους οποίους αφαιρείται τελείως το περικάρπιο (silverskin), ενώ περιστασιακά αφαιρείται και το σπερματοδερμα (spermoderm). Οι σπόροι μπορεί να είναι νωποί ή φρυγμένοι (καβουρδισμένοι), ολόκληροι ή αλεσμένοι, και θα πρέπει να ανήκουν στο βοτανικό γένος *Coffea*. Το ρόφημα που παρασκευάζεται από τέτοιους σπόρους ονομάζεται καφές (Belitz et al., 2004).

Ο πράσινος καφές συσκευάζεται σε σάκους και μεταφέρεται στις καταναλώτριες χώρες (**Σχήμα 1.2**). Όταν παραλαμβάνεται, αναμιγνύεται με πράσινους καφέδες άλλης προέλευσης και το μίγμα αυτών καβουρδίζεται ώστε να παραχθεί το χαρακτηριστικό άρωμα και χρώμα που συνιστούν το ρόφημα του καφέ (Buffo, Cardelli-Freire, 2004). Καφέδες που προέρχονται από διαφορετικές περιοχές έχουν χαρακτηριστικά αρώματα. Οι εμπορικοί εξοπλισμοί καβουρδίσματος επιτυγχάνουν την επιθυμητή οσμή/γεύση (flavor) με την ανάμιξη των διαφόρων ποικιλιών πριν ή μετά τη διαδικασία του καβουρδίσματος (Wasserman et al., 2002).



**Σχήμα 1.2: Κόκκοι καφέ πριν το καβούρδισμα**

### **Καβούρδισμα του καφέ**

Οι κόκκοι του πράσινου καφέ δεν εμφανίζουν το χρώμα και το χαρακτηριστικό άρωμα του καβουρδισμένου καφέ. Και τα δυο αυτά χαρακτηριστικά σχηματίζονται κατά τη διεργασία του καβουρδίσματος (**Σχήμα 1.3**). Το έλαιο του καφέ, που αποτελεί περίπου το 10% των καβουρδισμένων κόκκων, κουβαλάει το μεγαλύτερο ποσοστό του αρώματος του καφέ. Το άρωμα αυτό προκύπτει από ένα πολύπλοκο μίγμα πηθικών ενώσεων, ενώ οι μη πηθικές ενώσεις καθορίζουν την αίσθηση του ξινού, του πικρού και του στυφού (Buffo, Cardelli-Freire, 2004).

Το χρώμα που αποκτούν οι κόκκοι κατά το καβούρδισμα σχετίζεται άμεσα με την τελική θερμοκρασία καβουρδίσματος: όσο υψηλότερη η θερμοκρασία, τόσο σκουρότερος θα είναι ο καφές, έτσι το χρώμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για τον καθορισμό της λήξης της διεργασίας. Ο χρόνος καβουρδίσματος επηρεάζει τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο εσωτερικό του κόκκου και μπορεί να κυμαίνεται από 40 min έως και 90 s. Πολύ μεγάλοι χρόνοι έχουν ως αποτέλεσμα ο καφές που παράγεται να είναι πικρός και να του λείπει το ικανοποιητικό άρωμα, ενώ πολύ μικροί χρόνοι μπορεί να μην είναι αρκετοί έτσι ώστε να ολοκληρωθούν όλες οι πυρολυτικές αντιδράσεις και έτσι ο παραγόμενος καφές να αναπτύξει σε μικρό βαθμό τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά (Buffo, Cardelli-Freire, 2004).



**Σχήμα 1.3: Κόκκοι καφέ μετά το καβούρδισμα**

## 1.2 Ελληνικός καφές

Ελληνικός καφές είναι το ρόφημα που πίνεται περισσότερο από κάθε άλλο είδος καφέ σε πολλές περιοχές της ανατολικής Μεσογείου, της Μέσης Ανατολής, των Βαλκανίων και της Βόρειας Αφρικής.

Ο καφές αυτός ονομάζεται με διάφορους τρόπους, ανάλογα με τη χώρα (Ορφανού, 2008). Ο ελληνικός καφές, ή αλλιώς τούρκικος, έχει ένα πολύ συγκεκριμένο τρόπο παρασκευής που δεν απαιτεί φιλτράρισμα. Η συγκεκριμένη μέθοδος παρασκευής θεωρείται ότι ξεκίνησε στη Δαμασκό και διαδόθηκε κατά τη διάρκεια της Οθωμανικής αυτοκρατορίας.

Για τον ελληνικό καφέ προτιμάται έντονος βαθμός καβουρδίσματος, που συνηθίζεται κυρίως στην Τουρκία, αλλά και μέτριο καβούρδισμα, που συνηθίζεται στην Ελλάδα. Το παραδοσιακό άλεσμα για τον ελληνικό καφέ γίνεται σε ειδικούς μύλους με πέτρες με τρεις αυλακώσεις, ώστε να είναι «πιο ψιλός από πιπέρι και πιο χοντρός από άχνη» (Μανουσίδης, 2009).



**Σχήμα 1.4: Παραδοσιακός ελληνικός καφές**

Βασικό εργαλείο της παρασκευής του ελληνικού καφέ είναι το λεγόμενο μπρίκι (**Σχήμα 1.4**), μέσα στο οποίο πρέπει να βράσει (σχεδόν) το μίγμα του νερού (70 mL) με τον καφέ και τη ζάχαρη, το οποίο αρχικά αναδεύεται με ένα κουταλάκι. Χαρακτηριστικό του ελληνικού καφέ είναι το καϊμάκι, ένας πηχτός αφρός που δημιουργείται κατά τη βράση του ροφήματος. Η παρασκευή του ελληνικού καφέ είναι επιτυχημένη όταν το καϊμάκι

διατηρείται ακέραιο κατά το σερβίρισμα. Ο ελληνικός καφές σερβίρεται σε φλιτζάνι, αργά, σύμφωνα με τις εξής οδηγίες:

- ο Σκέτος: 70 mL νερό + 1 κουταλάκι καφέ
- ο Μέτριος: 70 mL νερό + 1 κουταλάκι καφέ + 1 κουταλάκι ζάχαρη
- ο Γλυκός: 70 mL νερό + 1 κουταλάκι καφέ + 2 κουταλάκια ζάχαρη

Η παρασκευή του καφέ με αυτό τον τρόπο, χωρίς φιλτράρισμα, προέρχεται σχεδόν σίγουρα από τον αραβικό κόσμο. Σύμφωνα με την παράδοση οι πρώτοι που παρασκεύασαν τέτοιου είδους καφέ ήταν οι Βεδουίνοι της Μέσης Ανατολής οι οποίοι έβαζαν τη χύτρα του καφέ πάνω στην άμμο που κάλυπτε τη στάχτη και τα κάρβουνα για να τα κρατήσει ζωντανά. Γι' αυτό υπάρχει και η παράδοση να ψήνεται ο καφές πάνω στην άμμο (χόβολη) στα παραδοσιακά καφενεία. Η διάδοσή του στα Βαλκάνια είναι – σχεδόν σίγουρα – απόρροια της εμπορικής ακμής του λιμανιού της Υεμένης απ' όπου πρέπει να έφτασε και στον Ελλαδικό χώρο.

Όταν τοποθετούμε το μπρίκι στη χόβολη (**Σχήμα 1.5**), το σκεπάζουμε μέχρι τη μέση τραβώντας με το κουταλάκι τη χόβολη γύρω του. Όταν ο καφές αρχίζει και φουσκώνει είναι έτοιμος για σερβίρισμα (Ορφανού, 2008).



**Σχήμα 1.5: Ελληνικός καφές στη χόβολη**

### 1.3 Στιγμιαίος καφές

Ο στιγμιαίος καφές είναι η ξηρή υδατοδιαλυτή βάση του καβουρδισμένου καφέ, που μπορεί να φτάσει στον καταναλωτή είτε με τη μορφή σκόνης είτε με τη μορφή μικρών κόκκων για άμεση παρασκευή με ζεστό νερό, ενώ το μη υδατοδιαλυτό μέρος παραμένει στη βιομηχανία (**Σχήμα 1.6**). Ο όρος στιγμιαίος είναι το όνομα με το οποίο το συγκεκριμένο προϊόν πλέον αναγνωρίζεται αν και υπάρχουν δυο συνώνυμοι όροι, ο υδατοδιαλυτός καφές και το εκχύλισμα ξηρού καφέ, που εκφράζουν με άλλα λόγια τι ακριβώς είναι το προϊόν.



**Σχήμα 1.6: Σκόνη στιγμιαίου καφέ**

Στις περισσότερες χώρες ο στιγμιαίος καφές παρασκευάζεται από καβουρδισμένο καφέ χρησιμοποιώντας μόνο νερό (το οποίο εμπεριέχει και ατμό), όμως για την εμπορική εκμετάλλευση υπάρχει ανάγκη προσθήκης αρωματικών ελαίων. Τα έλαια αυτά παρασκευάζονται με μηχανική συμπίεση του καβουρδισμένου καφέ ή με άλλες μεθόδους μη οργανικών διαλυτών.



Η Ευρωπαϊκή Οικονομική Κοινότητα (EEC) στην Οδηγία για εκχυλίσματα καφέ, όπως αυτή τροποποιήθηκε το 1983, δίνει ένα πιο λεπτομερή ορισμό: εκχυλίσματα καφέ είναι τα προϊόντα σε οποιαδήποτε συγκέντρωση, που προκύπτουν από την εκχύλιση καβουρδισμένου καφέ με τη χρήση μόνο νερού ως μέσο εκχύλισης και αποκλείοντας κάθε διεργασία υδρόλυσης που περιλαμβάνει την προσθήκη οξέος ή βάσης και

1. Που περιέχουν τα διαλυτά και αρωματικά συστατικά του καφέ
2. Που μπορεί να περιέχουν αδιάλυτα έλαια τα οποία έχουν προέλθει από τον καφέ, ίχνη αδιάλυτων ουσιών που προέρχονται από τον καφέ, και αδιάλυτες ουσίες που δεν προέρχονται από τον καφέ ή από το νερό που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση.

Ο στιγμιαίος καφές αποτελεί έτσι το ξηρό προϊόν μιας τέτοιας εκχύλισης και μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως στιγμιαίος όταν το προϊόν ικανοποιεί τα παραπάνω.

Ιστορικά, οι περισσότεροι στιγμιαίοι ή υδατοδιαλυτοί καφέδες αρχικά περιείχαν πρόσθετους υδατάνθρακες (περίπου 50% κ.β.) όπως στερεά σιρόπια καλαμποκιού, εφόσον είχε βρεθεί ότι ένα απλό υδατικό εκχύλισμα καβουρδισμένου καφέ, εκχυλισμένο υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες (θερμοκρασία 100 °C), δεν ήταν δυνατό να ξηρανθεί σε μια ικανοποιητικής ρευστότητας και χαμηλής υγροσκοπικότητας σκόνη. Περί τη χρονολογία 1950 στιγμιαίος καφές που περιείχε 100% καθαρά στερεά συστατικά από καφέ, έγινε εμπορικά διαθέσιμος σε μεγάλη κλίμακα. Αυτό το μεγάλο βήμα ήταν αποτέλεσμα της ανακάλυψης ότι οι επιθυμητές ποσότητες υδατανθράκων (πολυσακχαριτών) μπορούσαν να επιτευχθούν από τον ίδιο τον καβουρδισμένο καφέ, με περαιτέρω υδατική εκχύλιση σε θερμοκρασίες άνω των 175 °C και προσθήκη στο απλό εκχύλισμα πριν αυτό ξηρανθεί, έτσι ώστε να προκύπτει σκόνη με ικανοποιητικές φυσικές ιδιότητες.

Οι στιγμιαίοι καφέδες έχουν λοιπόν μεγαλύτερα ποσοστά σε διαλυτές ουσίες από τον καβουρδισμένο καφέ απ' ότι έχουν τα ροφήματα που παρασκευάζονται οικιακά στους 100 °C ή και πιο χαμηλά. Οι πρόσθετες ουσίες, αν και εκχυλίζονται ή διαλυτοποιούνται σε θερμοκρασίες άνω των 100 °C, είναι πλήρως διαλυτές τόσο σε ζεστό όσο και σε κρύο νερό. Συχνά προκύπτει η ερώτηση ποια είναι η διαφορά της σύστασης μεταξύ των ροφημάτων και του στιγμιαίου καφέ, ενώ στην ουσία είναι τα ίδια, από τη στιγμή που περιέχουν τις ίδιες ουσίες, αλλά οι ποσότητες ή οι περιεκτικότητες στα ανεξάρτητα συστατικά διαφέρει ανάλογα με τη διαλυτότητα που επιτυγχάνεται για την καθεμία. Σε εμπορική κλίμακα, οι διαφορές μπορεί να είναι σημαντικές μεταξύ των προϊόντων στιγμιαίου καφέ και, για πολύ μικρό χρονικό διάστημα, είχαν υποβληθεί σε θεσμικό έλεγχο στην Ευρωπαϊκή Κοινότητα, κάτι που εγκαταλείφθηκε το 1983. Τώρα πλέον

αναγνωρίζεται ότι οι ποσότητες δεν έχουν να κάνουν με την ποιότητα. Η εκχύλιση και συγκράτηση των αρωματικών ουσιών καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής είναι πολύ πιο σημαντικές στην εκτίμηση της ποιότητας της οσμής/γεύσης (flavor). Η ποσότητα (σε ξηρή βάση) των διαλυτών στερεών από τον καβουρδισμένο καφέ θα είναι περίπου σε ποσοστό 21% κ.β. στο κοινό ρόφημα, έως και 32% στην περίπτωση εξαντλητικής εκχύλισης στους 100 °C, και τυπικά γύρω στο 40-55% στο στιγμιαίο καφέ. Μια ουσία πολύ υδατοδιαλυτή, όπως είναι η καφεΐνη, εκχυλίζεται σε ποσοστό 85-100% σε συνθήκες οικιακής παρασκευής ροφήματος και σε ποσοστό 100% σε συνθήκες βιομηχανικής παρασκευής στιγμιαίου καφέ, αλλά το ακριβές ποσοστό περιεκτικότητας σε διαλυτά στερεά του ροφήματος είναι σημαντικά χαμηλότερο σε σχέση με το στιγμιαίο καφέ. Σε ένα φλιτζάνι καφέ η ποσότητα καφέ προσδιορίζεται από την ένταση αυτού, συνήθως 2g στιγμιαίου καφέ διαλύονται σε 150-170 mL νερού σε ένα φλιτζάνι. Η παραγωγή του στιγμιαίου καφέ συμπεριλαμβάνει και την υδρόλυση των πολυσακχαριτών στον καβουρδισμένο καφέ, κάτι που αντανακλάται και στο ελαφρώς αυξημένο περιεχόμενο σε αναγωγικά σάκχαρα (αραβινόζη, μαννόζη, γαλακτόζη) και που πιθανώς βοηθά στη διαλυτοποίηση αυτών των πολυσακχαριτών, κάτι που δεν γίνεται εύκολα στους 100 °C. Η ποσότητα των πτητικών οργανικών ενώσεων που εμφανίζεται σε ένα στιγμιαίο καφέ, οι οποίες είναι μείζονος σημασίας όσον αφορά στη γεύση/άρωμα ενός ροφήματος καφέ, εξαρτάται από τη διαδικασία που έχει ακολουθηθεί κατά τη βιομηχανική παρασκευή του. Η περιεκτικότητα σε υγρασία του στιγμιαίου καφέ ελέγχεται από το στάδιο ξήρανσης, όπου και πρέπει να είναι λιγότερο από 5% κ.β.

Στα αρχικά του στάδια, ο στιγμιαίος καφές πωλούνταν σχεδόν εξολοκλήρου υπό τη μορφή σκόνης, χρώματος ανοιχτό προς σκούρο καφέ, με ικανοποιητικό ιξώδες και, το σημαντικότερο, με πυκνότητα μεταξύ 180 και 220 g / L.

Από το 1965 και ύστερα, έγινε διαθέσιμος και ο στιγμιαίος καφές υπό τη μορφή μικρών κόκκων, που είχε το ίδιο ιξώδες και πυκνότητα, αλλά παρουσίαζε πιο σκούρο χρώμα σε σχέση με τη σκόνη. Με τη βελτιωμένη συγκράτηση αρωματικών ενώσεων, τέτοιου είδους προϊόντα προτιμούνταν από τους καταναλωτές έναντι των κοινών ροφημάτων καφέ (Clarke, 2003).

#### 1.4 Νέα προϊόντα στιγμαίου καφέ

Σε αντίθεση με τις ανερχόμενες αγορές για υδατοδιαλυτό καφέ, όπως είναι η Ρωσία και η Κίνα, η κατανάλωση υδατοδιαλυτού καφέ στις παραδοσιακές αγορές δεν προοδεύει, ενώ αντίθετα η κατανάλωση ροφημάτων που βασίζονται στον καφέ ολοένα και αυξάνεται. Ένας τρόπος να ανταπεξέλθει η αγορά στις μεγάλες διακυμάνσεις των τιμών καθώς και στη σχέση της τιμής μεταξύ ποικιλίας Arabica και Robusta είναι η συνεχής και επιτυχή εισαγωγή νέων ροφημάτων που έχουν ως βάση τον καφέ στις παραδοσιακές αγορές (*Schuchmann, 2009*).

Παρά τη φαινομενική απλότητα της παρασκευής του ροφήματος του καφέ – μικρή ποσότητα αλεσμένων κόκκων διαχέεται σε ζεστό νερό – έχουν κάνει την εμφάνισή τους πολλά εργαλεία που βοηθούν στην οικιακή και επαγγελματική παρασκευή του ροφήματος, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα για την ανάπτυξη διαφορετικών καταναλωτικών συνηθειών. Η παραδοσιακή τεχνική παρασκευής του ροφήματος του καφέ, που εφαρμόζεται ακόμα σε πολλά σημεία ανά τον κόσμο, συνίσταται στο βράσιμο αλεσμένου καφέ με νερό, ανάδευση αυτών, και σερβίρισμα χωρίς να διαχωρίζεται το ρόφημα από το κατακάθι (*Viani, Petracco, 2007*).

Ο σχεδιασμός ενός προϊόντος που απευθύνεται στον καταναλωτή βασίζεται στη γνώση των προτιμήσεων αυτού καθώς και στην καταγραφή των ήδη υπαρχόντων σπιτικών και χειροποίητων προϊόντων. Ένα καινοτόμο προϊόν είναι δύσκολο να εισαχθεί στην αγορά, ακόμα και αν αυτό γίνει σταδιακά, όπως για παράδειγμα η κατανάλωση ενός ροφήματος καφέ κρύου αντί για ζεστό.

Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά ενός ροφήματος καφέ όπως τα αντιλαμβάνεται ο καταναλωτής είναι:

- Γεύση
- Περιεκτικότητα σε καφεΐνη
- Χρώμα της σκόνης
- Στιγμαία διάλυση
- Χρώμα του διαλυμένου ροφήματος
- Αφρός
- Άρωμα
- Εύκολη και επαναλήψιμη δοσολογία

- Συσσωματώματα

Τα πρώτα 7 χαρακτηριστικά εξαρτώνται από τις προσδοκίες του καταναλωτή καθώς και από τον ορισμό και την περιγραφή που έχουν δοθεί στο προϊόν, ενώ η δοσολογία είναι σημαντική σε περιπτώσεις μηχανής αυτόματου πωλητή.



**Σχήμα 1.7: Προϊόν στιγμαίου καφέ (latte macchiato)**

Η ανάπτυξη ενός προϊόντος υδατοδιαλυτού καφέ βασίζεται στις τοπικές συνήθειες ως προς το καβούρδισμα, την παρασκευή και την κατανάλωση του ροφήματος, όπως αυτά γίνονται σε οικιακή κλίμακα. Οι καταναλωτές σε χώρες όπου επικρατεί η φιλοσοφία του καφέ τύπου espresso, συνήθως προτιμούν σκουρόχρωμους καφέδες και αποδέχονται υψηλότερη περιεκτικότητα της ποικιλίας Robusta. Είναι πιο πιθανό να καταναλώσουν τον υδατοδιαλυτό καφέ σκέτο, ενώ αντίθετα σε χώρες όπου επικρατέστερο ρόφημα είναι το τσάι, ο καφές προτιμάται να έχει μικρότερο βαθμό καβουρδίσματος ώστε να του προσδίδεται πιο ανοιχτό χρώμα. Αυτές οι γενικές τάσεις τα τελευταία χρόνια δεν θεωρούνται τόσο σημαντικές, καθώς πλέον το άρωμα ανακτάται κατά την επεξεργασία του υδατοδιαλυτού καφέ.

Τα πρώτα προϊόντα υδατοδιαλυτού καφέ βασίζονταν εξολοκλήρου σε καφέ και συνήθως συνοδεύονταν από την προσθήκη ζάχαρης πριν από τη διεργασία της ξήρανσης, προκειμένου να βελτιωθεί η γεύση και το περιεχόμενο σε στερεά. Μετά την εισαγωγή τους στην αγορά παρουσίασαν ραγδαία ανάπτυξη λόγω χρήσης τους από το στρατιωτικό προσωπικό κατά τη διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου. Το εύρος σε προϊόντα ροφημάτων βασισμένα σε καφέ όπως αυτά τα γνωρίζουμε σήμερα ξεκίνησε

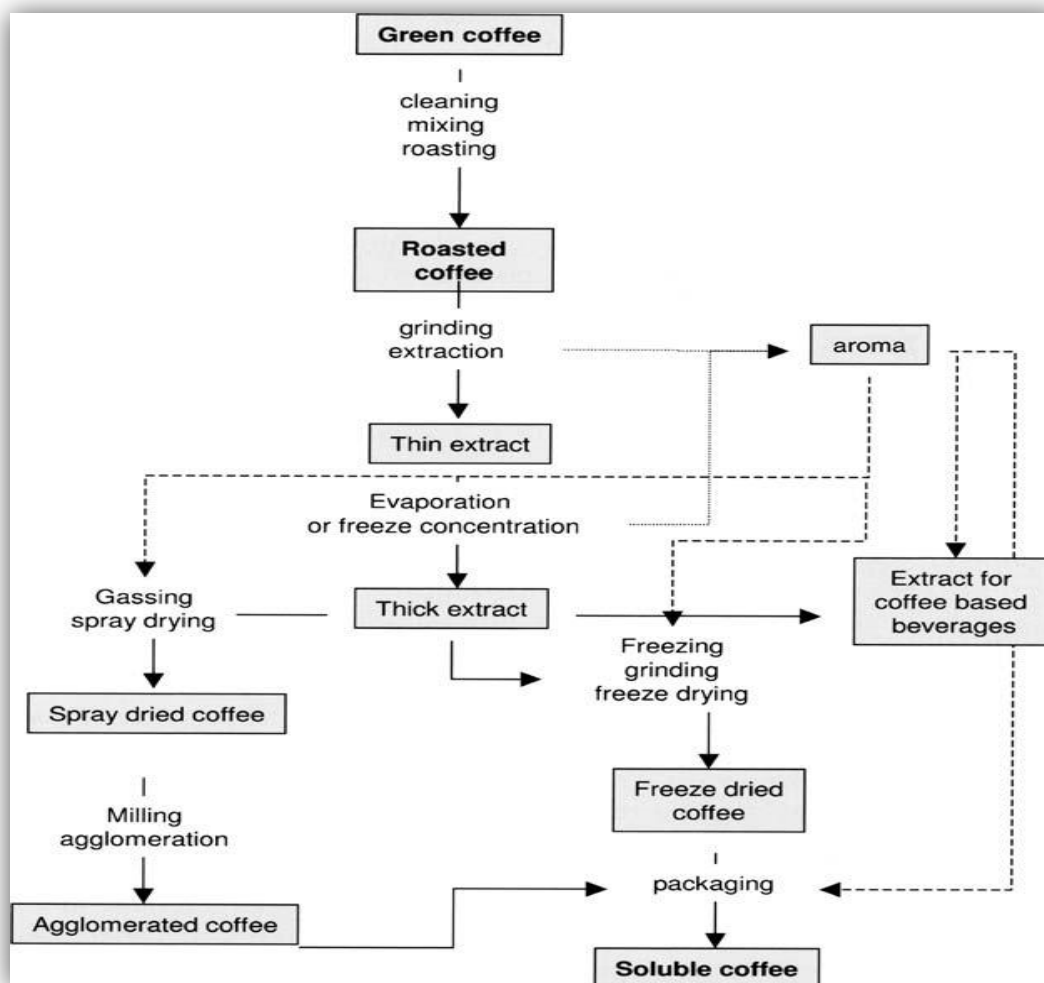
στη δεκαετία του 1980 με τον πρώτο υδατοδιαλυτό cappuccino. Εκείνη την περίοδο όλα τα νέα προϊόντα ήταν βασισμένα σε ήδη υπάρχοντα ροφήματα, και παρασκευάζονταν από φρέσκους εκχυλισμένους, καβουρδισμένους κόκκους καφέ (cappuccino, latte macchiato, μίγματα σοκολάτας, καφές με ζάχαρη, καφές με καβουρδισμένες και εκχυλισμένες ρίζες) (**Σχήμα 1.7**, **Σχήμα 1.8**).



**Σχήμα 1.8: Προϊόν στιγμαίου καφέ (cappuccino)**

Για τους περισσότερους καταναλωτές το ιδανικό ρόφημα καφέ παρασκευάζεται από καβουρδισμένους και φρεσκοαλεσμένους κόκκους καφέ και ζεστό νερό σε θερμοκρασία 90-100 °C. Ωστόσο, σε τέτοιες συνθήκες παράγονται ποσότητες διαλυτών στερεών σε ποσοστό λιγότερο από 25%, άρα εμπορικά δεν είναι αποδεκτή η παρασκευή υδατοδιαλυτού καφέ με αυτό τον τρόπο. Με την πρόοδο της τεχνολογίας στο πεδίο του καφέ έχουν γίνει προσπάθειες για προσομοίωση αυτού του ιδανικού ροφήματος καφέ με την παράλληλη επίτευξης ικανοποιητικής ποσότητας στερεών. Για να γίνει αυτό, οι θερμοκρασίες και πιέσεις είναι τέτοιες έτσι ώστε στο σύστημα εκχύλισης πραγματοποιείται σε μεγάλο βαθμό υδρόλυση, κάτι που είναι ανεπιθύμητο επειδή συνεισφέρει στη δημιουργία ανεπιθύμητης γεύσης, αλλά μπορεί να αντιμετωπισθεί με τη χρήση συστήματος εκχύλισης πολλαπλών σταδίων όπου ο καβουρδισμένος και αλεσμένος καφές υπόκεινται σε εκχύλιση υπό ήπιες συνθήκες και, ξεχωριστά, οι εκχυλισμένοι κόκκοι υπόκεινται τμηματικά σε υδρόλυση ώστε να επιτευχθούν μεγαλύτερες ποσότητες. Έτσι, το πρόβλημα δημιουργίας ανεπιθύμητης γεύσης μειώνεται σε αποδεκτό επίπεδο.

Η όλη διεργασία για τη δημιουργία ενός ροφήματος βασισμένου σε καφέ υπό τη μορφή σκόνης, χωρίζεται σε τρία μέρη (**Σχήμα 1.9**): προετοιμασία και εκχύλιση των πρώτων υλών, δημιουργία νέας στερεής δομής και τελικά ανάμιξη με υλικά που δεν προέρχονται από καφέ.



Σχήμα 1.9: Διεργασία παρασκευής προϊόντων στιγμιαίου καφέ

Η υδρόλυση συστατικών που προηγουμένως ήταν αδιάλυτα μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων σακχαριτών με μικρότερες αλυσίδες και επομένως χαμηλότερου μοριακού βάρους, κάτι που μεταβάλλει τη γεύση και την υφή στο στόμα των προϊόντων που παράγονται από το διαλυτό καφέ που προκύπτει. Πέρα από αυτό, οι σακχαρίτες που δημιουργούνται μεταβάλλουν τη συμπεριφορά του εκχυλίσματος που προκύπτει όσον αφορά στις διεργασίες συμπύκνωσης και ξήρανσης. Το εκχύλισμα έχει χαμηλότερο σημείο ψύξης, οπότε η λυοφιλίωση γίνεται δυσκολότερα, ενώ η κολλώδης συμπεριφορά προκαλεί προβλήματα και στην περίπτωση της ξήρανσης με ψεκασμό. Επιπλέον, η σταθερότητα κατά την αποθήκευση της σκόνης καφέ που παράγεται από το εκχύλισμα μειώνεται λόγω μεγαλύτερης υγροσκοπικότητας και χαμηλότερες θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης. Υποστηρίζεται βέβαια ότι εάν επιτευχθεί υψηλή συγκέντρωση σε στερεά, της τάξης του 45-70%, τα προβλήματα αυτά ξεπερνιούνται.

Η προετοιμασία των ροφημάτων που έχουν ως βάση τον καφέ εξαρτάται από τη διαθέσιμη τεχνολογία ανά χώρα. Στην Ευρώπη και σε χώρες όπου παρατηρείται ευρεία κατανάλωση τσαγιού, το νερό θερμαίνεται σε βραστήρες. Η σκόνη τοποθετείται στο φλιτζάνι πριν την προσθήκη του νερού. Σε άλλες χώρες (Βόρεια Αμερική) το νερό συνήθως θερμαίνεται σε φούρνο μικροκυμάτων, ενώ το φλιτζάνι θερμαίνεται επίσης, καθώς χρησιμοποιείται ως δοχείο για το νερό, και η σκόνη προστίθεται έπειτα. Ακόμα και με ανακάτεμα με κουτάλι, η δεύτερη μέθοδος δεν θεωρείται ιδιαίτερα ευνοϊκή ως προς τη διάλυση.



**Σχήμα 1.10: Αυτόματος πωλητής στιγμιαίου καφέ**

Τα προϊόντα για οικιακή κατανάλωση έχουν συνήθως χαμηλή πυκνότητα (για το διαλυτό καφέ περίπου 220 g/L), εύκολη δοσολογία (π.χ. ένα κουταλάκι ανά φλιτζάνι καφέ) και διαλύονται εύκολα. Αντίθετα, τα προϊόντα των αυτόματων πωλητών πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πυκνότερα (εώς και 850 g/L). Ειδικότερα στους πιο καινοτόμους αυτόματους πωλητές, ο όγκος του δοχείου όπου φυλάσσεται ο καφές είναι πολύ περιορισμένος, λόγω μικρότερου όγκου του αυτόματου πωλητή και λόγω της απαίτησης για περισσότερα προϊόντα σε ένα μόνο πωλητή (**Σχήμα 1.10**). Συνεπώς, οι αυτόματοι πωλητές λειτουργούν με ένα εσωτερικό μίξερ για να ευνοούν τη διάλυση (Schuchmann, 2009).

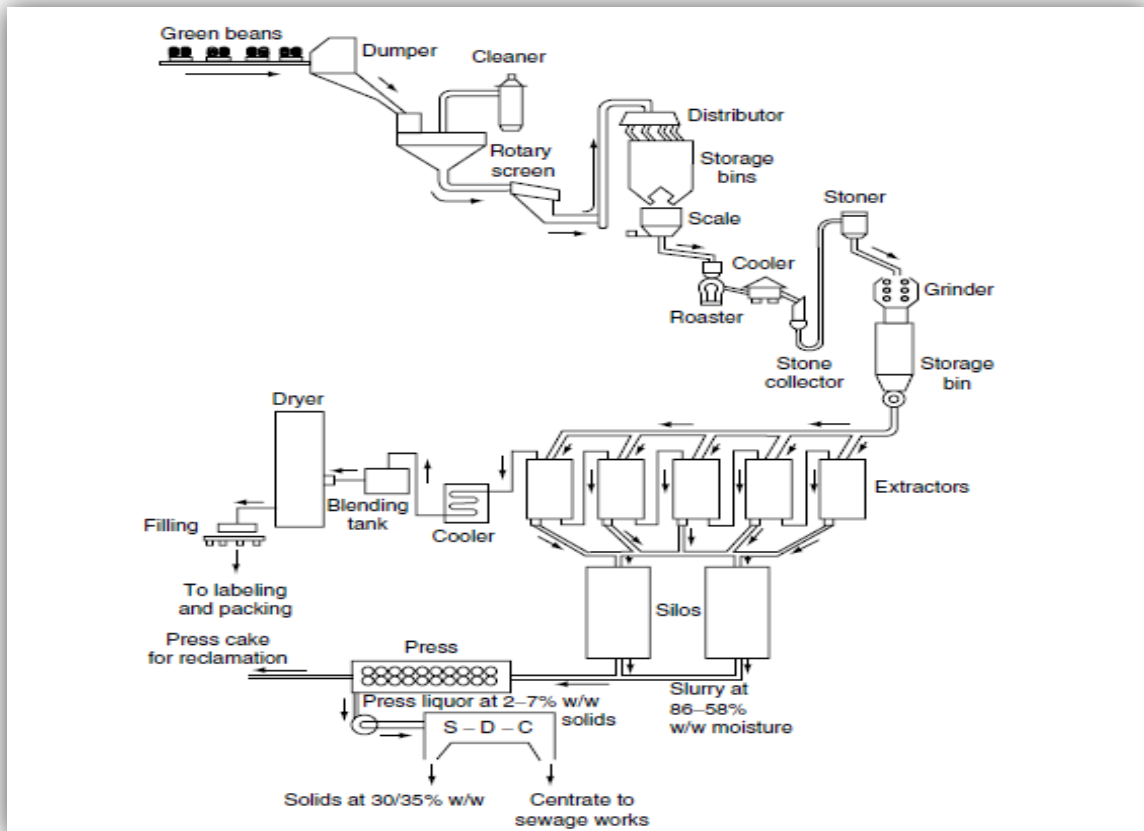
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΤΙΓΜΙΑΙΟΥ ΚΑΦΕ

#### 2.1 Βασικές διεργασίες

Ο στιγμιαίος (διαλυτός) καφές παραλαμβάνεται με την εκχύλιση του καβουρδισμένου καφέ. Η πρώτη τεχνικά ορθή μέθοδος αναπτύχθηκε από τον Morgenthaler στην Ελβετία το 1938 (Belitz *et al.*, 2004).

Τα αρχικά στάδια της παραγωγής του στιγμιαίου καφέ είναι τα ίδια όπως και στην περίπτωση του καβουρδισμένου καφέ: διαλογή των κόκκων, ψήσιμο και άλεσμα. Οι ακόλουθες βασικές διεργασίες που απαιτούνται είναι η εκχύλιση, η ξήρανση και η συσκευασία, αλλά υπάρχουν και άλλες προαιρετικές διεργασίες ανάμεσα στις βασικές που έχουν να κάνουν με τη συμπύκνωση του εκχυλίσματος και την επεξεργασία των αρωματικών. Ένα τυπικό σχήμα όλων των διεργασιών φαίνεται παρακάτω (Clarke, 2003):



Σχήμα 2.1: Βασικές διεργασίες παραγωγής στιγμιαίου καφέ



Διάφορες ποικιλίες Arabica με προέλευση από Βραζιλία, Κεντρική Αμερική και Κολομβία, καθώς και ποικιλίες Robusta με προέλευση από Αφρική, Ασία και Βραζιλία αναμιγνύονται ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό χαρακτηριστικό άρωμα. Οι συσκευές καβουρδίσματος που χρησιμοποιούνται για τον καβουρδισμένο και αλεσμένο καφέ χρησιμοποιούνται επίσης και στην περίπτωση του στιγμιαίου καφέ. Σε μια διεργασία παραγωγής στιγμιαίου καφέ, το άλεσμα των καβουρδισμένων κόκκων καφέ προσαρμόζεται έτσι ώστε να ταιριάζει με το είδος του συστήματος διαπίδυσης (percolation) που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Το μέσο μέγεθος των σωματιδίων είναι γενικά μεγαλύτερο σε σύγκριση με αυτό που επιτυγχάνεται από την οικιακή παρασκευή του ροφήματος έτσι ώστε να αποφεύγεται η απότομη πτώση της πίεσης διαμέσου των στηλών του συστήματος διαπίδυσης (*Wasserman et al., 2002*).

### 2.1.1 Εκχύλιση

Ο αλεσμένος καφές εκχυλίζεται με ασυνεχή διαδικασία υπό πίεση σε συστοιχία συσκευών διαπίδυσης (percolator batteries) ή με συνεχή διαδικασία σε εκχυλιστήρες. Η θερμοκρασία του νερού μπορεί να φτάσει και τους 200 °C ενώ η θερμοκρασία του εκχυλίσματος που αποβάλλεται από την τελευταία βαθμίδα εκχύλισης είναι 40-80 °C (*Belitz et al., 2004*).

Η συστοιχία με 5 έως 8 συνδεδεμένες συσκευές να συγκρατούν τον καβουρδισμένο καφέ σε διαφορετικά στάδια εξάντλησης είναι το πιο διαδεδομένο σύστημα για την παραγωγή εκχυλισμάτων καφέ με οικονομική συμπύκνωση διαλυτών στερεών (20-25% κ.β.) ώστε να ακολουθήσει η ξήρανση. Η λειτουργία και οι παράμετροι του συστήματος περιγράφονται λεπτομερώς σε βιβλιογραφία (*Clarke, 2003*).

Σε βιομηχανία παρασκευής στιγμιαίου καφέ, ο αλεσμένος καφές εκχυλίζεται με νερό σε 5-8 συσκευές διαπίδυσης, με χωρητικότητα έως και 1 tn. Η διεργασία είναι ημιδιαλείποντος έργου. Το νερό στους 160-180 °C περνάει ταυτόχρονα με τον καφέ, από το τελευταίο κελί, στο οποίο έχει τερματιστεί η εκχύλιση, προς το αρχικό κελί, που μόλις έχει γεμιστεί με φρέσκο καβουρδισμένο, αλεσμένο καφέ. Τα κελιά χωρίζονται σε δυο ομάδες: τα θερμά κελιά σε θερμοκρασία 140-180 °C υπό πίεση 1.4-1.6 MPa (14-16 bar), και τα ψυχρά κελιά σε θερμοκρασία 100 °C. Στα θερμά κελιά λαμβάνει χώρα η εκχύλιση των υδατανθράκων, ενώ στα ψυχρά εκχυλίζονται οι ουσίες που προσδίδουν άρωμα/γεύση. Το εκχύλισμα απομακρύνεται από το κελί, ψύχεται στους 4-5 °C σε εναλλάκτη θερμότητας και αποστέλλεται σε μια κλίμακα σε ποσότητες που εξαρτώνται από την επιθυμητή απόδοση (35-55%) και από τη συγκέντρωση του εκχυλίσματος. Στο τέλος της διαδικασίας απομάκρυνσης του εκχυλίσματος, ένα νέο κελί εισάγεται στο

σύστημα, ενώ οι κατεργασμένοι κόκκοι απομακρύνονται από τον πυθμένα του κελιού στο οποίο έχει τερματιστεί η εκχύλιση (Viani, Petracco, 2007).

Ο εξοπλισμός και οι συνθήκες της βιομηχανικής εκχύλισης σχεδιάζονται έτσι ώστε να επιτυγχάνουν μέγιστη απόδοση σε διαλυτά στερεά τα οποία εμφανίζουν τον επιθυμητό αρωματικό χαρακτήρα. Έτσι, τα περισσότερα συστήματα που κυκλοφορούν στο εμπόριο μπορούν να αντιπροσωπευθούν από μια σειρά εκχυλιστήρων ημιδιαλείποντος έργου. Το φρέσκο νερό που τροφοδοτείται, σε πιέσεις άνω της 1 atm και σε θερμοκρασίες τόσο υψηλές ώστε να υδρολύουν τους πολυσακχαρίτες σε ολιγοσακχαρίτες, έρχεται σε επαφή σχεδόν με όλους τους κόκκους καφέ. Στο τελευταίο στάδιο της εκχύλισης, ο καφές έρχεται σε επαφή με ένα εκχύλισμα αυτών των ολιγοσακχαριτών σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο βρασμού.

Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της εκχύλισης και την ποιότητα του προϊόντος είναι το μέγεθος που επιτυγχάνει το άλεσμα, η θερμοκρασία του νερού στην τροφοδοσία και το θερμοκρασιακό προφίλ αυτού σε όλο το σύστημα, ο χρόνος, η αναλογία καφέ/νερού, η διαβροχή του αλεσμένου καφέ, ο σχεδιασμός του εξοπλισμού εκχύλισης και ο ρυθμός ροής του εκχυλίσματος διαμέσου των στηλών του συστήματος διαπίδυσης.

Για τη βελτίωση της διαδικασίας εκχύλισης, ο αλεσμένος καφές μπορεί να διαβρέχεται. Για την ελαχιστοποίηση των απωλειών του αρώματος πριν από την ξήρανση το εκχύλισμα μπορεί να ψυχθεί με τη βοήθεια εναλλάκτη. Η απόδοση σε στερεά, οι ιδιότητες του συγκεκριμένου μίγματος ποικιλιών που χρησιμοποιείται καθώς και ο βαθμός καβουρδίσματος, οι θερμοκρασίες λειτουργίας και ο χρόνος διαπίδυσης συνήθως ελέγχονται μέσω προσαρμογής των διαλυτών στερεών που απομακρύνονται στο τελευταίο στάδιο. Η απόδοση υπολογίζεται τόσο από το βάρος του εκχυλίσματος που συλλέγεται όσο και από τη συγκέντρωση των διαλυτών στερεών όπως αυτή εκτιμάται μέσω του ειδικού βάρους. Είναι πιθανή η επίτευξη αποδόσεων της τάξης του 24-48% ή και υψηλότερων. Η τελευταία τεχνολογία που έχει αναφερθεί στη θερμική εκχύλιση παρέχει αποδόσεις της τάξης του 60% (Wasserman et al., 2002).

Η σκόνη του εκχυλίσματος που προκύπτει είναι υγροσκοπική και ασταθής. Συσκευάζεται σε γυάλινα βάζα, υπό κενό σε μεταλλικούς περιέκτες, σακούλες με επίστρωση αλουμινίου, εύκαμπτο πολυαιθυλένιο, επενδυμένες σακούλες ή σακουλάκια, ή συσκευάζεται σε αεροστεγή πλαστικά βάζα ή κούπες, συχνά υπό κενό ή σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (Belitz et al., 2004). Υψηλές συγκεντρώσεις σε διαλυτά στερεά είναι επιθυμητές. Προκειμένου να μειωθούν οι απώλειες σε αρωματικές ουσίες, πριν από την ξήρανση εφαρμόζονται διεργασίες έτσι ώστε η περιεκτικότητα 15-

30% του τελικού εκχυλίσματος να αυξηθεί σε 35-55%. Αυτό επιτυγχάνεται με εξάτμιση υπό κενό ή με συμπύκνωση μέσω ψύξης (*Wasserman et al., 2002*).

Για να ελαχιστοποιηθεί η απώλεια των αρωματικών ουσιών, η εκχύλιση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε δυο στάδια. Στο ήπιο (πρώτο) στάδιο, το εκχύλισμα παραλαμβάνεται με περιεκτικότητα σε στερεά 25-27% και περιέχει το μεγαλύτερο κλάσμα αρωματικών ενώσεων. Χωρίς συμπύκνωση, αναμιγνύεται με ένα δεύτερο εκχύλισμα που παραλήφθηκε υπό πιο έντονες συνθήκες και συμπυκνώθηκε.

Επιπρόσθετα, συμπυκνώματα αρωματικών ενώσεων μπορούν να παραληφθούν με απογύμνωση (*stripping*), στη συνέχεια μπορούν να προστεθούν ξανά πριν ή μετά την ξήρανση. Οι αποδόσεις της τεχνικής εκχύλισης είναι 36-46% (*Belitz et al., 2004*).

### **2.1.1.1 Συμπύκνωση του εκχυλίσματος**

Η απομάκρυνση του νερού από ένα εκχύλισμα καφέ που έχει υποστεί διαπίδυση είναι πιο οικονομική εάν το εκχύλισμα τροφοδοτείται στους ξηραντήρες. Η εξάτμιση χρησιμοποιείται ευρέως ξανά και ξανά για λόγους ενεργειακής οικονομίας. Ωστόσο, η εξάτμιση του νερού συνοδεύεται πάντα από εξάτμιση και απώλεια των οργανικών πτητικών ουσιών οι οποίες συνεισφέρουν στη γεύση και το άρωμα.

Εναλλακτικά χρησιμοποιείται η συμπύκνωση με κατάψυξη, μέθοδος που έχει το πλεονέκτημα της συγκράτησης των πτητικών ουσιών ενώ το νερό απομακρύνεται υπό τη μορφή πάγου, αλλά παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι επιτρέπει μόνο τελική συμπύκνωση περίπου σε ποσοστό 38% κ.β. των διαλυτών στερεών του καφέ, εξαιτίας προβλημάτων υψηλού ιξώδους (*Clarke, 2003*).

Εκχύλισμα συμπυκνωμένο σε ποσοστό 30% μπορεί να επιτευχθεί με απευθείας ξήρανση, αλλά έχει ως συνέπεια υψηλές απώλειες σε αρωματικά συστατικά. Το εκχύλισμα που εξέρχεται από τα θερμά κελιά περιέχει λιγότερα αρωματικά απ' ό τι το αντίστοιχο εκχύλισμα που εξέρχεται από τα ψυχρά κελιά. Το θερμό εκχύλισμα μπορεί να εξατμιστεί μέχρι τελική συμπύκνωση 50-60% και στη συνέχεια να αναμιχθεί με διάλυμα των πτητικών ουσιών ή με το ψυχρό εκχύλισμα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται σταθερή συμπύκνωση σε ποσοστό 40%. Μια πιο ήπια διεργασία συμπύκνωσης περιλαμβάνει την κατάψυξη του εκχυλίσματος και στη συνέχεια το μηχανικό διαχωρισμό των σχεδόν καθαρών κρυστάλλων πάγου. Με αυτή την τεχνική, το εκχύλισμα μπορεί να συμπυκνωθεί ικανοποιητικά σε ποσοστό 35-40%, με σχετικά χαμηλές απώλειες στο άρωμα (*Viani, Petracco, 2007*).

## 2.1.2 Ξήρανση

Τα κριτήρια για μια ικανοποιητική διεργασία ξήρανσης στιγμιαίου καφέ περιλαμβάνουν την ελαχιστοποίηση της απώλειας ή υποβάθμισης της γεύσης και του αρώματος, την ομοιογένεια στο μέγεθος και το σχήμα, την αποδεκτότητα της τιμής της πυκνότητας, την αποδεκτότητα του χρώματος του τελικού προϊόντος, και τη διατήρηση της περιεκτικότητας της υγρασίας κάτω από το επίπεδο όπου το προϊόν θεωρείται σταθερό (< 5%). Επίσης σε μια διεργασία ξήρανσης πρέπει να ληφθούν υπόψη τα λειτουργικά κόστη, οι απώλειες σε προϊόν και το επενδυτικό κεφάλαιο (Wasserman *et al.*, 2002).

### 2.1.2.1 Ξήρανση με ψεκασμό και συσσωμάτωση (*Spray drying and agglomeration*)

Τα εκχυλίσματα από τη συστοιχία συσκευών διαπίδυσης όπως αυτή περιγράφηκε παραπάνω μπορούν να ξηρανθούν επιτόπου με ψεκασμό, αν και μπορεί να παρεμβάλλεται ένα ενδιάμεσο στάδιο φιλτραρίσματος. Για την επίτευξη ξηρών μορίων μέσου μεγέθους 300 μm, μέγεθος που απαιτείται για ικανοποιητική πυκνότητα και ρευστότητα, χρησιμοποιούνται ειδικοί ξηραντήρες ψεκασμού. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιείται και για το λόγο ότι προσδίδει στη σκόνη επιθυμητό χρώμα και τελική περιεκτικότητα σε υγρασία σε ποσοστό κάτω του 5% κ.β.

Ακόμα πιο συμπυκνωμένα εκχυλίσματα της τάξης του 60% κ.β. σε διαλυτά στερεά μπορούν επίσης να υποστούν ξήρανση με ψεκασμό, αν και σε μια τέτοια περίπτωση γενικά απαιτείται να γίνεται έλεγχος του αφρισμού του εκχυλίσματος με διοξείδιο του άνθρακα ή αέριο άζωτο, έτσι ώστε να διατηρούνται οι επιθυμητές φυσικές ιδιότητες (Clarke, 2003).

Το ψυχρό εκχύλισμα εισέρχεται στην κορυφή του πύργου ψεκασμού και ξηραίνεται με τη βοήθεια ενός ρεύματος θερμού αέρα (250 °C) το οποίο ρέει ταυτόχρονα, και συλλέγεται στον κωνικό πυθμένα του πύργου σε θερμοκρασία 50 °C. Έτσι προκύπτει σκόνη μέσου μεγέθους 200-300 μm και περιεκτικότητα σε υγρασία 2-4%. Η πυκνότητα μπορεί να προσαρμοστεί μεταξύ των τιμών 230 και 280 g/L μέσω αφρισμού του εκχυλίσματος με ένα εισερχόμενο αέριο, συνήθως άζωτο ή διοξείδιο του άνθρακα. Η σκόνη στη συνέχεια μπορεί να υποστεί συσσωμάτωση με επαναδιαβροχή, έτσι ώστε να είναι πιο εύκολη η ανάμιξή της με ζεστό νερό (Viani, Petracco, 2007).

Τα περισσότερα προϊόντα στιγμιαίου καφέ προέρχονται από ξήρανση με ψεκασμό. Για τη διεργασία χρησιμοποιούνται ανοξείδωτοι πύργοι με την ταυτόχρονη ροή θερμού

αέρα και σταγονιδίων εκχυλίσματος. Για καλύτερη ποιότητα αρώματος, ο αέρας εισέρχεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (200-280 °C). Οι πύργοι ψεκασμού πρέπει να είναι εξοπλισμένοι με συστήματα συλλογής σκόνης όπως κυκλώνες. Τα σωματίδια που ξηραίνονται συλλέγονται από τον κωνικό πυθμένα του ξηραντήρα μέσω μιας περιστρεφόμενης βαλβίδας και μεταφέρονται σε κάδους αποθήκευσης ή κατευθείαν στη γραμμή παραγωγής.

Οι περισσότεροι στιγμιαίοι καφέδες που παράγονται από ξήρανση με ψεκασμό, από τα μέσα του 1960 και έπειτα, εμπορευματοποιούνται σε μορφή μικρών κόκκων που είναι προτιμότερη σε σχέση με τη μορφή μικρών σφαιριδίων. Η μορφή αυτή επιτυγχάνεται μέσω διάχυσης ατμού στο προϊόν της ξήρανσης, σε πύργους παρόμοιους με αυτούς του ξηραντήρα (*Wasserman et al., 2002*).

Η ξήρανση με ψεκασμό ήταν η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή διαλυτού καφέ και παραμένει ακόμα η πρώτη επιλογή, λόγω των ικανοτήτων που παρέχει. Για οικονομικούς λόγους και για ικανοποιητική συγκράτηση των πτητικών αρωματικών ενώσεων, στην ξήρανση με ψεκασμό το εκχύλισμα του καφέ πρέπει να περιέχει συγκέντρωση σε στερεά τουλάχιστον 45%. Αυτή η συγκέντρωση επιτυγχάνεται με θερμικές μεθόδους εξάτμισης, όπου ένα συμπύκνωμα αρώματος που έχει παραχθεί ξεχωριστά μπορεί να προστεθεί, προκαλώντας έτσι μικρή μείωση της περιεκτικότητας σε στερεά. Παρόμοια, ένα εκχύλισμα πλούσιο σε άρωμα που έχει προκύψει από κάποιο αρχικό στάδιο μπορεί να προστεθεί σε ένα θερμικά συμπυκνωμένο εκχύλισμα που έχει προκύψει από το δεύτερο ή το τρίτο στάδιο. Τα ρεύματα που αναμιγνύονται στη συνέχεια υπόκεινται σε ξήρανση με ψεκασμό. Για τη δημιουργία αφρού στο ρόφημα, μπορεί να προστεθεί αέριο στο εκχύλισμα κατά τη μεταφορά του στο ακροφύσιο του ψεκαστήρα. Αυτή η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί και για τον έλεγχο της πυκνότητας και του χρώματος. Ως μέσο συμπύκνωσης, η συμπύκνωση με ψύξη σε ένα εκχύλισμα καφέ χρησιμοποιείται μόνο στην παραγωγή υψηλής ποιότητας διαλυτού καφέ, έναντι της λυοφιλίωσης.

Έχουν γίνει αρκετές έρευνες για να καθιερωθούν οι συνθήκες που επιτυγχάνουν μεγιστοποίηση της συγκράτησης του αρώματος στην περίπτωση της ξήρανσης με ψεκασμό. Οι λόγοι για τους οποίους χάνεται το άρωμα κατά τη διάρκεια της ξήρανσης με ψεκασμό έχουν να κάνουν με την επίδραση της ανάμιξης του θερμού αέρα στην περιοχή του ακροφυσίου και με τη συνολική δυναμική της ροής του αέρα μέσα στον ξηραντήρα.

Ενώ η συγκέντρωση των διαλυτών στερεών στο εκχύλισμα του καφέ που ψεκάζεται είναι η πιο σημαντική παράμετρος, μπορούν να γίνουν ορισμένες βελτιώσεις στη λειτουργία ώστε να επιτρέπεται η επιλεκτική διάχυση στις σταγόνες όσο το δυνατόν γρηγορότερα, έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η συγκράτηση των πτητικών ενώσεων (Schuchmann, 2009).

### 2.1.2.2 Λυοφιλίωση (Freeze drying)

Στη μέθοδο της λυοφιλίωσης, το υγρό εκχύλισμα υποβάλλεται σε αφρισμό και καταψύχεται υπό την επίδραση ρεύματος κρύου αέρα ή αδρανούς αερίου (-40 °C). Στη συνέχεια αλέθεται (μέγεθος κόκκων 2-3 mm), κοσκινίζεται και ξηραίνεται υπό κενό ενώ βρίσκεται σε κατάσταση κατάψυξης. Το εκχύλισμα του καφέ που έχει ξηρανθεί με εκνέφωση μπορεί να κοκκοποιηθεί σε δονούμενες κλίνες ρευστοποίησης (vibration fluid beds) συσσωματούμενο με τη βοήθεια έγχυσης ατμού ή ψεκασμού νερού (Bellitz *et al.*, 2004).

Η εμπορική λυοφιλίωση του στιγμιαίου καφέ αποτελεί συνήθη πρακτική στις ΗΠΑ από τα μέσα του 1960. Η διεργασία αυτή παρέχει τη δυνατότητα ελαχιστοποίησης της υποβάθμισης του αρώματος που προκαλείται από τη θέρμανση (Wasserman *et al.*, 2002).

Η συγκεκριμένη μέθοδος έχει ιδιαίτερη επιτυχία στα εκχυλίσματα καφέ σε αντίθεση με άλλα τρόφιμα υγρής ή στερεής μορφής όπου έχει απορριφθεί. Ωστόσο, έχει αναπτυχθεί μια τεχνική, που πρώτη φορά έγινε τη χρονολογία 1965, όπου το εκχύλισμα αρχικά καταψύχεται, και στη συνέχεια παίρνει τη μορφή κόκκων, ενώ είναι ακόμα παγωμένο, μεγέθους ίδιου με το επιθυμητό. Οι κόκκοι που έχουν πολύ μικρότερο ή πολύ μεγαλύτερο μέγεθος από το επιθυμητό ανακυκλώνονται.

Η λυοφιλίωση χρησιμοποιείται περισσότερο από τη διαπίδυση σε εκχυλίσματα της τάξης του 40% κ.β. για λόγους οικονομικούς κυρίως. Εάν απαιτείται και πυκνότητα μεταξύ 180-220 g / L τότε είναι αναγκαίος ο αφρισμός του εκχυλίσματος που βρίσκεται σε σχεδόν παγωμένη μορφή, προτού αυτό καταψυχθεί και υποστεί τη λυοφιλίωση (Clarke, 2003).

Κατά τη διεργασία αυτή, το εκχύλισμα καταψύχεται έτσι ώστε να προκύψουν κρύσταλλοι πάγου, οι οποίοι στη συνέχεια απομακρύνονται υπό κενό. Η διεργασία ακολουθεί τα εξής στάδια:

**Πρωτοβάθμια κατάψυξη.** Το ψυχρό εκχύλισμα (4-5 °C) ψύχεται περαιτέρω στους -6 με -8 °C έτσι ώστε να προκύψει μια ελαφριά στρώση πάγου. Η πυκνότητα και, σε ορισμένο βαθμό, το χρώμα του τελικού προϊόντος εξαρτώνται από το βαθμό και τη φύση του αφρισμού, καθώς ο αφρισμός με άζωτο δίνει πιο ανοιχτόχρωμο προϊόν.

**Δευτεροβάθμια κατάψυξη.** Η ελαφριά στρώση πάγου ψύχεται βηματικά μέχρι τους -50 °C. Το μέγεθος και ο ρυθμός σχηματισμού των κρυστάλλων πάγου επηρεάζουν το χρώμα και τη συγκράτηση του αρώματος στο προϊόν. Μεγαλύτεροι κρύσταλλοι δίνουν πιο σκουρόχρωμο προϊόν, με χρόνο κατάψυξης 10-180 min, ενώ πιο ανοιχτόχρωμα προϊόντα επιτυγχάνονται με ταχεία κατάψυξη (0,5-2 min).

**Άλεσμα.** Οι πλάκες πάγου σε θερμοκρασία -40 με -45 °C αλέθονται ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό μέγεθος. Τα σωματίδια που προκύπτουν μεταφέρονται προς το χώρο ξήρανσης.

**Ξήρανση.** Στο χώρο ξήρανσης, τα σωματίδια είτε παραμένουν πάνω σε θερμαινόμενες πλάκες όσο διαρκεί η διαδικασία της ξήρανσης, είτε μετακινούνται με τη βοήθεια κενού σε ένα τούνελ ξήρανσης, όπου περνούν μέσα από διάφορες θερμοκρασιακές ζώνες και εξέρχονται πάλι με τη βοήθεια κενού. Σε ένα ξηραντήριο συνεχούς έργου, τα κατεψυγμένα σωματίδια καφέ τροφοδοτούνται απευθείας στο χώρο κενού. Ο χώρος ξήρανσης αποτελείται από θερμαινόμενες πλάκες, που παρέχουν την απαιτούμενη ενέργεια για μετατροπή του πάγου σε ατμό, ο οποίος συλλέγεται σε ψυχρούς συμπυκνωτήρες, και μια ειδική συσκευή διατηρεί την πίεση στο χώρο ξήρανσης χαμηλότερα από το τριπλό σημείο του νερού (613 Pa). Έτσι το προϊόν που προκύπτει περιέχει 1-4% υγρασία και βρίσκεται σε θερμοκρασία 45-50 °C (Viani, Petracco, 2007).

Η απομάκρυνση των κρυστάλλων πάγου με τη μετατροπή αυτών σε ατμό υπό υψηλές τιμές κενού, ~67 Pa (0.5 mm Hg) ή και χαμηλότερες, απομακρύνει σε μεγάλο ποσοστό την υγρασία από τα κοκκώδη παγωμένα σωματίδια. Η τροφοδοσία της θέρμανσης ελέγχεται έτσι ώστε η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία φτάνει το τελικό προϊόν να μην ξεπερνά τους 49 °C. Η λυοφιλίωση απαιτεί σημαντικά μεγαλύτερο χρόνο σε σχέση με την ξήρανση με ψεκασμό και επιπλέον απαιτεί και μεγαλύτερο επενδυτικό κεφάλαιο (Wasserman et al., 2002).

Ο ρυθμός ψύξης του εκχυλίσματος του καφέ είναι ένας σημαντικός παράγοντας ως προς το χρώμα που θα έχει το τελικό προϊόν. Υψηλός ρυθμός ψύξης παράγει προϊόν χρώματος ανοιχτό καφέ. Όσο ο ρυθμός μειώνεται, το χρώμα γίνεται πιο σκούρο και το προϊόν πιο αποδεκτό. Η προσαρμογή του ρυθμού ψύξης του εκχυλίσματος μπορεί να ελέγξει το χρώμα του τελικού προϊόντος του καφέ που έχει υποστεί λυοφιλίωση. Η πιο κρίσιμη περίοδος της διαδικασίας ψύξης είναι τα αρχικά στάδια όπου ξεκινάει η ανάπτυξη των κρυστάλλων πάγου.

Όταν η κατάψυξη ολοκληρωθεί, το εκχύλισμα του καφέ έχει τη μορφή παγωμένης πλάκας, αλλά το επιθυμητό προϊόν είναι υπό τη μορφή μικρών κόκκων. Το εκχύλισμα λοιπόν πρέπει να υποδιαιρεθεί πριν από τη λυοφιλίωση. Τυπικά, η παγωμένη πλάκα τροφοδοτείται σε ένα μύλο με μια σειρά από περιστρεφόμενες λεπίδες.

Η κατάψυξη συνεχίζεται μέχρι το ευτηκτικό σημείο, τη θερμοκρασία στην οποία το συγκεκριμένο μίγμα στερεών, πτητικών και νερού παρουσιάζει το χαμηλότερο σημείο τήξης. Ακολουθεί η διεργασία της λυοφιλίωσης. Η παραγωγή διαλυτού καφέ σήμερα γίνεται σε εγκαταστάσεις ημιδιαλείποντος έργου, όπου ίχνη των κόκκων του παγωμένου καφέ μεταφέρονται διαμέσου ενός τούνελ. Η διεργασία περιλαμβάνει επίσης επιπλέον ξήρανση, αφού έχουν αποδομηθεί όλοι οι κρύσταλλοι πάγου και το ευτηκτικό μίγμα των στερεών, των αρωματικών και του νερού ξηραίνεται μέχρι επίτευξης σταθερής περιεκτικότητας σε υγρασία. Σε αυτό το στάδιο είναι αναγκαίο η εξάτμιση του νερού να μην προκαλεί τήξη του παγωμένου εκχυλίσματος (Schuchmann, 2009).

Ενώ η μέθοδος της λυοφιλίωσης μπορούσε να παράγει σκόνες από υγρή πρώτη ύλη, η χρήση της στο στιγμιαίο καφέ αναπτύχθηκε κυρίως για την παραγωγή προϊόντος υπό τη μορφή μικρών κόκκων. Σε μια προσπάθεια να ταιριάξει η γενικότερη εμφάνιση των μικρών κόκκων που προέρχονταν από τη μέθοδο της λυοφιλίωσης, οι σκόνες που προέρχονταν από ξήρανση με ψεκασμό έπαιρναν τη μορφή κόκκων με μεθόδους συσσωμάτωσης (agglomeration) (είτε ταυτόχρονα με τη διαδικασία της ξήρανσης είτε αμέσως μετά από αυτήν), και πλέον αποτελούν ένα μεγάλο ποσοστό των στιγμιαίων καφέδων που βρίσκονται αυτή τη στιγμή στην αγορά (Clarke, 2003).

Η λυοφιλίωση υπερέχει λόγω της ικανότητάς της να συγκρατεί τις πτητικές ενώσεις. Γενικά η άμεση ψύξη ευνοεί την ανάπτυξη μεγάλου αριθμού κρυστάλλων πάγου μικρού μεγέθους, οι οποίοι είναι ταξινομημένοι, ενώ η ψύξη με αργό ρυθμό παράγει μικρότερο αριθμό κρυστάλλων μεγαλύτερου μεγέθους. Από τη στιγμή που τα τρόφιμα που είναι σε υγρή μορφή, όπως το εκχύλισμα του καφέ, δεν παρουσιάζουν την κυτταρική δομή που έχουν τα στερεά τρόφιμα, έχουν προκύψει διάφορες μέθοδοι που



ευνοούν το σχηματισμό μεγάλων κρυστάλλων κατά τη διαδικασία της ψύξης του εκχυλίσματος. Η δομή αυτή όταν υποβαθμίζεται επιτρέπει τη δημιουργία προϊόντος με χρώμα πιο σκούρο, κοντά σε αυτό του καφέ, συγκριτικά με το προϊόν που προκύπτει όταν οι κρύσταλλοι έχουν μικρότερο μέγεθος (Schuchmann, 2009).

## **2.2 Επιμέρους διεργασίες**

### **2.2.1 Επεξεργασία πτητικών ενώσεων**

Τις τελευταίες δεκαετίες, η βιομηχανική παραγωγή στιγμιαίου καφέ έχει γίνει πιο εκλεπτυσμένη, μέσα από τη μεγαλύτερη προσοχή που δόθηκε σε μεθόδους μεγιστοποίησης της εκχύλισης καθώς και της συγκράτησης των πτητικών ενώσεων που ευθύνονται για το άρωμα και τη γεύση του καφέ. Η πρώτη μέθοδος σχετίζεται με το άρωμα της τελικής σκόνης, που προκύπτει λόγω της παρουσίας πολύ πτητικών ενώσεων που δεν μπορούν να συγκρατηθούν από καμία άλλη μέθοδο ξήρανσης. Ένα χρήσιμο μέσο είναι το έλαιο του καφέ, το οποίο μπορεί να ψεκαστεί πάνω στη σκόνη ή στους κόκκους και να προσδώσει άρωμα παρόμοιο με αυτό του ξηρού καβουρδισμένου και αλεσμένου καφέ. Το έλαιο του καφέ και τα αρωματικά του συστατικά είναι ευαίσθητο στην οξείδωση και έτσι προκύπτει η ανάγκη για προϊόν συσκευασμένο σε αέριο. Η εφαρμογή του, που αποκαλείται και αρωματοποίηση, παίζει μικρό ρόλο στη γεύση/άρωμα του προϊόντος, οπότε είναι αναγκαία κάποια άλλη μέθοδος (Clarke, 2003).

#### **2.2.1.1 Ανάκτηση αρώματος και επαναπροσθήκη**

Η βελτίωση του αρώματος του στιγμιαίου καφέ γίνεται μέσω ανάκτησης και επανατροφοδότησης του αρώματος που χάνεται κατά την επεξεργασία στο εκχύλισμα ή στο τελικό προϊόν της ξήρανσης. Τα συστατικά του αρώματος από τις συσκευές αλέσματος, διαπίδυσης και εξάτμισης μπορούν να προστεθούν επιτόπου ή σε συμπυκνωμένη μορφή έτσι ώστε να επιτευχθούν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του προϊόντος (Wasserman et al., 2002).

### **2.2.1.2 Θερμική συμπύκνωση και ανάκτηση πτητικών**

Η εξάτμιση είναι απαραίτητη για τη συμπύκνωση του εκχυλίσματος. Με την εφαρμογή της σχεδόν όλες οι αρωματικές ενώσεις απομακρύνονται, απώλεια που μπορεί να παρουσιάζει πλεονεκτήματα, εάν οι πτητικές ενώσεις είναι ενώσεις που παράγονται από τη θέρμανση και δημιουργήθηκαν κατά την εξάτμιση.

Με εκχυλίσματα πλούσια σε άρωμα, οποιαδήποτε θερμική εξάτμιση που είναι σχεδιασμένη έτσι ώστε να αυξάνει τη συγκέντρωση σε διαλυτά στερεά πρέπει να διενεργείται σε δυο στάδια: ένα στάδιο όπου απομακρύνονται οι πτητικές ενώσεις μέσω μιας μονάδας εξάτμισης, συμπυκνώνονται και φυλάσσονται για επαναπροσθήκη σε ακόλουθο στάδιο, και ένα δεύτερο στάδιο όπου το απογυμνωμένο εκχύλισμα συμπυκνώνεται με απομάκρυνση περίπου του 50-55% του νερού που έχει απομείνει.

Οι πτητικές ενώσεις μπορούν επίσης να ανακτηθούν από τον καβουρδισμένο και αλεσμένο καφέ με τη βοήθεια μεθόδων που κάνουν χρήση ατμού.

### **2.2.1.3 Επαναπροσθήκη των πτητικών αρωμάτων**

Οι πτητικές ενώσεις πρέπει να αναμιχθούν ξανά με το συμπυκνωμένο εκχύλισμα καφέ. Για τη διατήρηση ικανοποιητικής αναλογίας στερεού-υγρού για την ξήρανση θα χρησιμοποιηθεί είτε εκχύλισμα συμπυκνωμένο σε μεγάλο βαθμό, είτε το υγρό που περιέχει τα αρώματα, αφού συμπυκνωθεί. Η αντίστροφη ώσμωση είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία του στιγμιαίου καφέ. Προβλήματα προκύπτουν όταν οι μεμβράνες αποτυγχάνουν να διαπεράσουν τυχόν πτητικές ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους. Επίσης υπάρχει και η πιθανότητα συγκράτησης πτητικών ενώσεων με χαμηλό μοριακό βάρος (*Schuchmann, 2009*).

### **2.2.2 Συσσωμάτωση (Agglomeration)**

Αποτελεί μια διεργασία που αρχικά χρησιμοποιήθηκε στις σκόνες γάλακτος για την αύξηση του μεγέθους των μορίων και, σημαντικότερα, για να διευκολύνει την ακαριαία διάλυση στο νερό. Ενώ η διευκόλυνση αυτή δεν απαιτείται για την επίτευξη ικανοποιητικής σκόνης στιγμιαίου καφέ, μια παρόμοια διεργασία, που χρησιμοποιεί ατμό/νερό για επαναδιαβροχή της επιφάνειας των μορίων και ακολουθείται από ξήρανση, χρησιμοποιείται για την παραγωγή κόκκων στιγμιαίου καφέ, οι οποίοι στην πραγματικότητα δεν έχουν προέλθει από λυοφιλίωση.

### 2.3 Συσκευασία

Αρχικά ο στιγμιαίος καφές συσκευαζόταν σε μεταλλικά δοχεία, αλλά από το 1960 σχεδόν εξολοκλήρου συσκευάζεται σε γυάλινα δοχεία. Με βάση Οδηγία της Ευρωπαϊκής Οικονομικής Κοινότητας για το βάρος της συσκευασίας, τα επιτρεπόμενα μεγέθη προς πώληση είναι συσκευασίες των 50, 100 και 200 g. Οι μηχανές γεμίσματος στις μέρες μας είναι ταχύτερες, λειτουργώντας με βάση τον όγκο και προσαρμόζοντας τη λειτουργία τους ώστε να επιτυγχάνουν με ακρίβεια την επιθυμητή πυκνότητα του προϊόντος που συσκευάζεται. Δυο ακόμα λειτουργίες μπορούν να ενσωματωθούν, ο ταυτόχρονος ψεκασμός μικρών ποσοτήτων ελαίου καφέ στη σκόνη ή στους κόκκους για λόγους βελτίωσης του αρώματος, και μια τελική λειτουργία που να παρέχει ατμόσφαιρα διοξειδίου του άνθρακα/αζώτου μέσα στο δοχείο ώστε να μειώνει τα επίπεδα οξυγόνου σε ποσοστό 4% κ.ό. ή και σε ακόμα χαμηλότερα (Clarke, 2003).

Στις ΗΠΑ, ο στιγμιαίος καφές στην καταναλωτική αγορά συσκευάζεται σε γυάλινα δοχεία τα οποία περιέχουν από 56 έως 340 g καφέ. Για χρήση σε ιδρύματα, ξενοδοχεία, εστιατόρια και αυτόματους πωλητές, όπου οι ποσότητες είναι μεγαλύτερες, ο καφές συσκευάζεται σε σακούλες από πλαστικό ή αλουμίνιο. Στην Ευρώπη, ο στιγμιαίος καφές συσκευάζεται σε γυάλινα δοχεία ή συσκευασίες αλουμινίου.

Η προστατευτική συσκευασία απαιτείται πρωταρχικά για να προλαμβάνει την προσρόφηση υγρασίας. Κατά την αποθήκευση, η ποιότητα του αρώματος του καφέ του στιγμιαίου καφέ μεταβάλλεται σε πολύ μικρό βαθμό. Ωστόσο, η σκόνη είναι υγροσκοπική και μπορεί να προσροφήσει υγρασία και έτσι να αλλοιωθεί το άρωμα. Γι' αυτό η περιεκτικότητα σε υγρασία πρέπει να διατηρείται σε ποσοστό < 5%.

Πολλοί παραγωγοί στιγμιαίου καφέ στις ΗΠΑ ενσωματώνουν στη σκόνη το φυσικό άρωμα του καφέ που προέρχεται από το έλαιο του καφέ. Επειδή τέτοια αρωματικά έχουν μεγάλη πτητικότητα και είναι χημικά ασταθή, προκύπτει η ανάγκη για χρήση κάποιου αερίου μέσα στη συσκευασία για την πρόληψη της υποβάθμισης του αρώματος και του «μπαγιατέματος» που προκαλεί η επαφή με το οξυγόνο (Wasserman *et al.*, 2002).

Σε αντίθεση με τον καβουρδισμένο και τον αλεσμένο καφέ, για το διαλυτό καφέ η ανάπτυξη του CO<sub>2</sub> κατά την αποθήκευση δεν αποτελεί πρόβλημα. Παρόλα αυτά, η ποιότητα του προϊόντος πρέπει να διασφαλίζεται για τουλάχιστον 12-18 μήνες. Οι βελτιώσεις στην ανάκτηση των πτητικών και στην προσθήκη τους στο διαλυτό καφέ τον κάνουν πιο ευάλωτο όσον αφορά στην υποβάθμιση της γεύσης και του

αρώματος και ιδιαίτερα η εφαρμογή του ελαίου του καφέ επιφανειακά, το οποίο περιέχει πτητικές ενώσεις που ευθύνονται για το άρωμα.

Περί τη χρονολογία 1960 η χρήση γυάλινων δοχείων σε διάφορα σχήματα έγινε πολύ δημοφιλής για το διαλυτό καφέ. Γυάλινα δοχεία που κλείνουν με βιδωτό καπάκι και μεμβράνη αλουμινίου αποτελούν δημοφιλή υλικά συσκευασίας (Schuchmann, 2009).



**Σχήμα 2.2: Συσκευασίες στιγμιαίου καφέ**

## 2.4 Αποθήκευση και Σταθερότητα

Ο στιγμιαίος καφές είναι σχετικά υγροσκοπικός και το ποσοστό υγρασίας του αυξάνεται εύκολα λόγω επαφής με την ατμόσφαιρα. Για παράδειγμα, για να διατηρηθεί η περιεκτικότητα σε υγρασία του στιγμιαίου καφέ σε ποσοστό κάτω του 5% (σε ξηρή βάση), η σχετική υγρασία στον αέρα που έρχεται σε επαφή με το προϊόν πρέπει να διατηρείται κάτω από 35-40%, αν και η ακριβής τιμή εξαρτάται από τη φύση του στιγμιαίου καφέ, καθώς παρατηρούνται διαφορές στο πορώδες των κόκκων που παράγονται. Έτσι, κρίνεται αναγκαίο τα δοχεία όπου αποθηκεύεται ο στιγμιαίος καφές να σφραγίζονται προτού βγουν στην αγορά.

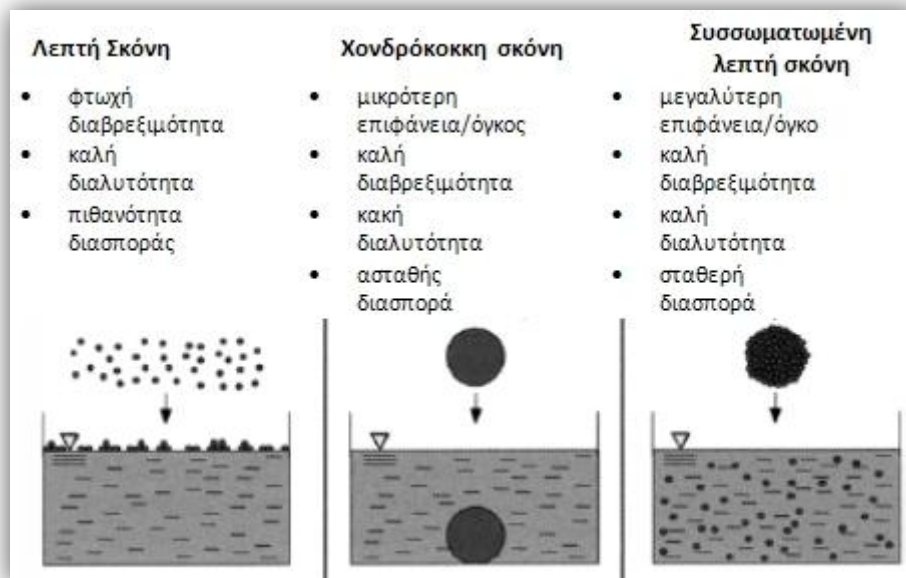
Ένα απλό προϊόν ξήρανσης με ψεκασμό, υπό την προϋπόθεση ότι το ξηρό περιεχόμενο διατηρείται άνω του 95% κ.β. (περιεκτικότητα σε υγρασία κάτω από 5% κ.β.), μπορεί να έχει χρόνο ζωής αρκετά χρόνια. Τα πιο καινοτόμα προϊόντα, που περιέχουν επιπρόσθετα και ποσά πτητικών ενώσεων (προσθήκη ελαίου) πρέπει να συσκευάζονται σε δοχεία με περιεκτικότητα σε οξυγόνο επίσης κάτω του 4% έτσι ώστε ο χρόνος ζωής να διατηρείται μέχρι και για 18 μήνες (Clarke, 2003).

## 2.5 Βελτίωση των ιδιοτήτων του στιγμιαίου καφέ

Ο συνήθης τρόπος για βελτίωση των ιδιοτήτων του στιγμιαίου καφέ που έχει προκύψει από λυοφιλίωση είναι να εξασφαλίσουμε έναν ικανοποιητικό αριθμό πόρων οι οποίοι δημιουργούνται κατά την αποδόμηση των κρυστάλλων πάγου. Για τα μόρια που έχουν προκύψει από ξήρανση με ψεκασμό, η πλεονεκτική επίδραση των ιδιοτήτων προέρχεται από την επιμήκυνση του μεγέθους μέσω συσσωμάτωσης με ατμό (steam-jet agglomeration).

Μια ακόμα μέθοδος για τη βελτίωση των ιδιοτήτων του στιγμιαίου καφέ είναι η προσθήκη ανθρακικών και διπτανθρακικών ουσιών, κάτι που εφαρμόζεται και σε άλλα ροφήματα όπως είναι τα βιταμινούχα. Είναι ωστόσο ασυνήθιστη μέθοδος για προϊόντα καφέ. Αρωματισμένα ροφήματα μπορεί να αποτελούνται από εδώδιμα υδατοδιαλυτά ανθρακικά και διπτανθρακικά άλατα, που παράγουν διοξείδιο του άνθρακα κατά την αντίδρασή τους με οξύ. Τέτοιες ουσίες είναι το διπτανθρακικό νάτριο, το ανθρακικό νάτριο και το διπτανθρακικό κάλιο. Το ανθρακικό και διπτανθρακικό νάτριο προτιμώνται κυρίως όταν χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με κιτρικό οξύ.

Ένας νέος παράγοντας διάλυσης που έχει επιλεγεί από την ομάδα στην οποία ανήκει η λεκιθίνη, έχει ήδη περιγραφεί και η χρήση του στη βιομηχανική παραγωγή στιγμιαίων προϊόντων έχει βελτιώσει την υφή στο στόμα και τη συνεκτικότητα.



Σχήμα 2.3: Βελτίωση ιδιοτήτων στιγμιαίου καφέ μέσω συσσωμάτωσης

## 2.6 Νοθεία των προϊόντων καφέ

Η νοθεία του εμπορικά διαθέσιμου διαλυτού καφέ μπορεί να γίνει με προσθήκη καβουρδισμένου ή μη κέλφους, δημητριακά, άχυρο, μαλτοδεξτρίνες, σιρόπι γλυκόζης και καραμελωμένη ζάχαρη. Ενδεικτικά της νοθείας είναι τα υψηλά επίπεδα σε ελεύθερη μαννιτόλη, ελεύθερη φρουκτόζη, ελεύθερη γλυκόζη, σουκρόζη, ολική γλυκόζη και ολική ξυλόζη. Η ανάλυση της ολικής ξυλόζης σε ένα μεγάλο εύρος πράσινων καρπών και η παρακολούθηση της πορείας της συγκεκριμένης ουσίας κατά την επεξεργασία επέτρεψαν την καθιέρωση του μέγιστου επιτρεπτού ορίου σε ολική ξυλόζη (0.40%), πάνω από το οποίο ο διαλυτός καφές πλέον θεωρείται νοθευμένος.

Εφόσον η οπτική αναγνώριση των ελαττωμάτων, όπως αυτή πραγματοποιείται για την εκτίμηση της καθαρότητας των πράσινων καρπών, δεν είναι δυνατό να γίνει στους διαλυτούς καφέδες, για την ανίχνευση τυχόν υποκατάστατων καφέ στα εμπορικά προϊόντα χρησιμοποιείται το προφίλ ελεύθερων και ολικών υδατανθράκων (έπειτα από έντονη ή ήπια όξινη υδρόλυση).

Μέχρι στιγμής, υγρή χρωματογραφία, αέρια χρωματογραφία και ενζυμικές μέθοδοι έχουν εφαρμοστεί για την εκτίμηση του προφίλ υδατανθράκων στο διαλυτό καφέ (Schuchmann, 2009).

Για την αυθεντικότητα έχουν αναπτυχθεί διάφορες προσεγγίσεις και τεχνικές. Η εφαρμογή ασυνήθιστα υψηλών θερμοκρασιών κατά το καβούρδισμα του καφέ, που ακολουθείται από το άλεσμα για την παραγωγή καβουρδισμένου και αλεσμένου καφέ κάνουν ιδιαίτερα δύσκολη τη σύγκριση των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος. Η σύγκριση γίνεται ακόμα πιο δύσκολη όταν έχουμε να κάνουμε με την επεξεργασία υδατοδιαλυτών (στιγμιαίων) καφέδων όπου η καβουρδισμένη και αλεσμένη πρώτη ύλη εκχυλίζονται με ζεστό νερό υπό πίεση και ακολουθεί εξάτμιση του νερού που έχει απομείνει ώστε να παραχθούν τα ξηραμένα διαλυτά συστατικά. Η χημική ανάλυση γίνεται ακόμα πιο περίπλοκη με την παραγωγή ευρείας γκάμας ουσιών οι οποίες επεμβαίνουν στην προετοιμασία του δείγματος.

Διάφορες ομάδες ενώσεων έχουν χρησιμοποιηθεί ως αναγνωριστικά πρότυπα για να διαφοροποιούν τα είδη και τις ποικιλίες καφέ καθώς και τη νοθεία, με την προσθήκη ξένων υλικών κατά το στάδιο επεξεργασίας. Αναλύσεις συγκεκριμένων λιπιδίων και ιδιαίτερα της καφεστόλης και της καχεόλης που είναι χαρακτηριστικά στους κόκκους καφέ, έχουν χρησιμοποιηθεί. Επιπροσθέτως, η καχεόλη είναι παρούσα μόνο σε ποικιλίες Arabica, κάτι που μπορεί να χρησιμεύσει στο χαρακτηρισμό διαφορετικών ειδών. Η σύσταση λιπαρών οξέων καθώς και το προφίλ τριακυλογλυκερόλων εξαρτώνται από το είδος καφέ και μπορούν να εξάγουν δεδομένα για τη διάκριση μεταξύ αυτών ύστερα από στατιστική επεξεργασία. Το κλάσμα των πτητικών μπορεί επίσης να φανεί χρήσιμο στην αυθεντικότητα του καφέ, λόγω της παρουσίας του τυπικού αρώματος του καφέ που προέρχεται από συγκεκριμένες ενώσεις. Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων από τις αναλύσεις πτητικών και μη πτητικών ενώσεων με στατιστική επεξεργασία έχει πολύ καλές προοπτικές. Η παρουσία ελεύθερων σακχάρων σε στιγμιαίους καφέδες από την υδρόλυση των πολυσακχαριτών κατά τη διάρκεια της βιομηχανικής εκχύλισης αποτελεί ακόμα μια προσέγγιση για την αυθεντικότητα του καφέ. Η νοθεία του καφέ με άλλες φυτικές ουσίες μεταβάλλει σημαντικά το τυπικό προφίλ σακχάρων του καφέ. Έτσι, αν για παράδειγμα γίνει προσθήκη ραδικιού κατά την παραγωγή στιγμιαίου καφέ, αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την αφύσικη αύξηση της περιεκτικότητας σε φρουκτόζη, ενώ η χρήση των παραπροϊόντων από την παραγωγή πράσινου καφέ (π.χ. φλοιός) θα παρουσιάσει την ύπαρξη μαννιτόλης και υψηλά επίπεδα φρουκτόζης και ενίοτε και ξυλόζης. Μετά την υδρόλυση, ο αυθεντικός υδατοδιαλυτός καφές χαρακτηρίζεται από υψηλές ποσότητες ολικής γαλακτόζης και μαννόζης, ενώ το νοθευμένο με φλοιό προϊόν θα παρουσιάσει υψηλά ποσά ολικής γλυκόζης και ξυλόζης. Η ανάλυση αυτών των ελεύθερων σακχάρων δεν είναι πάντα εύκολη και μπορεί να χρειαστεί εφαρμογή τόσο υγρής όσο και αέριας χρωματογραφίας (Trugo, 2003).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΚΑΦΕ – ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

#### 3.1 Γενικά

Η σύσταση του σπόρου του καφέ είναι περίπλοκη, όπως συμβαίνει και σε άλλα φυσικά προϊόντα. Μετά το ψήσιμο σε ασυνήθιστα υψηλές θερμοκρασίες, πολλές χημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα, με την παράλληλη χημική μετατροπή των αρχικών ενώσεων που σταδιακά αυξάνουν την πολυπλοκότητα. Αυτές οι αντιδράσεις είναι απαραίτητες για το χαρακτηριστικό άρωμα του καφέ. Η ανάλυση των προϊόντων καφέ μπορεί να είναι σχετικά απλή, εφόσον βασίζεται σε εμπειρικές μεθόδους, όπως η οργανοληπτική αξιολόγηση ή μπορεί να απαιτείται μεγαλύτερη τεχνογνωσία σε αναλυτικά όργανα και πιο εξελιγμένες συσκευές, όπως χρωματογραφία συνδυασμένη με φασματομέτρα μάζας ή φασματομέτρα υπεριώθρων, προκειμένου να αξιολογηθεί ο καφές ως προς τη σύσταση του αρώματος και ως προς την αυθεντικότητα (Trugo, 2003).

#### 3.1.1 Χημεία του ροφήματος του καφέ

Η χημεία του ροφήματος του καφέ εξαρτάται από την εκχύλιση των υδατοδιαλυτών και των υδρόφοβων αρωματικών ουσιών από τους κόκκους του καφέ. Παράγοντες που επηρεάζουν την εκχύλιση και την ποιότητα του αρώματος του ροφήματος του καφέ είναι ο βαθμός καβουρδίσματος, η σύσταση του μίγματος, η τεχνική αλέσματος, το μέγεθος και η πυκνότητα των σωματιδίων, η ποιότητα του νερού, η αναλογία καφέ-νερού και η τεχνική ή η συσκευή παρασκευής του ροφήματος, που καθορίζει τη θερμοκρασία του νερού, την πίεση του ατμού, το χρόνο παρασκευής, κλπ (Wasserman *et al.*, 2002).



### 3.1.2 Χημεία του στιγμιαίου καφέ

Η χημεία του στιγμιαίου ή διαλυτού καφέ εξαρτάται από την ανάμιξη καβουρδισμένου και αλεσμένου καφέ (R&G), και από τις συνθήκες υπό τις οποίες πραγματοποιείται η διεργασία. Επιπρόσθετα με τα εκχυλίσμα στερεά που εμφανίζονται και στο ρόφημα του καφέ, η εμπορική διεργασία της διαπίδυσης παράγει υδατοδιαλυτούς υδατάνθρακες μέσω υδρόλυσης, που συμβάλλουν στην τελική περιεκτικότητα σε στερεά. Αυτοί οι πρόσθετοι υδατάνθρακες περιλαμβάνουν τα σάκχαρα, αραβινόζη, μαννόζη και γαλακτόζη, τους ολιγοσακχαρίτες που προέρχονται από μαννάνη και αραβινογαλακτάνη, και τους πολυσακχαρίτες που έχουν υποστεί μερική υδρόλυση, μαννάνη και αραβινογαλακτάνη. Επίσης οι υδατάνθρακες αυτοί, βελτιώνουν τις ιδιότητες ξήρανσης και τη συγκράτηση των πτητικών ενώσεων από το εκχύλισμα, και μειώνουν την υγροσκοπικότητα (*Wasserman et al., 2002*).

Όπως ο καβουρδισμένος καφές έτσι και ο στιγμιαίος διατίθεται σε διάφορες ποικιλίες, π.χ. κανονικά καβουρδισμένος (regular) ή σκούρος, έντονα καβουρδισμένος espresso, χωρίς καφεΐνη. Ο στιγμιαίος καφές περιέχει 1,0-6,0% υγρασία. Η στερεή ύλη αποτελείται από 7,6-14,6% μέταλλα, 3,2-13,1% αναγωγικά σάκχαρα (υπολογισμένα ως γλυκόζη), 2,4-10,5% γαλακτομαννάνη, 12% οργανικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους, 15-28% χρωστικές, 2,5-5,4% καφεΐνη και 1,56-2,65% τριγωνελλίνη (*Belitz et al., 2004*).

## 3.2 Χημική σύσταση καφέ

### 3.2.1 Νερό

Ο έλεγχος της ποσότητας νερού που βρίσκεται στον καφέ στα διάφορα στάδια επεξεργασίας αυτού, από τους πράσινους (ωμούς) κόκκους μέχρι το στιγμιαίο καφέ, είναι μια σημαντική διαδικασία ώστε να επιτευχθεί ένα επιθυμητό τελικό προϊόν. Στα πρώτα στάδια επεξεργασίας των καρπών, που περιέχουν περιεκτικότητα σε νερό 60-65%, απαιτείται να γίνει ξήρανση έως 10-12%, περιεκτικότητα που συναντάται συνήθως στους πράσινους κόκκους, και για την πρόληψη της ανεπιθύμητης μικροβιακής ανάπτυξης που μπορεί να μεταβάλλει την οργανοληπτική ποιότητα του τελικού προϊόντος. Μετά τη διαδικασία του ψησίματος, τα επίπεδα νερού πέφτουν στο 5% και μετά από τη βιομηχανική εξαγωγή και ξήρανση για την παραγωγή στιγμιαίου καφέ, η σκόνη πρέπει να παρουσιάζει περιεκτικότητα σε νερό μεταξύ 2 και 4%. Η πιο απλή μέθοδος για τον προσδιορισμό γενικά της υγρασίας στα τρόφιμα είναι η ξήρανση σε φούρνο στους 105-110 °C μέχρι να επιτευχθεί σταθερό βάρος. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται και σε προϊόντα καφέ. Παρόλα αυτά, υπάρχει η πιθανότητα ανακρίβων αποτελεσμάτων, κυρίως όταν έχουμε να κάνουμε με καβουρδισμένο ή στιγμιαίο καφέ, λόγω της δομής του νερού από την αντίδραση μαυρίσματος ή από την απώλεια αρωματικών συστατικών στις συγκεκριμένες συνθήκες.

### 3.2.2 Τέφρα

Στον πράσινο καφέ η περιεκτικότητα σε τέφρα κυμαίνεται μεταξύ 3.0-4.5%. Αυτό το ποσοστό δε μεταβάλλεται ιδιαίτερα στον καβουρδισμένο καφέ, αλλά αυξάνεται σημαντικά στο στιγμιαίο καφέ, με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 9-10%. Η περιεκτικότητα αυτή αποτελεί μια ένδειξη των συνολικών μετάλλων και αποτελεί μια χρήσιμη παράμετρο σταθεροποίησης του καφέ και ανίχνευσης νοθείας στην περίπτωση του στιγμιαίου καφέ.

### 3.2.3 Αρχική πρωτεΐνη

Η ολική περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες στον πράσινο καφέ κυμαίνεται μεταξύ 11-13%, μετά το καβούρδισμα μεταξύ 13-15% και στο στιγμιαίο καφέ 16-21%. Παρόλο που τέτοιες πληροφορίες είναι χρήσιμες στον ποιοτικό έλεγχο, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι ο προσδιορισμός του συνολικού αζώτου εμπεριέχει μη πρωτεϊνικές αζωτούχες ενώσεις, όπως την τριγονελλίνη και την καφεΐνη που αυξάνουν τα πραγματικά αποτελέσματα

των μετρήσεων. Οι στιγμιαίοι καφέδες που αναλύονται μόνο ως προς το άζωτο των πρωτεϊνών μπορεί να παρουσιάσουν τιμές πρωτεΐνης μεταξύ 8-13% και αν είναι αναγκαίος ο προσδιορισμός των πραγματικών πρωτεϊνών, η περιεκτικότητα σε αζωτούχα μη πρωτεϊνικά συστατικά πρέπει να αφαιρεθεί από τη συνολική περιεκτικότητα.

#### 3.2.4 Έλαιο

Το σαπωνοποιήσιμο κλάσμα του ελαίου του πράσινου καφέ είναι το κύριο συστατικό, με τριγλυκερίδια σε περιεκτικότητα 70-80% και ελεύθερα λιπαρά οξέα σε περιεκτικότητα 0,8-2%. Το σαπωνοποιήσιμο κλάσμα είναι σημαντικό, με τις τριαγλυκερόλες να καταλαμβάνουν πάνω από 70% του ελαίου του καφέ. Η σύσταση σε λιπαρά οξέα του καφέ έχει ως κύριο συστατικό το λινελαϊκό οξύ (45%) και στη συνέχεια ακολουθούν το παλμιτικό (35%), το ελαϊκό (8%), το στεαρικό (7%), το αραχιδονικό (3%) και το λινολενικό (2%).

Το κλάσμα που δεν περιέχει τριαγλυκερόλες είναι ελαφρώς διαφορετικό σε σχέση με άλλους σπόρους ελαίων. Παρουσιάζονται υψηλά επίπεδα διτερπενίων, όπως είναι η καφεστόλη και η καχεόλη, που καταλαμβάνουν το 20% του κλάσματος του ελαίου. Οι στερόλες αποτελούν επίσης σημαντικά συστατικά του ασαπωνοποιήτου κλάσματος, καταλαμβάνοντας το 20% και αποτελούμενες κυρίως από σιτοστερόλη, στιγμαστερόλη και καμπεστερόλη (Trugo, 2003).

Το σχετικά μεγάλο ασαπωνοποιήτο κλάσμα είναι πλούσιο σε διτερπένια, στερόλες, τοκοφερόλες και φωσφατίδια και θεωρείται πολύ σημαντικό όπως και η σύσταση σε λιπαρά οξέα, ως χημικός δείκτης για σκοπούς ανίχνευσης και αυθεντικότητας. Κατά το καβούρδισμα σχηματίζονται νέες ενώσεις διτερπενίων, αλλά δεν είναι ξεκάθαρο αν η περιεκτικότητα σε τοκοφερόλες μειώνεται λόγω μερικής αποικοδόμησης ή αυξάνεται λόγω θερμικής απελευθέρωσης από τη δεσμευμένη μορφή. Ωστόσο, το καβούρδισμα δεν επηρεάζει σχεδόν καθόλου την ποσότητα και διακύμανση των στερολών, και γι' αυτό αυτές οι ουσίες χρησιμεύουν ως δείκτες σε μελέτες πάνω στον καφέ.

Τα έλαια που προέρχονται τόσο από τον πράσινο όσο και από τον καβουρδισμένο καφέ χρησιμοποιούνται βιομηχανικά. Σε εφαρμογές τροφίμων χρησιμοποιείται μόνο το έλαιο του καβουρδισμένου καφέ, ως συστατικό που προσδίδει άρωμα. Σε ροφήματα όπως είναι ο καφές espresso, τα αναμιγμένα λιπίδια του καφέ σχετίζονται με τις οργανοληπτικές και λειτουργικές ιδιότητες του ροφήματος. Εκτός από φορείς αρώματος και ευνοϊκοί παράγοντες για την υφή, τα λιπίδια μπορεί να προκαλέσουν

αποσταθεροποίηση του αφρού μέσω διάχυσης στη διεπιφάνεια αέρα/ροφήματος, ένα χαρακτηριστικό που μπορεί να αποτελεί κρίσιμο σημείο στην εκτίμηση των καταναλωτών για την ποιότητα του ροφήματος (*Ferrari et al., 2010*).

### **3.2.5 Ολικοί υδατάνθρακες**

Η σύσταση σε υδατάνθρακες των προϊόντων καφέ ποικίλει καθ' όλη τη διάρκεια της επεξεργασίας. Στον πράσινο καρπό παρατηρούνται μεγάλα ποσά τόσο σε σάκχαρα όσο και σε πολυσακχαρίτες. Στον καβουρδισμένο καφέ η σουκρόζη καταστρέφεται λόγω καραμελοποίησης κατά το καβούρδισμα, οπότε παρατηρούνται μόνο πολυσακχαρίτες. Ωστόσο, σε στιγμιαίους καφέδες παρουσιάζονται και πάλι ελεύθερα σάκχαρα που κυρίως είναι μονοσακχαρίτες, λόγω υδρόλυσης των πολυσακχαριτών κατά τη βιομηχανική παραγωγή. Οι υδατάνθρακες αποτελούν μια σημαντική κατηγορία και συνεισφέρουν στο σχηματισμό των αρωματικών ενώσεων, κυρίως μέσω της καραμελοποίησης των σακχάρων χαμηλού μοριακού βάρους και της αντίδρασης Maillard με τα αμινοξέα. Αντιπροσωπεύουν το 50% σε ξηρή βάση του πράσινου καφέ (*Flament, 2002*).

### 3.3 Χημική σύσταση του καβουρδισμένου καφέ

Από το καβούρδισμα προκαλείται απώλεια σε ξηρή βάση, κυρίως με τη μορφή διοξειδίου του άνθρακα, νερού και πτητικών προϊόντων της πυρόλυσης. Παρατηρείται σημαντική υποβάθμιση σε πολυσακχαρίτες, σάκχαρα, αμινοξέα και χλωρογενικά οξέα, και μια σχετική αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανικά οξέα και σε λιπίδια. Το καβούρδισμα επίσης παράγει υψηλά επίπεδα σε καραμελοποιημένα και συμπυκνωμένα προϊόντα. Η σύσταση σε τριγονελλίνη (N-methyl nicotinic acid) και καφεΐνη παραμένουν σχεδόν ανεπηρέαστες (Buffo, Cardelli-Freire, 2004).

#### 3.3.1 Μη πτητικές ουσίες

Η μη πτητικές ενώσεις που παρατηρούνται στον καβουρδισμένο καφέ είναι:

##### 3.3.1.1 Καφεΐνη

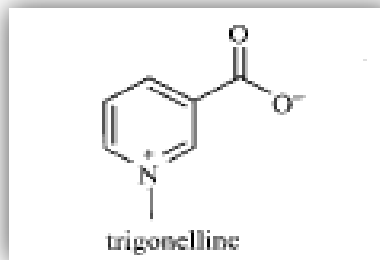
Η καφεΐνη ανήκει στα αλκαλοειδή και συνεισφέρει στην ένταση, το σώμα (body) και στην αίσθηση πικρού στο ρόφημα του καφέ. Καταναλώνεται ευρέως ως συστατικό διαφόρων τροφίμων, όπως τα προϊόντα καφέ, το τσάι, το κακάο. Αποτελεί το σημαντικότερο αλκαλοειδές που εμφανίζεται στον καφέ, αν και μπορεί να ανιχνευθούν και χαμηλά επίπεδα άλλων αλκαλοειδών όπως η θειοβρομίνη και η θειοφυλλίνη. Είναι ουσία σχετικά σταθερή στη θέρμανση, καθώς παρουσιάζει μικρές απώλειες κατά το καβούρδισμα. Λόγω της υψηλής διαλυτότητας στο ζεστό νερό, η καφεΐνη εκχυλίζεται σε υψηλά επίπεδα κατά την παραγωγή του στιγμιαίου καφέ. Η περιεκτικότητά της στο στιγμιαίο καφέ εξαρτάται κατά μεγάλο ποσοστό από την ποικιλία πράσινου καφέ και όχι τόσο από το ρυθμό εκχύλισης (Trugo, 2003). Οι μεταβολίτες της καφεΐνης παρατηρούνται σε μικρότερες ποσότητες.

##### 3.3.1.2 Τριγονελλίνη

Στον καβουρδισμένο καφέ συναντώνται τόσο η τριγονελλίνη όσο και τα δυο μη πτητικά παράγωγά της: νικοτινικό οξύ (θρεπτικής αξίας) και N-methylnicotinamide. Η τριγονελλίνη είναι ένα προϊόν πυριδίνης που εμφανίζεται σε πολλά είδη φρούτων και καρπών, καθώς επίσης και στον καφέ. Η περιεκτικότητά της στον πράσινο καφέ είναι 0.6-1% (Flament, 2002).

Η τριγονελλίνη υποβαθμίζεται σημαντικά κατά το καβούρδισμα του καφέ. Λόγω υψηλής διαλυτότητας στο νερό, η τριγονελλίνη εκχυλίζεται άμεσα από το στιγμιαίο καφέ και εμφανίζεται σε ποσοστό 0.9-1.7%. Η τελική συγκέντρωση στο στιγμιαίο καφέ

εξαρτάται από τις συνθήκες εκχύλισης και από το βαθμό καβουρδίσματος. Πολλές πτητικές ενώσεις παράγονται κατά την υποβάθμιση της τριγονελλίνης, όπως είναι τα πυρρόλια και οι πυριδίνες, και συνεισφέρουν στο κλάσμα αρώματος του καφέ. Η διάσπασή της παράγει νικοτινικό οξύ, το οποίο στον πράσινο καφέ παρουσιάζεται σε χαμηλά επίπεδα. Το νικοτινικό οξύ αποτελεί ένα σημαντικό προϊόν που σχηματίζεται κατά την απομεθυλίωση της τριγονελλίνης. Το νικοτινικό οξύ, εναλλακτικά νιασίνη, είναι μια βιταμίνη που απουσιάζει στον πράσινο καφέ, αλλά παράγεται κατά το καβούρδισμα και εμφανίζεται στον καβουρδισμένο και στο στιγμιαίο καφέ σε ποσοστό 10-26% και 20-50% αντίστοιχα (Trugo, 2003).



**Σχήμα 3.1: Το μόριο της τριγονελλίνης**

### 3.3.1.3 Πρωτεΐνες και πεπτίδια

Ο καφές παρουσιάζει υψηλά επίπεδα πρωτεϊνών, περίπου 11-16%, στον πράσινο καρπό και πολύ χαμηλότερα επίπεδα σε αμινοξέα, περίπου 0.5%. Ωστόσο, ο καφές δεν θεωρείται ως πηγή πρωτεϊνών, καθώς τα περισσότερα συστατικά του θα παραμείνουν στο αδιάλυτο υπόλειμμα κατά την παρασκευή του ροφήματος. Ο προσδιορισμός του αζώτου ως δείκτη της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες δίνει προσεγγιστικά και μόνο αποτελέσματα. Με την ανάλυση αμινοξέων επιτυγχάνονται πιο ακριβή αποτελέσματα.

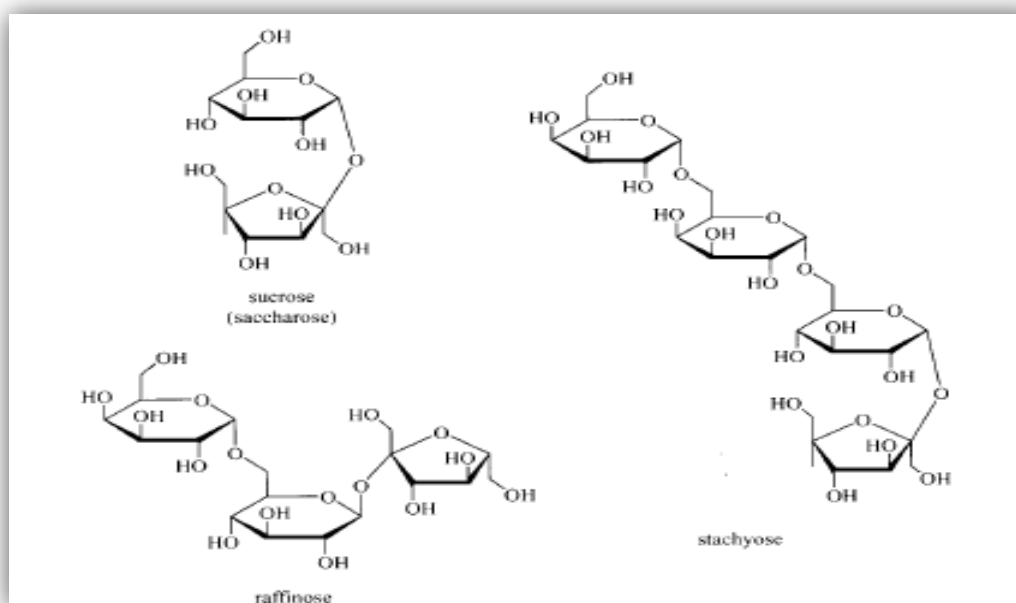
Η σημαντικότητα τόσο των πρωτεϊνών όσο και των αμινοξέων έγκειται στο γεγονός ότι συνεισφέρουν στο σχηματισμό αρωματικών ενώσεων κατά τη διαδικασία του καβουρδίσματος, αλλά και στο σχηματισμό ουσιών που προκύπτουν από την αντίδραση Maillard. Η υποβάθμιση των αμινοξέων κατά το καβούρδισμα μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό σημαντικών πτητικών ενώσεων όπως είναι οι πυραζίνες και τα πυρρόλια. Η όξινη υδρόλυση των πρωτεϊνών παρέχει πιο ακριβείς πληροφορίες ως προς τα αμινοξέα στον πράσινο καφέ, αλλά στον καβουρδισμένο και στο στιγμιαίο καφέ η όξινη υδρόλυση απελευθερώνει αμινοξέα από το συμπυκνωμένο υλικό της αντίδρασης Maillard, επομένως έχει μικρή συσχέτιση με την πραγματική σύσταση σε πρωτεΐνες (Trugo, 2003).

### 3.3.1.4 Πολυσακχαρίτες

Οι βασικότεροι πολυσακχαρίτες του ροφήματος του καφέ είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη, η αραβινογαλακτάνη και πηκτίνες, που παίζουν σημαντικό ρόλο στη συγκράτηση των πηκτικών και συνεισφέρουν στο ιξώδες του ροφήματος του καφέ (Buffo, Cardelli-Freire, 2004).

Το κλάσμα πολυσακχαριτών του καφέ είναι σημαντικό ως υπόστρωμα σχηματισμού του αρώματος, καθώς και ως πηγή ελεύθερων σακχάρων, ιδιαιτέρως στην παραγωγή στιγμιαίου καφέ. Η βιομηχανική εκχύλιση σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την παραγωγή του στιγμιαίου καφέ προάγει την υδρόλυση των πολυσακχαριτών σε κάποιο βαθμό, απελευθερώνοντας μονοσακχαρίτες και ολιγοσακχαρίτες από το σκελετό των πολυσακχαριτών. Κατά την παραγωγή στιγμιαίων καφέδων προκύπτουν οι εξής μονο- και ολιγοσακχαρίτες: αραβινόζη, γαλακτόζη, μαννόζη και γλυκόζη από την υδρόλυση των πολυσακχαριτών: αραβινογαλακτάνη, γαλακτομαννάνη και κυτταρίνη (Trugo, 2003).

Οι πολυσακχαρίτες χάνονται μερικώς (περίπου σε ποσοστό 30%) κατά το καβούρδισμα, λόγω ποικίλων μηχανισμών, όπως είναι η αφυδρογόνωση και ο σχηματισμός συμπυκνωμάτων. Αντίθετα με τα σάκχαρα χαμηλού μοριακού βάρους, οι πολυσακχαρίτες δεν συνεισφέρουν ιδιαίτερα στο σχηματισμό του αρώματος, αλλά είναι οι σημαντικότεροι παράγοντες που σχετίζονται με το άρωμα στο ρόφημα του καφέ (Flament, 2002).



Σχήμα 3.2: Πολυσακχαρίτες που ανιχνεύονται στον καφέ

Ο προσδιορισμός των ανεξάρτητων ελεύθερων σακχάρων έχει γίνει αντικείμενο μείζονος σημασίας, ιδιαίτερα στα δείγματα στιγμιαίου καφέ, καθώς το προφίλ σακχάρων αποτελεί ακριβή ένδειξη της νοθείας του καφέ. Η σουκρόζη είναι το κύριο σάκχαρο στον πράσινο καφέ και προσδιορίζεται εύκολα με υγρή χρωματογραφία HPLC. Λόγω άμεσης υποβάθμισης της σουκρόζης κατά το καβούρδισμα και λόγω εμφάνισης μικρότερων ποσοτήτων άλλων ελεύθερων σακχάρων που προκύπτουν από την υδρόλυση των πολυσακχαριτών κατά την παραγωγή στιγμιαίου καφέ, η ανάλυση των σακχάρων σε καβουρδισμένο και στιγμιαίο καφέ είναι περίπλοκη (Trugo, 2003).

#### **3.3.1.5 Χουμικά οξέα ή μελανοΐδινες**

Στον καβουρδισμένο καφέ συναντώνται και χουμικά οξέα ή μελανοΐδινες ως τελικά προϊόντα της αντίδρασης Maillard μεταξύ αμινοξέων και μονοσακχαριτών. Επειδή παρουσιάζουν καφέ χρώμα, συνεισφέρουν στο χαρακτηριστικό χρώμα του καβουρδισμένου καφέ (Buffo, Cardelli-Freire, 2004).

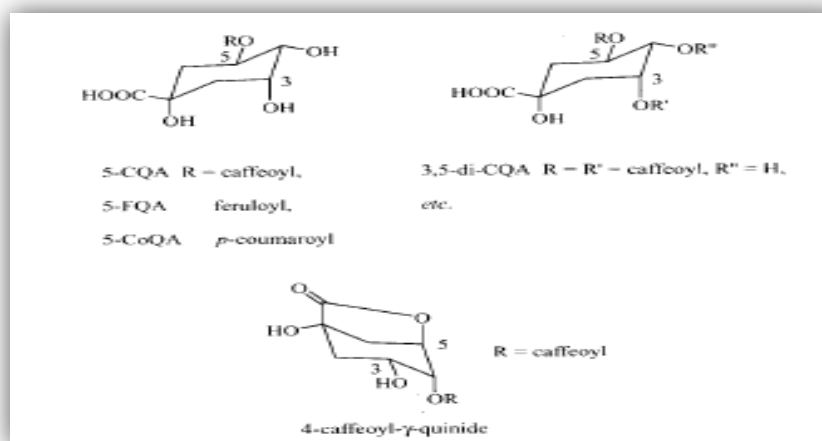
#### **3.3.1.6 Καρβοξυλικά οξέα**

Τα καρβοξυλικά οξέα στον καβουρδισμένο καφέ είναι κυρίως το κιτρικό, το μηλλικό και το οξικό, που είναι υπεύθυνα για την αίσθηση του ξινού. Οργανικά οξέα όπως το κιτρικό, το μηλλικό, το οξαλικό και το τρυγικό οξύ εμφανίζονται στον πράσινο καφέ. Άλλα οξέα μπορεί να παραχθούν κατά το καβούρδισμα, συμβάλλοντας στην οξύτητα του ροφήματος. Έτσι, οργανικά οξέα όπως το γαλακτικό, το πυρουβικό, το γλουταρικό και άλλα, αν και εμφανίζονται σε μικρές ποσότητες, συνεισφέρουν στη συνολική οξύτητα και στο άρωμα του καφέ (Trugo, 2003).

#### **3.3.1.7 Χλωρογενικά οξέα**

Τα χλωρογενικά οξέα στον καβουρδισμένο καφέ είναι κυρίως το κιναμικό, το καφεϊκό, το φερουλικό, το ισοφερουλικό και το σιναπικό, καθώς και το κύριο προϊόν της υποβάθμισής τους, το κινικό, όλα υπεύθυνα για την αίσθηση του στυφού (Buffo, Cardelli-Freire, 2004). Το όνομα αυτό έχει δοθεί για να περιγράψει τα κύρια φαινορικά συστατικά που εμφανίζονται στον καφέ. Ουσιαστικά τα χλωρογενικά οξέα είναι κυρίως εστέρες κινικού οξέος με καφεϊκό, φερουλικό ή κουμαρικό οξύ. Δεν είναι ανθεκτικά στη θέρμανση και υποβαθμίζονται κατά το καβούρδισμα, συμβάλλοντας στο κλάσμα αρώματος. Συνεπώς, τα επίπεδα παρουσίας τους στο ρόφημα του καφέ εξαρτώνται από το βαθμό καβουρδίσματος (Trugo, 2003).

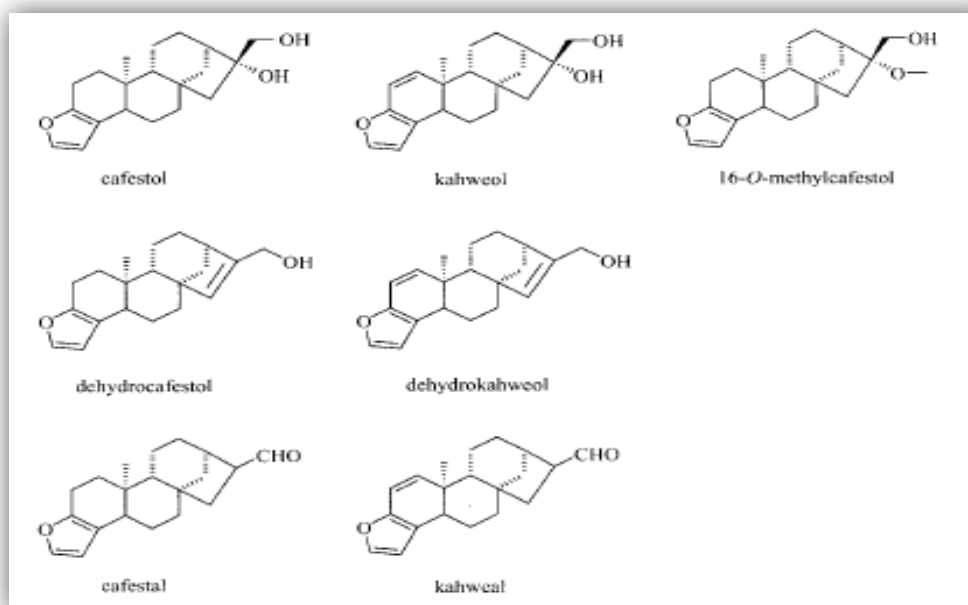




Σχήμα 3.3: Χλωρογενικά οξέα που ανιχνεύονται στον καφέ

### 3.3.1.8 Λιπίδια

Στα λιπίδια του καφέ συμπεριλαμβάνονται τα τριγλυκερίδια, τα τερπένια, οι τοκοφερόλες, και οι στερόλες, που συνεισφέρουν στο ιξώδες του ροφήματος (Buffo, Cardelli-Freire, 2004). Τα συνολικά λιπίδια όπως εκτιμώνται μέσω εκχύλισης με οργανικό διαλύτη, παρουσιάζονται σε υψηλά επίπεδα στον πράσινο και στον καβουρδισμένο καφέ. Μεγάλες διαφορές παρατηρούνται στις διαφορετικές ποικιλίες, με την ποικιλία Arabica να περιέχει περίπου 12-13% και την ποικιλία Robusta περίπου 7-10%. Αποτελούν σημαντικούς φορείς του αρώματος του καφέ κατά τη διάρκεια του ψησίματος αυξάνονται σε ποσοστό 2-7%. Ωστόσο, πολύ μικρές ποσότητες αυτών ανιχνεύονται στο ρόφημα ή ακόμα και στο στιγμιαίο καφέ, δεδομένου ότι δεν είναι διαλυτά κατά τη διαδικασία της οικιακής ή και βιομηχανικής παραγωγής του ροφήματος με ζεστό νερό (Trugo, 2003).



**Σχήμα 3.4: Διτερπένια που ανιχνεύονται στον καφέ**

### 3.3.1.9 Μέταλλα

Από τα μέταλλα που ανιχνεύονται στον καφέ το κάλιο βρίσκεται σε μεγαλύτερες ποσότητες (περίπου 40% κ.β.). Μέταλλα όπως το μαγνήσιο (10-50 ppm), ο σίδηρος (15-40 ppm) και ο χαλκός (2-5 ppm) μπορεί να καταλύουν αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά το καβούρδισμα και την αποθήκευση (Buffo, Cardelli-Freire, 2004).

Πάνω από 30 μέταλλα έχουν προσδιοριστεί στα προϊόντα καφέ. Στο στιγμιαίο καφέ, το προφίλ των μετάλλων είναι παρόμοιο με αυτό του πράσινου καφέ. Ωστόσο, λόγω διαλυτοποίησης των αλάτων στο νερό, το ολικό περιεχόμενο σε μέταλλα είναι υψηλότερο σε σχέση με τον πράσινο ή τον καβουρδισμένο καφέ (Trugo, 2003).

### 3.3.2 Διοξείδιο του άνθρακα

Ποσοτικά, το διοξείδιο του άνθρακα είναι η πιο σημαντική πτητική ουσία που δε συμβάλλει στο άρωμα του καβουρδισμένου καφέ. Παράγεται από την πυρόλυση και την αντίδραση Strecker. Το αέριο αυτό απελευθερώνεται με αργούς ρυθμούς από τους ολόκληρους κόκκους, και με πολύ γοργούς μετά το άλεσμα. Επειδή έχει μικρή διηλεκτρική σταθερά είναι πολύ διαλυτό στη μήτρα του καφέ. Η απώλειά του από τον κόκκο οφείλεται πιθανότατα στη σχέση μεταξύ θερμοκρασίας και κατάστασης υαλώδους μετάπτωσης του συστήματος (Buffo, Cardelli-Freire, 2004).

### 3.4 Αρωματικές ενώσεις

#### 3.4.1 Γενικά

Η ποσότητα και η σύσταση των αρωματικών ενώσεων σε τρόφιμα και προϊόντα τροφίμων επηρεάζουν σημαντικά την αποδοχή αυτών από τον καταναλωτή και, συνεπώς, την εμπορική αξία τους. Η επιθυμητή οσμή/γεύση οφείλεται στο περίπλοκο μίγμα ποικίλων πτητικών και μη πτητικών συστατικών τα οποία αναμιγνύονται σε κατάλληλες αναλογίες. Η ακριβής γνώση ως προς τη σταθερότητα των αρωματικών ενώσεων σε συνθήκες υδρόλυσης, οξειδωσης ή σε άλλες περιβαλλοντικές και τεχνολογικές συνθήκες είναι μείζονος σημασίας, καθώς βοηθάει στην πρόβλεψη του χρόνου ζωής των προϊόντων και στην αξιολόγηση της επιρροής των τεχνολογικών δράσεων που γίνονται ως προς τις αρωματικές ενώσεις. Επιπλέον, η ποιοτική εκτίμηση και ανίχνευση των αρωματικών ενώσεων μπορεί να συνεισφέρει στην καθιέρωση της προέλευσης του προϊόντος. Τα περισσότερα μόρια που συνιστούν τις αρωματικές ενώσεις είναι υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες ή εστέρες (Cserchati, Forgacs, 2003).

#### 3.4.2 Αρωματικές ενώσεις στο ρόφημα του καφέ

Η σύσταση του καβουρδισμένου καφέ σε πτητικές ενώσεις έχει μελετηθεί έντονα τα τελευταία χρόνια, καθώς το άρωμα θεωρείται ένα από τα πιο βασικά χαρακτηριστικά του καφέ. Εκατοντάδες ενώσεις έχουν αναφερθεί ως συστατικά του αρώματος του καφέ, ήδη από τα τέλη του 1960 (Stoll *et al.* 1967; Tressl and Silwar 1981; Illy and Viani 1995; Holscher and Steinhart 1992).

Στην περίπτωση του ροφήματος του καφέ, η αντιλαμβανόμενη ένταση των αρωματικών ενώσεων εξαρτάται όχι μόνο από τις φυσικές ιδιότητες των συστατικών αλλά και από τη μητρική σύσταση του τροφίμου. Πρωτεΐνες, φαιολικές ενώσεις, υδατάνθρακες ή λιπίδια μπορούν να μεταβάλλουν το αρωματικό προφίλ και κατ'επέκταση να θεωρηθούν υπεύθυνα για τη μείωση της αντιλαμβανόμενης έντασης του αρώματος (Lopez-Galilea *et al.*, 2008).

Η ξήρανση του καφέ έχει αποδειχτεί ότι επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τα αρωματικά χαρακτηριστικά του στιγμιαίου καφέ. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου της λυοφιλίωσης, οι μεταβολές στο άρωμα προκαλούνται από τη θέρμανση και την οξειδωση εφόσον η υγρασία απομακρύνεται σε χώρο όπου επικρατούν συνθήκες κενού. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου της ξήρανσης με ψεκάσμό, το πρόβλημα που

προκύπτει είναι οι απώλειες του αρώματος και η οσμή/γεύση καραμέλας που προσδίδεται στο προϊόν (Lopes de Oliveira et al., 2009).

Το άρωμα απελευθερώνεται ήδη από το άνοιγμα του δοχείου συσκευασίας ή κατά τη διάλυση στο φλιτζάνι. Η πρώτη πηγή αρώματος είναι το έλαιο του καφέ, ενώ η τελευταία είναι ενσωματωμένη στη μήτρα του καφέ για να προστατεύεται από την οξείδωση (Schuchmann, 2009).

Οι κύριες κατηγορίες αρωματικών ενώσεων στον καβουρδισμένο αλεσμένο καφέ φαίνονται παρακάτω:

|                                 |
|---------------------------------|
| Θειούχες ενώσεις                |
| Πυραζίνες                       |
| Πυριδίνες                       |
| Μεθυλ-, αιθυλ-, βινυλ- παράγωγα |
| Πυρρόλια                        |
| Οξαζόλες                        |
| Φουράνια                        |
| Αλδεΐδες και κετόνες            |
| Φαινόλες                        |

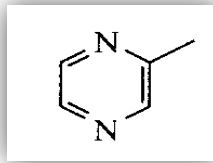
**Σχήμα 3.5: Κατηγορίες πτητικών ενώσεων που εμφανίζονται στον καβουρδισμένο καφέ**

Η πρώτη εξαντλητική έρευνα πάνω στο άρωμα του καφέ πραγματοποιήθηκε από τους Reichstein και Staudinger τις χρονολογίες 1921-1930, οι οποίοι απομόνωσαν ένα κίτρινου χρώματος έλαιο από μεγάλες ποσότητες καβουρδισμένου αλεσμένου καφέ και αναγνώρισαν περισσότερες από 70 ουσίες. Οι συγγραφείς αυτοί υποστήριξαν ότι καμία από αυτές δεν προκαλούσε την οσμή/γεύση του καφέ (Grosch, 1998).

### 3.4.3 Πυραζίνες

Οι πυραζίνες είναι ετεροκυκλικά παράγωγα. Στον καφέ έχουν ανιχνευτεί περίπου 90 παράγωγα ως μέρος των πτητικών του συστατικών και αποτελούν το 14% των συνολικών πτητικών συστατικών του καφέ. Ένα μεγάλο μέρος των πυραζινών παράγεται κατά το καβούρδισμα μέσω της αντίδρασης Maillard. Η περιεκτικότητα των πυραζινών μετά το καβούρδισμα είναι υψηλότερη στον καφέ Robusta σε σχέση με το καφέ Arabica (Sanz, 2002).

#### 2 μεθυλο πυραζίνη (methylpyrazine, 2 – methyl pyrazine)

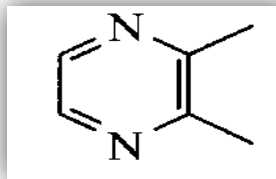


Σχήμα 3.6: Το μόριο της ουσίας 2 μέθυλο πυραζίνη

Ανιχνεύεται σε εκχυλίσματα που έχουν προκύψει από εκχύλιση υγρού-υγρού με πεντάνιο και διχλωρομεθάνιο, μικροεκχύλιση στερεής φάσης, αλλά όχι με εκχύλιση με υπερκρίσιμο CO<sub>2</sub> (Ramos et al., 1998).

Σχηματίζεται σε ποικίλα μοντελοποιημένα συστήματα, όπως για παράδειγμα κατά την αντίδραση της ασπαραγίνης με σάκχαρα (γλυκόζη, φρουκτόζη, σουκρόζη, αραβινόζη) (Odell, 1974). Επίσης μπορεί να σχηματιστεί μέσω συμπύκνωσης (συμπεριλαμβανομένης της αντίδρασης Strecker) της πυρουβαλδεΐδης με γλυοξάλη (Wang et al., 1969). Η γεύση που προσδίδει στον καφέ χαρακτηρίζεται ως καβουρδισμένη, σαν αυτή του καρυδιού (Pittet and Hruza, 1974), σοκολατένια κατά τη διάλυση (Calabretta, 1978), γλυκιά και καβουρδισμένη (Masuda and Mihara, 1986), και ελαφρώς πικρή (Chemisis, 1998).

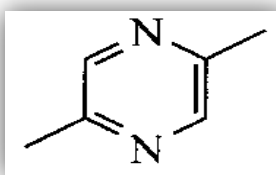
#### 2,3 διμεθυλο πυραζίνη (2,3 – dimethyl pyrazine)



Σχήμα 3.7: Το μόριο της ουσίας 2,3 διμέθυλο πυραζίνη

Ο ρυθμός σχηματισμού αυτής της πυραζίνης αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία καβουρδίσματος. Η συγκέντρωση της στον καφέ κυμαίνεται από 2,5-5ppm. Η ένωση αυτή προκύπτει ως προϊόν μέσω συμπύκνωσης της αιθυλενοδιαμίνης και της 2,3 βουτενοδιόνης. Η γεύση που προσδίδει στον καφέ είναι έντονη καβουρδισμένη, σαν αυτή του καρυδιού. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις (20ppm) παρουσιάζει μία ελαφριά γεύση καραμέλας.

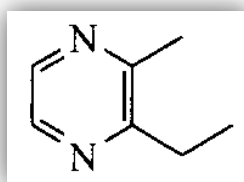
### **2,5 διμεθυλο πυραζίνη (2,5 - dimethyl pyrazine)**



**Σχήμα 3.8: Το μόριο της ουσίας 2,5 διμέθυλο πυραζίνη**

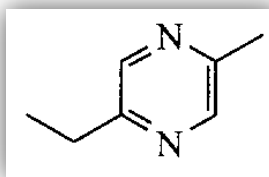
Η πυραζίνη αυτή αποτελεί μέρος των πτητικών συστατικών τόσο του ακαβούρδιστου όσο και του καβουρδισμένου καφέ. Προκύπτει μέσω της αντίδρασης Strecker και στη συνέχεια μέσω συμπυκνώσεων και οξειδώσεων. Οι Silwar και Lullmann (1993) παρατήρησαν ότι αυτή η πυραζίνη εμφανίζεται σε μεγάλη συγκέντρωση κατά το καβούρδισμα στους 240°C. Εκτός από τον καφέ εμφανίζεται και σε άλλα τρόφιμα. Η χαρακτηριστική μυρωδιά είναι χλωώδης και ταυτόχρονα σαν αυτή του καβουρδισμένου καρυδιού και των σπόρων καλαμποκιού. Η γεύση του θυμίζει πατατάκια, σοκολάτα ή ψημένα φιστίκια.

### **2-αιθυλο 3-μέθυλο πυραζίνη (2 - ethyl - 3 - methyl pyrazine)**

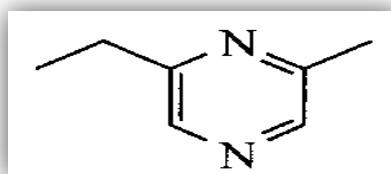


**Σχήμα 3.9: Το μόριο της ουσίας 2 αίθυλο 3 μέθυλο πυραζίνη**

Η 2-αιθυλο-3-μέθυλο πυραζίνη βρίσκεται σε συγκέντρωση 0,15-0,20 ppm στον καβουρδισμένο καφέ. Προκύπτει ως προϊόν μέσω αντίδρασης συμπύκνωσης μεταξύ της αιθυλενοδιαμίνης με την 2,3 πεντανεδιόνη. Η γεύση του προϊόντος αυτού περιγράφεται σαν αυτή του καβουρδισμένου ξηρού καρπού. Στις βάσεις των υδατοδιαλυτών ροφημάτων καφέ σε συγκέντρωση 4 ppm δίνει μία ξυλώδη και γαιώδη νότα.

**2-αιθυλο 5-μεθυλο πυραζίνη (2 - ethyl - 5 - methyl pyrazine)****Σχήμα 3.10: Το μόριο της ουσίας 2 αιθυλο 5 μέθυλο πυραζίνη**

Η πυραζίνη αυτή υπάρχει και στους πράσινους κόκκους του καφέ και στους καβουρδισμένους. Η συγκέντρωση της εκτιμάται ότι βρίσκεται στα 7,5-8,6 ppm περίπου. Αρχίζει και σχηματίζεται κατά το καβούρδισμα μέσω της συμπύκνωσης (συμπεριλαμβανομένης και της αντίδρασης Strecker ενός αμινοξέος) της πυρουβαλδεύδης και της αιθυλογλυοξάλης. Οργανοληπτικά συνεισφέρει στην γνωστή γεύση του καφέ.

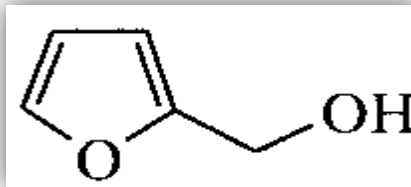
**2-αιθυλο 6-μεθυλο πυραζίνη (2 - ethyl - 6 - methyl pyrazine)****Σχήμα 3.11: Το μόριο της ουσίας 2 αιθυλο 6 μέθυλο πυραζίνη**

Όπως και η προηγούμενη πυραζίνη και αυτή βρίσκεται τόσο στον ακαβούρδιστο όσο και στον καβουρδισμένο καφέ (σε συγκέντρωση 8,5-10,5 ppm). Είναι παρούσα σε έξι διαφορετικές ποικιλίες καφέ Robusta και σε 6 ποικιλίες Arabica. Ο σχηματισμός της οφείλεται στη μεθυλίωση της 2,6 δι-μέθυλο πυραζίνης. Χαρακτηριστική είναι η γεύση φουντουκιού όπου ανιχνεύεται και στον καφέ (Flament, 2002).

### 3.4.4 Φουρανικά παράγωγα

Τα φουράνια είναι κυκλικοί αιθέρες προϊόντα συμπύκνωσης υδρογονανθράκων που συμμετέχουν στις αντιδράσεις αμαύρωσης. Ο ακαβούρδιστος καφές περιέχει μεγάλες ποσότητες σακχαρόζης και άλλων σακχάρων κι αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία φουρανικών παραγώγων κατά το καβούρδισμα. Τα φουρανικά παράγωγα παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στο αρωματικό προφίλ του καφέ. Τα φουρανικά παράγωγα προέρχονται εκτός από την αντίδραση Maillard, μέσω θερμικής οξείδωσης των λιπιδίων, από την αποικοδόμηση της θιαμίνης και από τη διάσπαση των νουκλεοτιδίων.

#### Φουρφουρυλική αλκοόλη(2-furan methanol, furfuryl alcohol)



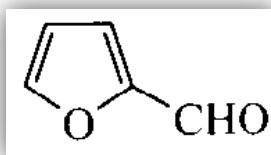
Σχήμα 3.12: Το μόριο της ουσίας φουρφουρυλική αλκοόλη

Η αλκοόλη αυτή προϋπάρχει στους ακαβούρδιστους κόκκους του καφέ και με τη διαδικασία του καβουρδίσματος ενισχύεται. Η συγκέντρωση της εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη χρονική διάρκεια του καβουρδίσματος. Στην ποικιλία Arabica βρίσκεται σε συγκέντρωση 300ppm και στην ποικιλία Robusta σε 520ppm. Έχει μελετηθεί από τους Silwar και Tressl(1989) η αντίδραση της κυστεΐνης και της μεθιονίνης με την 2-φουραλδεύδη μέσω θέρμανσης δίνει τη φουρφουρυλική αλκοόλη.

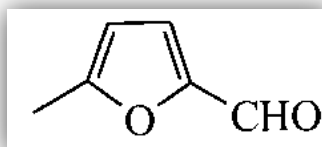
Παρουσιάζει μία ελαφριά σχεδόν καραμελώδη οσμή. Επίσης συνδέεται με το δυσάρεστο πικάντικο και πικρό χαρακτήρα των πολύ καβουρδισμένων κόκκων καφέ (Flament ,2002).

Ωστόσο η συγκέντρωση της φουρφουρυλικής αλκοόλης μπορεί να μειωθεί κατά την επεξεργασία μέσω ατμού των πράσινων κόκκων του καφέ (Spiller, 1998).



**Φουρφουράλη (2-furaldehyde, furfural, 2-furancarboxaldehyde)****Σχήμα 3.13: Το μόριο της ουσίας φουρφουράλη**

Η φουρφουράλη βρίσκεται σε μεγάλη συγκέντρωση στον ακαβούρδιστο καφέ. Η συγκέντρωση της εξαρτάται από το πόσο έχει ωριμάσει ο κόκκος του καφέ (όσο πιο ώριμος τόσο μεγαλύτερη η συγκέντρωση της φουρφουράλης). Κατά τη διαδικασία του καβουρδίσματος η συγκέντρωση της μειώνεται. Σύμφωνα με τους Silwar και Lullman (1993) η αποικοδόμηση της φουρφουράλης έχει τελεστεί στα πρώτα πέντε λεπτά καβουρδίσματος στους 230°C. Η αραβινογαλακτάνη αποτελεί πρόδρομο της φουρφουράλης. Η φουρφουράλη αποτελεί προϊόν οξείδωσης της φουρφουρυλικής αλκοόλης και της θερμικής αποικοδόμησης της γλυκόζης. Η οσμή της χαρακτηρίζεται ως πικάντικη αλλά γλυκιά σαν αυτή του ψωμιού. Άλλοι χαρακτηρισμοί είναι καραμελώδης οσμή, σαν αυτή της κανέλας και του αμυγδάλου μικρής έντασης. Η γεύση της είναι γλυκιά και καραμελώδης .

**5-μέθυλο-φουρφουράλη (5-methyl-2-furaldehyde)****Σχήμα 3.14: Το μόριο της ουσίας 5 μέθυλο φουρφουράλη**

Έχει ανιχνευτεί στα πτητικά συστατικά του πράσινου καφέ. Κατά το καβούρδισμα η συγκέντρωση της αυξάνεται κατά τα πρώτα πέντε λεπτά (μέχρι τους 230°C) και στη συνέχεια μειώνεται απότομα. Σύμφωνα με τους Shimoda και Shibamoto (1990) αποτελεί 0,69% των πτητικών συστατικών του ροφήματος του καφέ. Η συγκέντρωση της σύμφωνα με τους διάφορους μελετητές κυμαίνεται από 26,6 έως 70 ppm. Προέρχεται από τη θερμική αποικοδόμηση της γλυκόζης. Οργανοληπτικά η οσμή της μπορεί να περιγραφεί γλυκιά και ταυτόχρονα καυτερή, ζεστή και ελαφρώς καραμελώδης.

**Πίνακας 3.1: Σύγκριση της σύστασης του κλασικού ροφήματος καφέ και του στιγμιαίου καφέ (Clarke, 2003)**

| Ουσία                     | Κλασικό ρόφημα καφέ     |                               |                   | Στιγμιαίος καφές                |                               |                   |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------|
|                           | R&G (% επί ξηρής βάσης) | Εκχύλισμα (% επί ξηρής βάσης) | Ανά φλιτζάνι (mg) | R&G (% επί ξηρής βάσης)         | Εκχύλισμα (% επί ξηρής βάσης) | Ανά φλιτζάνι (mg) |
| Καφεΐνη                   | 1.1                     | 5.3                           | 110               | 1.3                             | 2.9                           | 58                |
| Τριγονελλίνη              | 0.9                     | 4.3                           | 90                | 1.0                             | 2.2                           | 44                |
| Μέταλλα                   | 4.0                     | 19.0                          | 400               | 4.2                             | 9.3                           | 186               |
| Οξέα                      |                         |                               |                   |                                 |                               |                   |
| Χλωρογενικά               | 2.5                     | 12.0                          | 250               | 2.5                             | 5.5                           | 110               |
| Κινικό                    | 0.8                     | 3.8                           | 80                | 0.8                             | 1.8                           | 36                |
| Αλιφατικό                 | 1.6                     | 7.6                           | 160               | 1.6                             | 3.5                           | 70                |
| Αναγωγικά σάκχαρα         | 0.3                     | 1.4                           | 30                | 2.2                             | 4.9                           | 98                |
| Πολυσακχαρίτες            | 3.2                     | 15.1                          | 320               | 12.9                            | 28.7                          | 574               |
| Πρωτεΐνες                 | 2.0                     | 9.5                           | 200               | 5.5                             | 12.2                          | 244               |
| Λιπίδια                   | 0.01                    | 0.04                          | 1                 | 0.02                            | 0.04                          | 1                 |
| Καραμελοποιημένες ενώσεις | 4.6                     | 22.0                          | 460               | 13.0                            | 28.9                          | 578               |
| <b>Ολικά</b>              | <b>21.0</b>             | <b>100.0</b>                  | <b>2100</b>       | <b>45.0</b>                     | <b>100.0</b>                  | <b>2000</b>       |
| Πτητικές ενώσεις          | 0.04-0.07               |                               | 4-7               | Ποικίλουν αναλόγως τη διεργασία |                               |                   |

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

# ΔΙΑΤΗΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΦΕ - ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗ & ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

### 4.1 Διατηρησιμότητα

#### 4.1.1 Εισαγωγή

Τις τελευταίες δεκαετίες, η πρόβλεψη του χρόνου ζωής των τροφίμων αποτελεί ένα θέμα συνεχούς και εκτενούς έρευνας. Έχει γίνει μεγάλη πρόοδος ως προς την επίτευξη μιας επιστημονικής και γενικά αποδεκτής προσέγγισης στη μελέτη των διαφόρων μηχανισμών υποβάθμισης που λαμβάνουν χώρα στα συστήματα τροφίμων. Η γενική μεθοδολογία αποτελείται από την εφαρμογή των βασικών αρχών κινητικής στο ρυθμό των αντιδράσεων που έχουν το μεγαλύτερο αντίκτυπο στην ποιότητα των τροφίμων. Η εκτίμηση του χρόνου ζωής απαιτεί τον ακριβή καθορισμό ενός κριτηρίου που ορίζει το τέλος της ζωής ενός προϊόντος (*Manzocco, Lagazio, 2009*).

Τα συνήθη κριτήρια για την εκτίμηση του χρόνου ζωής κατά την αποθήκευση είναι αντικειμενικοί μετρήσιμοι δείκτες ποιότητας, όπως είναι η μικροβιακή μόλυνση, η μεταβολή στο χρώμα (μαύρισμα), η υφή, το περιεχόμενο σε θρεπτικά συστατικά και η οξείδωση των λιπιδίων. Η αποδοχή ενός προϊόντος τροφίμου από τους καταναλωτές είναι υποκειμενική και βασίζεται στην οπτική αξιολόγηση, που ακολουθείται από οργανοληπτική αξιολόγηση εφόσον το προϊόν αγοραστεί. Επομένως, οι δοκιμές εκτίμησης του χρόνου ζωής πρέπει να περιλαμβάνουν τόσο υποκειμενικές δοκιμές, όπως είναι η γεύση, το άρωμα, το χρώμα, η υφή, όσο και αντικειμενικά κριτήρια, που περιλαμβάνουν τη μικροβιακή ανάπτυξη και φυσικές μεταβολές. Τέτοιες παράμετροι ποιότητας, που μπορούν να εκτιμηθούν ποσοτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αξιόπιστοι δείκτες στην πρόβλεψη του χρόνου ζωής (*Mannheim, Passy, 1985*).

Η διαδικασία που οδηγεί στον καθορισμό του ορίου αποδεκτότητας εξαρτάται αυστηρώς από τη φύση της αντίδρασης εκείνης που υποβαθμίζει περισσότερο την ποιότητα του τροφίμου. Στην περίπτωση των φρέσκων προϊόντων, η αντίδραση αυτή είναι συνήθως μικροβιολογικής φύσεως και το όριο αποδοχής στην εκτίμηση του χρόνου ζωής επιλέγεται με βάση τις απαιτήσεις ασφάλειας. Για μικροβιολογικά σταθερά τρόφιμα με συγκεκριμένη θρεπτική σύσταση, το όριο αποδεκτότητας είναι η συγκέντρωση σε θρεπτικά συστατικά που αναγράφεται στην ετικέτα. Για τα υπόλοιπα

μικροβιολογικά σταθερά τρόφιμα, που δεν έχουν συγκεκριμένη θρεπτική σύσταση, ο παράγοντας κλειδί για την εκτίμηση του ορίου αποδεκτότητας, και συνεπώς του χρόνου ζωής, είναι η οργανοληπτική αξιολόγηση. Βέβαια, το όριο αποδεκτότητας που θέτουν οι ερευνητές ή οι εταιρίες, πιθανόν να μη συμβαδίζει με την άποψη των καταναλωτών. Δηλαδή, μετά την ημερομηνία λήξεως, το προϊόν μπορεί να θεωρείται ακόμα αποδεκτό από κάποιους καταναλωτές. Έτσι, προκύπτει τελικά ότι ο χρόνος ζωής ενός προϊόντος είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ τροφίμου και καταναλωτών. Συνεπώς, τα όρια αποδεκτότητας πρέπει να βασίζονται σε οργανοληπτικές αξιολογήσεις οι οποίες πραγματοποιούνται από τους ίδιους τους καταναλωτές (Manzocco, Lagazio, 2009).

Η υγρασία θεωρείται μια από τις κυρίαρχες παραμέτρους και συμπεριλαμβάνεται στις περισσότερες αντιδράσεις υποβάθμισης που λαμβάνουν χώρα στα τρόφιμα. Με την εξέλιξη των συνθετικών πολυμερών ως υλικών συσκευασίας και την αντικατάσταση των υλικών που χρησιμοποιούνταν προηγουμένως, ο έλεγχος της υγρασίας στα τρόφιμα κατά την αποθήκευσή τους παίρνει νέες διαστάσεις. Ενώ οι γυάλινες και μεταλλικές συσκευασίες γενικά θεωρούνται μη διαπερατές, κάτι τέτοιο δε συμβαίνει και με τις πλαστικές συσκευασίες. Όλα τα πλαστικά είναι διαπερατά σε αέρια και στον ατμό σε μικρότερο ή μεγαλύτερο εύρος, ανάλογα με το ίδιο το υλικό, την κατασκευή της συσκευασίας, τον τρόπο που αυτή έχει σφραγιστεί, κλπ.

Ο έλεγχος της υγρασίας είναι ένας κρίσιμος παράγοντας για την εγγύηση της ποιότητας των προϊόντων ξήρανσης κατά την αποθήκευση. Τα περισσότερα τρόφιμα υποβαθμίζονται και φτάνουν σε επίπεδα μη αποδοχής όταν η υγρασία τους αυξάνεται. Η απώλεια ποιότητας μπορεί να οφείλεται στο μαύρισμα, κυρίως στο μη ενζυμικό, στην οξείδωση, στην απώλεια θρεπτικών και στη μικροβιακή μόλυνση. Το μαύρισμα και η οξείδωση μπορούν να συμβούν σε μεγάλο εύρος τιμών ενεργότητας νερού. Προκειμένου να ελέγχεται η κατάλληλη περιεκτικότητα νερού σε τέτοιου είδους προϊόντα, είναι αναγκαία η κατανόηση των παραγόντων που τα επηρεάζουν (Mannheim et al., 1994).

#### 4.1.2 Διατηρησιμότητα του καφέ και των προϊόντων καφέ

Οι ωμοί κόκκοι καφέ από τις δυο ποικιλίες (Arabica και Robusta) αποτελούν την πρώτη ύλη για κάθε προϊόν καφέ. Αυτά αποτελούν μια ευρεία ποικιλία ημικατεργασμένων προϊόντων όπως είναι τα συμπυκνώματα καφέ, ο στιγμιαίος καφές και τα ροφήματα καφέ που είναι έτοιμα προς κατανάλωση.

Η διατηρησιμότητα των προϊόντων καφέ ποικίλει από μερικά λεπτά ή μερικές ώρες για ένα φλιτζάνι καφέ τύπου espresso ή για ένα κοινό ρόφημα καφέ αντίστοιχα, μέχρι μερικούς μήνες για τους καβουρδισμένους και αλεσμένους κόκκους καφέ, και φτάνει τα μερικά χρόνια για τους στιγμιαίους καφέδες. Στην πρώτη περίπτωση ο χρόνος ζωής είναι πολύ μικρός για να χρειάζεται να γίνει εκτίμηση αυτού, ενώ στην τελευταία περίπτωση είναι πολύ μεγάλος οπότε απαιτείται η ανάπτυξη των κατάλληλων διαδικασιών για την εκτίμηση του χρόνου ζωής. Αυτή η ποικιλία ως προς το χρόνο ζωής είναι μια κατάσταση που προκύπτει από το γεγονός ότι τα προϊόντα καφέ είναι ευρεία και ετερογενή, όπως επίσης και η σταθερότητα και η διάρκεια ζωής τους. Τα παράγωγα που προκύπτουν από τον καφέ μπορεί να παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές ως προς τη διάρκεια ζωής τους, λόγω συνδυασμού πολλών παραμέτρων, όπως είναι τα εγγενή χαρακτηριστικά, για παράδειγμα η σύσταση του προϊόντος, αλλά και τα εξωγενή χαρακτηριστικά, κυρίως αυτά που σχετίζονται με τις συνθήκες συσκευασίας και αποθήκευσης (Manzocco *et al.*, 2011).

Τα στιγμιαία ροφήματα καφέ γνωρίζουν ιδιαίτερη εμπορική επιτυχία αλλά η δημοτικότητά τους αναστέλλεται από τη γρήγορη υποβάθμιση της ποιότητάς τους ή οποία δεν αποδίδεται σε μικροβιακή μόλυνση, αλλά στην πολύ χαμηλή χημική σταθερότητα που ευθύνεται για τη μειωμένη οργανοληπτική ποιότητα (Manzano *et al.*, 2000). Η υποβάθμιση της ποιότητας ξεκινάει αμέσως μετά την παρασκευή του προϊόντος, και χαρακτηρίζεται από μια μεταβολή στο αρωματικό προφίλ και από μια αύξηση στην αντιλαμβανόμενη οξύτητα (Cros *et al.*, 1980; Sivetz, 1963; Walkowski, 1981; Yamanashi *et al.*, 1992).

Σύμφωνα με μελέτη (Manzocco, Lagazio, 2009), η επίδραση της αποθήκευσης στην οργανοληπτική ποιότητα του καφέ γίνεται αντιληπτή με βάση τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά του καφέ, που είναι η αίσθηση ξινού, η αίσθηση πικρού και το άρωμα. Γενικά παρατηρείται αύξηση στην οξύτητα, κάτι που αποδεικνύει το σχηματισμό οργανοληπτικά αντιληπτών ενώσεων οξέων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία «μπαγιατέματος» του καφέ (Balzer, 2001). Η πικρή γεύση στον καφέ θεωρείται επιθυμητό χαρακτηριστικό και όπως έχει παρατηρηθεί η ένταση αυτού του χαρακτηριστικού μειώνεται αρχικά, αλλά στη συνέχεια δεν παρουσιάζει περαιτέρω

μείωση. Ως προς την ύπαρξη ανεπιθύμητου αρώματος (off-flavor) η αρχική μείωση ακολουθείται από περαιτέρω ανάκτηση και έτσι προκύπτει μία ελάχιστη τιμή σε ενδιάμεσο χρόνο αποθήκευσης (μεταξύ 3 και 5 ημερών) (Manzocco, Lagazio, 2009).

Στον Πίνακα 4.1 συνοψίζονται οι κρίσιμοι παράμετροι που οδηγούν στην υποβάθμιση της ποιότητας των προϊόντων καφέ κατά την αποθήκευσή τους. Ενώ η αστάθεια του καβουρδισμένου και του στιγμιαίου καφέ οφείλεται κυρίως στην ανάπτυξη χημικών και φυσικών μεταβολών συμπεριλαμβανομένης της οξειδωσης και της απώλειας σε πτητικά συστατικά, η σταθερότητα των παραγώγων του καφέ τα οποία περιέχουν υψηλότερα ποσοστά σε υγρασία μπορεί επίσης να επηρεαστεί από μικροβιακή μόλυνση καθώς και από την ανάπτυξη χημικών αντιδράσεων που απαιτούν την κινητικότητα των αντιδρώντων (Manzocco *et al.*, 2011).

**Πίνακας 4.1: Κύριοι κρίσιμοι παράγοντες που οδηγούν σε υποβάθμιση της ποιότητας κατά την αποθήκευση**

| <b>ΠΡΟΙΟΝ</b>                      | <b>ΚΡΙΣΙΜΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ</b>   |
|------------------------------------|--|
| Καβουρδισμένος και αλεσμένος καφές | Αντιδράσεις οξειδωσης<br>Απώλειες σε πτητικά   |
| Στιγμιαίος καφές                   | Αντιδράσεις οξειδωσης<br>Φυσική κατάρρευση   |
| Συμπυκνώματα καφέ                  | Μικροβιακή μόλυνση<br>Αντιδράσεις οξειδωσης<br>Απώλειες σε πτητικά<br>Υδρόλυση εστέρων<br>Μη ενζυμικό μαύρισμα |
| Ρόφημα καφέ έτοιμο προς κατανάλωση | Μικροβιακή μόλυνση<br>Αντιδράσεις οξειδωσης<br>Απώλειες σε πτητικά<br>Υδρόλυση εστέρων<br>Μη ενζυμικό μαύρισμα |

Η ανάπτυξη των αντιδράσεων οξειδωσης προκαλεί όχι μόνο την απώλεια σε ευχάριστες αρωματικές ενώσεις αλλά επίσης και τη δημιουργία ανεπιθύμητων ενώσεων (off-flavor) (Nicoli, Savonitto, 2005). Η ευαισθησία του καβουρδισμένου καφέ ως προς τις αντιδράσεις οξειδωσης είναι υψηλή, λόγω της παρουσίας μεγάλου αριθμού ενεργών πτητικών και μη πτητικών ενώσεων που αντιδρούν άμεσα με το οξυγόνο. Ανάμεσα σε αυτές τις ουσίες, συστατικά που επιδρούν στο άρωμα, όπως είναι οι αλδεΐδες, οι κετόνες και οι θειόλες, είναι ιδιαίτερα επιρρεπείς στην οξείδωση μαζί με το κλάσμα λιπιδίων του καφέ (Nicoli, Savonitto, 2005; Ortola *et al.*, 1998). Το τελευταίο ποικίλλει από 10 έως 14% και περιέχει περίπου το 75% των τριαγλυκερολών με

υψηλά ποσοστά σε ασαπωνοποίητα, συμπεριλαμβανομένων των διτερπένιων, αλκοολών, στερολών και τοκοφερολών (*Speer, Kolling-Speer, 2001*).

Εκτός από τις ουσίες που είναι επιρρεπείς στην οξείδωση, ο ρόλος άλλων ουσιών με ισχυρή αντιοξειδωτική ικανότητα δεν πρέπει να είναι αδιάφορος. Πολλοί συγγραφείς (*Nicoli et al., 1997; Daglia et al., 2000; Krings, Berger, 2001; Anese, Nicoli, 2003*) έχουν αποδώσει τις ισχυρές αντιοξειδωτικές ιδιότητες του καφέ τόσο στην παρουσία φυσικών φαινολικών ενώσεων, όπως τα χλωρογενικά οξέα, το καφεϊκό, φερουλικό και κουμαρικό οξύ, όσο και σε δομές τύπου πολυφαινολών που προκύπτουν λόγω θέρμανσης, και σχηματίζονται μέσω αντιδράσεων μη ενζυμικού μαυρίσματος, που λαμβάνουν χώρα κατά το καβούρδισμα (*Manzocco et al., 2011*).

Η πραγματοποίηση των αντιδράσεων οξείδωσης μπορεί επίσης να οδηγήσει και στην υποβάθμιση της ποιότητας του στιγμιαίου καφέ, των συμπυκνωμάτων και των ροφημάτων καφέ. Η ευαισθησία εξαρτάται έντονα από τα χαρακτηριστικά των παραγώγων του καφέ και οφείλεται στην παρουσία ευαίσθητων ενώσεων που εκχυλίζονται από τον καβουρδισμένο καφέ κατά τη διαδικασία παρασκευής του ροφήματος. Η συγκέντρωση σε πτητικά μπορεί επίσης να μεταβληθεί λόγω της απελευθέρωσης αυτών από τους πόρους των κόκκων. Έτσι, τα πτητικά μπορεί να χαθούν μαζί με το διοξείδιο του άνθρακα και η ένταση αυτών των μεταβολών συνδέεται άμεσα με τις συνθήκες συσκευασίας και αποθήκευσης που εφαρμόζονται μετά το καβούρδισμα (*Hofmann et al., 2001; Hofmann, Schieberle, 2002; Mueller, Hofmann, 2007*).

Η υποβάθμιση της ποιότητας των στιγμιαίων καφέδων οφείλεται στις υψηλές υγρασκοπικές τους ιδιότητες. Αύξηση της περιεκτικότητας σε υγρασία σε ποσοστό 7-8% ευθύνεται για τη δημιουργία συσσωματωμάτων και την κατάρρευση της σκόνης, η οποία παίρνει τη μορφή πολτού και παρουσιάζει μειωμένη συγκράτηση αρωματικών ενώσεων (*Clarke, 1987b*).

Επιπρόσθετα προβλήματα υποβάθμισης της ποιότητας μπορούν να λάβουν χώρα κατά τη διάρκεια αποθήκευσης των ροφημάτων καφέ. Ανάλογα με την ενεργότητα νερού και τη σύστασή τους, τα συμπυκνώματα και τα τυπικά ροφήματα καφέ μπορεί να παρουσιάσουν μικροβιακούς κινδύνους (*Manzano et al., 2000*).

### 4.1.3 Μπαγιάτεμα καφέ

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

Σε γενικές γραμμές, όλα τα προϊόντα καφέ χάνουν τις ιδιαίτερες οργανοληπτικές τους ιδιότητες λόγω της εμφάνισης του φαινομένου του «μπαγιατέματος». Οι Buffo και Cardelli-Freire (2004) προσδιόρισαν το μπαγιάτεμα του καφέ ως «μια γλυκιά αλλά ανεπιθύμητη οσμή/γεύση (flavor) στον καβουρδισμένο καφέ που αντανακλά την οξείδωση των ευχάριστων πτητικών ουσιών και την απώλεια άλλων πτητικών» (Manzocco et al., 2011).

Σύμφωνα με τον Clifford (1985) το μπαγιάτεμα ορίζεται ως η υποβάθμιση της γεύσης και του αρώματος που προκαλείται όταν ο καβουρδισμένος καφές και τα προϊόντα αυτού αποθηκεύονται πριν από την παρασκευή του ροφήματος από τον καταναλωτή. Αυτό το φαινόμενο έχει μελετηθεί ευρέως καθώς με βάση αυτό εκτιμάται και η εμπορική ζωή του προϊόντος (shelf-life). Για το μπαγιάτεμα του καφέ, οι Prescott et al. (1937) εξέτασαν εκχυλίσματα καβουρδισμένου καφέ. Θεώρησαν ότι η οξείδωση και η απώλεια σε πτητικές ενώσεις δεν είναι ικανά να εξηγήσουν όλες τις μεταβολές που συμβαίνουν και καμία πειραματική πληροφορία δεν υπήρχε ώστε να δοθεί μια ικανοποιητική εξήγηση.

Οι Johnston και Frey (1938) αναφέρθηκαν σε μεταβολές στα αρωματικά συστατικά. Η σταθερότητα των συστατικών της οσμής/γεύσης του καφέ, που συνεισφέρουν στην αίσθηση της γεύσης του καφέ, σε αντίθεση με το άρωμα που ανιχνεύεται από την αίσθηση της οσμής, προκάλεσε ενδιαφέρον (Flament, 2002).

Όπως είναι εμφανές, τόσο το οξυγόνο όσο και η υγρασία είναι οι πρωταρχικοί παράγοντες που είναι υπεύθυνοι για την υποβάθμιση της οσμής/γεύσης (flavor) και της ποιότητας σε συνδυασμό με την επίδραση της θερμοκρασίας. Πρέπει να σημειωθεί ότι, όπως σε όλα τα τρόφιμα, η υποβάθμιση συμβαίνει με συνεχή ρυθμό από τη στιγμή της συγκομιδής των καρπών και, στην περίπτωση του καβουρδισμένου καφέ, μέχρι και αμέσως μετά το ψήσιμο. Η υποβάθμιση της ποιότητας της οσμής/γεύσης (flavor) είναι



ωστόσο ένα υποκειμενικό φαινόμενο, παρόλο που συνδυάζεται και με χημικές μεταβολές, κάποιες από τις οποίες μπορεί να έχουν άμεση σχέση με την υποβάθμιση, και μπορεί να εκτιμηθεί με εργαστηριακές αναλυτικές τεχνικές. Παρόλα αυτά, εκπαιδευμένα πάνελ δοκιμαστών σε συνδυασμό με στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων μπορούν να χρησιμεύσουν στην εκτίμηση της υποβάθμισης σε όρους βαθμολογικής κλίμακας. Τα πλεονεκτήματα της αποθήκευσης καβουρδισμένου καφέ σε συνθήκες κατάψυξης είναι προφανή, δεδομένου ότι η περιεκτικότητα σε υγρασία δεν αυξάνει, ακόμα και αν η συσκευασία έχει ανοιχτεί.

Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει ώστε να εκφραστούν οι μεταβολές στην ποιότητα της οσμής/γεύσης (flavor) με τον προσδιορισμό συγκεκριμένων συστατικών. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι οι χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα είναι πρωταρχικά σχετιζόμενες με τις πτητικές οργανικές ενώσεις, και οδηγούν στο λεγόμενο μπαγιάτεμα. Μόνο έπειτα από ένα σημαντικό διάστημα αποθήκευσης οι μεταβολές αυτές αρχίζουν να επηρεάζουν και το έλαιο του καφέ λόγω ανάπτυξης του φαινομένου του ταγγισμού. Η υποβάθμιση του αρώματος μπορεί να παρατηρηθεί πιο γρήγορα απ' ό,τι η υποβάθμιση της οσμής/γεύσης (flavor), αλλά δεν υποδεικνύει απαραίτητα και αντίστοιχη υποβάθμιση στο τελευταίο (Clarke, 2003).

#### **4.1.4 Παράγοντες που επιδρούν στη διατηρησιμότητα του καφέ**

##### **4.1.4.1 Απαεριοποίηση (Degassing)**

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

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

πόρους εξαιτίας των αλλαγών της δομής του κόκκου κατά τη διαδικασία του καβουρδίσματος. Το ποσοστό του διοξειδίου του άνθρακα που προσροφάται στο λιπιδικό και υδατικό κλάσμα υπολογίζεται σε  $1,5 \times 10^{-5}$  mg ανά γραμμάριο φρέσκου καβουρδισμένου καφέ στη λιπιδική φάση και  $2,13 \times 10^{-5}$  mg CO<sub>2</sub> ανά γραμμάριο φρέσκου καβουρδισμένου και αλεσμένου καφέ σε νερό (Shimoni, Labuza, 2000; Labuza et al., 2001).

#### 4.1.4.2 Θερμοκρασία

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

#### 4.1.4.3 Υγρασία

Η περιεχόμενη υγρασία και η ενεργότητα του νερού στα τρόφιμα είναι οι αμέσως πιο σημαντικοί περιβαλλοντικοί παράγοντες μετά τη θερμοκρασία που επιδρούν στο ρυθμό των αντιδράσεων που καθορίζουν την ποιοτική υποβάθμιση του τροφίμου. Η ενεργότητα του νερού ( $a_w$ ) είναι ένα μέτρο της διαθεσιμότητας του νερού στα διάφορα τρόφιμα. Δηλαδή περιγράφει το πόσο ισχυρά συγκρατείται μέσα στο τρόφιμο και σε ποιο ποσοστό είναι διαθέσιμο να συμπεριφερθεί ως διαλύτης ή να λάβει μέρος σε χημικές δράσεις (Ταούκης, Ωραιοπούλου, 2006). Η ενεργότητα νερού ( $a_w$ ) σε ένα τρόφιμο σε ισορροπία με το περιβάλλον του ορίζεται ως ο λόγος της μερικής πίεσης ατμών του περιβάλλοντος σε ισορροπία με το τρόφιμο (P) προς την τάση ατμών του καθαρού νερού (πίεση κορεσμού) ( $P_o$ ):

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

όπου RH σχετική υγρασία του χώρου σε ισορροπία με το τρόφιμο (Ταούκης, Ωραιοπούλου, 2009).

Η ύπαρξη νερού στον καβουρδισμένο καφέ μπορεί να έχει διάφορες προελεύσεις: παρά την αφυδάτωση που υφίστανται οι κόκκοι του καφέ κατά το καβούρδισμα, καινούρια μόρια νερού σχηματίζονται σαν επακόλουθο της αντίδρασης Maillard.

Επιπρόσθετα, νερό μπορεί να προστεθεί απευθείας μετά το καβούρδισμα, για την πτώση της θερμοκρασίας των κόκκων (μια τεχνική που χρησιμοποιείται, εκτός από τη χρήση ρεύματος αέρα). Επίσης κατά την αποθήκευση ο καβουρδισμένος καφές μπορεί να απορροφήσει υγρασία από το περιβάλλον, αυξάνοντας έτσι και την ενεργότητα νερού. Συγκριτικά με τους κόκκους καφέ, ο αλεσμένος καφές εξαιτίας της μεγαλύτερης επιφάνειας επαφής του, παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα να δεσμεύει τα μόρια του νερού (Labuza *et al.*, 2001).

#### 4.1.4.4 Απορρόφηση οξυγόνου

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

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

#### 4.1.5 Διασφάλιση της σταθερότητας και επέκταση της διατηρησιμότητας του καφέ

Σε γενικές γραμμές, η κινητική των αντιδράσεων υποβάθμισης στα τρόφιμα και επομένως και στο χρόνο ζωής τους αποτελεί μια λειτουργία όχι μόνο των τυπικών εγγενών-εσωτερικών παραγόντων (intrinsic factors,  $I_i$ ) του προϊόντος αλλά και των εξωτερικών (extrinsic factors,  $E_i$ ) που σχετίζονται με τις συνθήκες περιβάλλοντος και τις συνθήκες συσκευασίας:

$$k = f(I_i, E_i)$$

Ο Πίνακας 4.2 συνοψίζει τους κύριους εγγενείς και εξωτερικούς παράγοντες (Manzocco *et al.*, 2011):

**Πίνακας 4 2: Εγγενείς και εξωτερικοί παράγοντες που ελέγχουν την κινητική των κυριότερων αντιδράσεων που επηρεάζουν τη διατηρησιμότητα των προϊόντων καφέ**

|  | <b>Εγγενείς Παράγοντες</b>  | <b>Εξωτερικοί Παράγοντες</b>                                   |
|--|---|--|
| <b>Απελευθέρωση πηθτικών</b>                     | Επιφάνεια<br>Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ )<br>Άλλα συστατικά που επιδρούν στην $T_g$          | Πίεση<br>Θερμοκρασία<br>Σχετική υγρασία                        |
| <b>Οξείδωση</b>                                  | Επιφάνεια<br>Δυνατότητα οξειδοαναγωγής<br>Αντιοξειδωτικά και προ-οξειδωτικά<br>Άλλα οξειδούμενα συστατικά | Μερική πίεση οξυγόνου<br>Θερμοκρασία<br>Σχετική υγρασία<br>Φως |
| <b>Φυσική κατάρρευση</b>                         | Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης<br>Παράγοντες αντι-συσσωμάτωσης<br>Άλλα συστατικά που επιδρούν στην $T_g$ | Θερμοκρασία<br>Σχετική υγρασία                                 |
| <b>Υδρόλυση εστέρων και μη ενζυμικό μαύρισμα</b> | Ενεργότητα νερού<br>Παράγοντες ρύθμισης του pH<br>Σύσταση   | Θερμοκρασία<br>Φως   |
| <b>Μικροβιακή μόλυνση</b>                        | Ενεργότητα νερού<br>Δυνατότητα οξειδοαναγωγής<br>Αντιμικροβιακά   | Θερμοκρασία  |

#### 4.1.5.1 Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό απελευθέρωσης πηθτικών στα προϊόντα καφέ

Η αναλογία της πίεσης ανάμεσα στην εσωτερική δομή του κόκκου και στην ατμόσφαιρα της συσκευασίας θεωρείται ως η κινητήριος δύναμη που επηρεάζει το βαθμό απελευθέρωσης πηθτικών. Η απελευθέρωση αυτή επηρεάζεται τόσο από τις τεχνικές διεργασίες που εφαρμόζονται μετά τη διαδικασία του καβουρδίσματος (π.χ. οι συνθήκες της διεργασίας απαεριοποίησης ή άλεσης) όσο και από τις συνθήκες συσκευασίας. Για παράδειγμα, τα πηθτικά συστατικά χάνονται εύκολα μαζί με το διοξείδιο του άνθρακα σε μια συσκευασία όπου έχει προσαρμοστεί βαλβίδα ασφαλείας. Η απελευθέρωση των πηθτικών από τον καβουρδισμένο καφέ μειώνεται με την εφαρμογή πίεσης υψηλότερης από την ατμοσφαιρική στο εσωτερικό της συσκευασίας.

Επιπρόσθετα, για προϊόντα σε συσκευασίες που δεν είναι ερμητικά σφραγισμένες, η θερμοκρασία αποθήκευσης θεωρείται κρίσιμη ως προς την απελευθέρωση πηθτικών. Σε αυτή την περίπτωση η εξάρτηση από τη θερμοκρασία μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από την εξίσωση Arrhenius από τους 4 έως τους 40 °C (Nicoli, Savonitto, 2005). Ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει την απελευθέρωση των πηθτικών είναι η φυσική δομή του καφέ, κάτι που είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην περίπτωση του στιγμιαίου καφέ. Η απελευθέρωση πηθτικών επηρεάζεται από την ενεργότητα του νερού

( $a_w$ ) και, συνεπώς, από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του καφέ ( $T_g$ ). Η υψηλή συγκράτηση πτητικών σε χαμηλές τιμές  $a_w$ , δηλαδή η περίπτωση υαλώδους συστήματος, αποδίδεται στην ικανότητα εγκλωβισμού που εμφανίζει ο άμορφος ύαλος, όπου η διάχυση είναι πολύ χαμηλή (Anese *et al.*, 2005). Για τον έλεγχο της φυσικής κατάστασης της βάσης του καφέ είναι κρίσιμη η επιλογή ενός υλικού συσκευασίας με επαρκή ρυθμό διάχυσης υδρατμών (Alves, Bordin, 1998).

#### 4.1.5.2 Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό οξείδωσης στα προϊόντα καφέ

Τόσο οι εγγενείς όσο και οι εξωτερικοί παράγοντες παίζουν σημαντικό ρόλο στην εκτίμηση του ρυθμού οξείδωσης. Γι' αυτό το λόγο, πρέπει να σχεδιαστούν διαφορετικά εμπόδια, έτσι ώστε να ελέγχουν σε επαρκή βαθμό τις επιζήμιες συνέπειες που προκαλεί η οξείδωση. Η μερική πίεση του οξυγόνου, η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και το φως είναι κρίσιμοι παράγοντες για την εκτίμηση του ρυθμού οξείδωσης και συνεπώς για τη διατηρησιμότητα του προϊόντος. Η μείωση του ποσοστού σε οξυγόνο μέσα στη συσκευασία, μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη διατηρησιμότητα του καφέ (Vermeiren *et al.*, 1999).

Η σχετική υγρασία επίσης επιδρά στην ανάπτυξη των αντιδράσεων οξείδωσης. Είναι γνωστό ότι η οξείδωση των λιπιδίων σε προϊόντα που έχουν υποστεί ξήρανση επηρεάζεται από την υγρασία. Σε εξαιρετικά ξηρό ή σε εξαιρετικά υγρό περιβάλλον, η οξείδωση των λιπιδίων αναπτύσσεται ταχέως, ενώ σε ένα περιβάλλον μέσης υγρασίας, που αντιστοιχεί στο μονομοριακό στρώμα νερού, η οξείδωση φτάνει τον ελάχιστο ρυθμό (Labuza *et al.*, 1971).

#### 4.1.5.3 Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό φυσικής κατάρρευσης στα προϊόντα καφέ

Η φυσική κατάρρευση του στιγμιαίου καφέ και των παραγώγων του σχετίζεται στενά με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυτού, που εξαρτάται από τη σύστασή του. Οι μελανοϊδίνες στον καφέ είναι ως γνωστόν πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους και επομένως επιδεικνύουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μικρότερη από τη θερμοκρασία δωματίου (Anese *et al.*, 2005). Για την αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, σε στιγμιαίους και διαλυτούς καφέδες γενικά προστίθενται πολυσακχαρίτες υψηλού μοριακού βάρους έτσι ώστε να διασφαλίζεται η ελεύθερη ροή της σκόνης. Επίσης, η παρουσία άλλων συστατικών όπως είναι τα παράγωγα γάλακτος, μπορούν να επηρεάσουν και το ρυθμό συσσωμάτωσης. Αντισυσσωματικοί παράγοντες, όπως ανθρακικά, πυριτικά και φωσφορικά άλατα χρησιμοποιούνται ευρέως σε ροφήματα με τη μορφή σκόνης, λόγω της ικανότητάς τους να

απορροφούν ακαριαία οποιαδήποτε υπέρβαση ως προς την περιεκτικότητα σε νερό μέχρι και 2,5 φορές το βάρος τους (Jaya, Das, 2004).

#### **4.1.5.4 Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό υδρόλυσης εστέρων και μη ενζυμικού μαυρίσματος στα προϊόντα καφέ**

Η ανάπτυξη της υδρόλυσης εστέρων και του μη ενζυμικού μαυρίσματος κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης είναι κρίσιμα στα προϊόντα καφέ με υψηλή περιεκτικότητα σε νερό. Ο ρυθμός μείωσης του pH επηρεάζεται έντονα από τη θερμοκρασία αποθήκευσης. Η ανάπτυξη τέτοιων αντιδράσεων δύσκολα ελέγχεται, αλλά μπορούν να επικαλυφθούν με την προσθήκη παραγόντων ρύθμισης του pH όπως είναι το ανθρακικό και διπτανθρακικό κάλιο και νάτριο (Perez-Martinez et al., 2008b).

#### **4.1.6 Εκτίμηση του χρόνου ζωής του καφέ**

##### **4.1.6.1 Εξακρίβωση του ορίου αποδεκτότητας**

Εφόσον τα περισσότερα προϊόντα καφέ δεν παρουσιάζουν κάποιο κίνδυνο ως προς την ασφάλεια και δε χρήζουν ειδικών απαιτήσεων, το όριο αποδεκτότητας επιλέγεται με βάση την ποιότητα. Ο κίνδυνος δεν πρέπει να επικεντρώνεται στις ιδιότητες του προϊόντος, αλλά στη συμπεριφορά του καταναλωτή, δηλαδή εάν αποδέχεται ή απορρίπτει το προϊόν (Hough et al., 2006).

##### **4.1.6.2 Εξακρίβωση των κατάλληλων δεικτών του χρόνου ζωής**

Εφόσον εξακριβωθούν τα όρια αποδεκτότητας, είναι εύκολο να καθοριστούν και οι δείκτες που θα ελέγχονται κατά την αποθήκευση του προϊόντος. Ως δείκτες που ελέγχουν τις μεταβολές στη δομή του προϊόντος, όπως η συσσωμάτωση του καφέ σε μορφή σκόνης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν η ενεργότητα του νερού, η περιεκτικότητα σε υγρασία και η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Σύμφωνα με τους Steinhart και Holscher (1991) η απώλεια της φρεσκάδας του αρώματος του καφέ οφείλεται στην απώλεια συγκεκριμένων πτητικών ενώσεων (κυρίως της ουσίας μέθυλο μερκαπτάνη), κάτι που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης φρεσκάδας (Manzocco et al., 2011).

##### **4.1.6.3 Δοκιμές διατηρησιμότητας υπό κανονικές συνθήκες αποθήκευσης**

Οι δοκιμές διατηρησιμότητας πραγματοποιούνται για την εκτίμηση του χρόνου που απαιτείται μέχρι την επίτευξη του ορίου αποδεκτότητας και συνεπάγονται το συνεχή έλεγχο των μεταβολών των δεικτών διατηρησιμότητας κατά τη διάρκεια της

αποθήκευσης των προϊόντων καφέ υπό ελεγχόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες. Στην περίπτωση που δεν απαιτείται η επιτάχυνση των δοκιμών διατηρησιμότητας, αυτές διεξάγονται υπό συνθήκες που προσομοιάζουν όσο το δυνατόν περισσότερο τις πραγματικές συνθήκες αποθήκευσης του καφέ. Η βασική απαίτηση σε αυτή την περίπτωση είναι οι συνθήκες αποθήκευσης (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, κλπ.) κατά τη διάρκεια των δοκιμών να διατηρούνται σταθερές. Πληροφορίες που αφορούν στην εξέλιξη των δεικτών διατηρησιμότητας κατά την αποθήκευση (αποδοχή, ενόργανα ή οργανοληπτικά δεδομένα) μοντελοποιούνται για την επίτευξη των κατάλληλων παραμέτρων που περιγράφουν/προβλέπουν την κινητική της υποβάθμισης της ποιότητας (Manzocco *et al.*, 2011).

#### **4.1.6.4 Δοκιμές διατηρησιμότητας υπό επιταχυνόμενες συνθήκες αποθήκευσης**

Οι δοκιμές διατηρησιμότητας υπό πραγματικές συνθήκες αποθήκευσης είναι οικονομικά εφικτές μόνο όταν η ποιότητα του προϊόντος υποβαθμίζεται μέσα σε ένα λογικό χρονικό διάστημα. Αυτό συνήθως παρατηρείται σε προϊόντα καφέ με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία. Δυστυχώς, αυτή η μεθοδολογία δεν είναι κατάλληλη στην περίπτωση προϊόντων καφέ με μεγάλη διάρκεια ζωής. Γι' αυτό το λόγο, είναι σύνηθες να επιταχύνονται τα πειράματα διατηρησιμότητας υπό περιβαλλοντικές συνθήκες που επιταχύνουν την υποβάθμιση της ποιότητας των προϊόντων και στη συνέχεια η επέκταση των αποτελεσμάτων σε πιο ήπιες συνθήκες (Mizrahi, 2000). Οι επιταχυνόμενες δοκιμές διατηρησιμότητας (Accelerated shelf life tests – ASLT) έχουν αποδειχτεί πολύ ικανοποιητικές στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται τόσο η απόρριψη του προϊόντος από τους καταναλωτές όσο και ενόργανοι δείκτες διατηρησιμότητας. Οι βασικές προϋποθέσεις εφαρμογής των ASLT είναι:

- Ο ρυθμός υποβάθμισης ποιότητας ποικίλει μόνο ως λειτουργία του παράγοντα επιτάχυνσης, ενώ άλλες περιβαλλοντικές και παράμετροι σύστασης παραμένουν σταθερές
- Είναι διαθέσιμο ένα ακριβές κινητικό/περιγραφικό μοντέλο του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας
- Η σχέση μεταξύ του παράγοντα επιτάχυνσης και του ρυθμού υποβάθμισης της ποιότητας είναι γνωστός (Manzocco *et al.*, 2010)

Στην περίπτωση των προϊόντων καφέ, η θερμοκρασία φαίνεται να είναι ο καταλληλότερος παράγοντας επιτάχυνσης. Αυτό οφείλεται όχι μόνο στο γεγονός ότι η θερμοκρασία αποτελεί έναν από τους πιο κρίσιμους εξωτερικούς παράγοντες που ελέγχουν την κινητική υποβάθμισης της ποιότητας των προϊόντων καφέ, αλλά και

λόγω της διαθεσιμότητας ενός θεωρητικού υπόβαθρου για την ανάπτυξη της μαθηματικής περιγραφής της ευαισθησίας των ρυθμών των χημικών αντιδράσεων. Η εξίσωση Arrhenius μπορεί να αξιοποιηθεί για την εκτίμηση, μέσω της παλινδρομικής ανάλυσης, τη φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης και τον παράγοντα συχνότητας των μεταβολών στο δείκτη ποιότητας. Αυτές οι παράμετροι χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση του φαινόμενου ρυθμού αντίδρασης σε οποιαδήποτε θερμοκρασία στο πειραματικό εύρος που εξετάζεται. Οι τιμές που προκύπτουν τελικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της διατηρησιμότητας του προϊόντος υπό πραγματικές συνθήκες αποθήκευσης, δεδομένου του ορίου αποδοχής.

Η εξάρτηση της χημικής σταθερότητας του στιγμιαίου καφέ από τη θερμοκρασία περιγράφεται ικανοποιητικά από την εξίσωση Arrhenius με τιμές  $E_a$  υψηλότερες από 50 kJ/mol. Είναι αξιοσημείωτο ότι το μοντέλο Arrhenius προβλέπει σωστά το ρυθμό της μεταβολής της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου σε διαφορετικά εύρη θερμοκρασιών, ανάλογα με το προϊόν που εξετάζεται. Για παράδειγμα, στην περίπτωση του στιγμιαίου καφέ, η εξίσωση Arrhenius είναι εφαρμόσιμη μόνο σε θερμοκρασίες άνω των 30 °C. Μεταξύ 0 και 20 °C, έχει ανιχνευθεί μια πολύ χαμηλή τιμή η οποία προκαλεί παρέκκλιση από τη γραμμικότητα του διαγράμματος Arrhenius. Αυτό σημαίνει ότι το σύστημα είναι ιδιαίτερα σταθερό από χημική άποψη σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών. Είναι πιθανό, αν και το σύστημα δεν είναι υαλώδες σε θερμοκρασία δωματίου, να παρουσιάζει μια ιδιόμορφη σταθερότητα ως συνέπεια της χαμηλής  $a_w$ . Με άλλα λόγια, η περιεκτικότητα σε υγρασία είναι αρκετή για να κάνει το σύστημα ελαστικό αλλά να μην επιτρέψει στη διαλυμένη ουσία να αντιδράσει (Manzocco, Nicoli, 2007). Σε αυτές τις συνθήκες η χρήση της εξίσωσης Arrhenius για την πρόβλεψη του χρόνου ζωής αποκλείεται επειδή οδηγεί σε δραματικές υπερεκτιμήσεις. Σε τέτοιες περιπτώσεις το μοντέλο Arrhenius μπορεί ακόμα να είναι χρήσιμο, αλλά απαιτούνται κάποιες αλλαγές στις παραμέτρους του (Calligaris et al., 2004b, 2007, 2008; Manzocco et al., 2006). Οι αποκλίσεις από την εξίσωση Arrhenius συχνά ανιχνεύονται όταν η μεταβολή στη θερμοκρασία προκαλεί χημικές και φυσικοχημικές μεταβολές που μεταβάλλουν με τη σειρά τους τα χαρακτηριστικά του συστήματος (Waterman, Adami, 2005; Manzocco et al., 2010). Οι κύριοι παράγοντες στους οποίους οφείλεται η μη γραμμικότητα του διαγράμματος Arrhenius είναι οι μεταβατικές φάσεις, μεταβολές στο pH, μεταβολές στη διαλυτότητα, μη ελεγχόμενη σχετική υγρασία, πολύπλοκοι μηχανισμοί αντιδράσεων και μεταβολές στη θερμοχωρητικότητα. Γι' αυτούς τους λόγους, η επιλογή των συνθηκών που θα εφαρμοστούν στις ASLT πρέπει να καθορίζονται με βάση τα χαρακτηριστικά του προϊόντος (Manzocco et al., 2011).



## 4.2 Οργανοληπτική Αξιολόγηση

### 4.2.1 Γενικές αρχές

Οι οργανοληπτικές ιδιότητες ενός προϊόντος καθορίζουν κατά πόσο ο καταναλωτής το αποδέχεται και κατά πόσο είναι πρόθυμος να επαναλάβει την αγορά του. Η πλειονότητα των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών είναι περίπλοκα σαν ορισμοί και γι' αυτό δεν μπορούν να αντιπροσωπευθούν από χημικές τεχνικές. Ωστόσο, λόγω των εξελιγμένων ανθρώπινων οργανοληπτικών συστημάτων, ακόμα και η παραμικρή μεταβολή στη σύσταση μπορεί να ανιχνευθεί ως μεταβολή του οργανοληπτικού χαρακτήρα και συνεπώς, η οργανοληπτική αξιολόγηση πλέον εφαρμόζεται ευρέως στη βιομηχανία σε περιπτώσεις ποιοτικού έλεγχου (*Delahunty, 2004*).

Η οργανοληπτική ποιότητα έχει οριστεί ως εξής:

Η περίπλοκη ομάδα οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, συμπεριλαμβανομένων της εμφάνισης, του αρώματος, της γεύσης και της υφής, που είναι αποδεκτά στο μέγιστο βαθμό από συγκεκριμένο κοινό καταναλωτών.

Η χρήση των ανθρώπινων αισθήσεων για τη μέτρηση και εκτίμηση της οσμής/γεύσης (flavor) και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τροφίμων καλείται οργανοληπτική αξιολόγηση. Όλες οι ανθρώπινες αισθήσεις συμβάλλουν στην περιγραφή και ποσοτικοποίηση ουσιών που μπορούν να ανιχνευθούν και με ενόργανη ανάλυση (όπως είναι η αέρια χρωματογραφία για την ανίχνευση των πτητικών ουσιών). Η οργανοληπτική αξιολόγηση αποτελείται από ένα σύνολο μεθόδων που μπορούν να παρέχουν αναλυτικές πληροφορίες γύρω από τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά προϊόντων τροφίμων έτσι ώστε να καθορίσουν τις τεχνικές προδιαγραφές του προϊόντος και την ηδονική αντίληψη του καταναλωτή ως προς το συγκεκριμένο προϊόν (*Sinesio, 2005*).

Η αποδοχή ενός τροφίμου σε οργανοληπτικούς όρους επηρεάζεται από τις σημαντικές ιδιότητες που αυτό παρουσιάζει, οι οποίες είναι η εμφάνιση, το άρωμα, η γεύση, η υφή, η μετάγευση και τα ακουστικά του χαρακτηριστικά. Οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε αυτές τις παραμέτρους είναι επίσης αξιοσημείωτες, ενώ τα εμφανή οργανοληπτικά χαρακτηριστικά μπορούν να επηρεαστούν από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το μέγεθος της εκάστοτε αναλογίας, κλπ.

Η **εμφάνιση** ενός τροφίμου παρέχει στοιχεία ως προς τη φρεσκάδα αυτού ή την ωρίμανσή του. Το χρώμα επηρεάζει την αποδοχή του τροφίμου, καθώς επιδρά στο κατώφλι της γεύσης, στην αντίληψη της γεύσης και στην αναμενόμενη ευχαρίστηση του τροφίμου. Για παράδειγμα, συγκεκριμένα χρώματα συνδυάζονται με συγκεκριμένες γεύσεις, έτσι, ένα γλυκό που έχει κίτρινο χρώμα μπορεί να προσδώσει την αίσθηση του «ξινού» επειδή το χρώμα του σχετίζεται με το λεμόνι.

Το **άρωμα** επίσης επηρεάζει την αποδοχή ενός τροφίμου. Οι πτητικές ενώσεις είναι γενικά υπεύθυνες για το άρωμα και ποικίλουν από το ένα τρόφιμο στο άλλο. Επιπλέον, το άρωμα αποτελεί ένδειξη της φρεσκάδας του προϊόντος. Από αυτή την οπτική, το άρωμα μπορεί να θεωρηθεί ως «αμυντικός μηχανισμός», καθώς παρέχει στον καταναλωτή πληροφορίες ως προς την ασφάλεια του τροφίμου, πριν αυτό καταναλωθεί.

Η **οσμή/γεύση (flavor)** θεωρείται το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό, καθώς επηρεάζει την οργανοληπτική αποδοχή, και η αντίληψη του συγκεκριμένου χαρακτηριστικού είναι πολύπλοκη γιατί περιλαμβάνει την ταυτόχρονη αίσθηση της οσμής και της γεύσης. Συνήθως γίνεται διάκριση ανάμεσα στους όρους «γεύση» και «οσμή/γεύση». Ο πρώτος αναφέρεται στις τέσσερις βασικές γεύσεις (γλυκό, ξινό, πικρό, αλμυρό), ενώ ο δεύτερος αναφέρεται σε ένα συνδυασμό γεύσης και αρώματος, με τις πτητικές ενώσεις να συνεισφέρουν σημαντικά στην αντίληψη αυτών των δυο (Murray, Baxter, 2003).

Η **γεύση**, σύμφωνα με το Διεθνές Λεξικό Οργανοληπτικής Ανάλυσης (International Standard Sensory Analysis Vocabulary ISO 5492 (1992)), ορίζεται ως αισθήσεις που αντιλαμβάνεται το όργανο της γεύσης όταν σε αυτό προκαλείται ερέθισμα από συγκεκριμένες διαλυτές ουσίες. Η γεύση είναι στενά συνδεδεμένη με την οσμή (μυρωδιά). Η αντίληψη της οσμής και της γεύσης συντελούν τη συνολική οσμή/γεύση (flavor), που επηρεάζει την αποδεκτότητα των τροφίμων και βοηθάει στον εντοπισμό τυχόν βλαβερών ενώσεων (Valentova, Panovska, 2003).

Η **υφή** γίνεται αντιληπτή από τις αισθήσεις της όρασης (visual texture), της αφής (tactile texture) και της ακοής (auditory texture), και η συνεισφορά της στη συνολική ποιότητα του προϊόντος μπορεί να είναι σχετικά απλή (ένα φλιτζάνι καφέ) ή πολύπλοκη (τσιπς πατάτας, μπριζόλα). Οι καταναλωτές χρησιμοποιούν την υφή για να κατηγοριοποιούν τα τρόφιμα.

Οι οργανοληπτικές ιδιότητες, όπως αναφέρθηκε, επηρεάζονται από τη **θερμοκρασία** και το μέγεθος της αναλογίας που καταναλώνεται. Μεταβολές στη θερμοκρασία μπορεί να μεταβάλλουν το ιξώδες μιας σάλτσας για παράδειγμα (και επομένως και την υφή). Η αντίληψη των βασικών γεύσεων μπορεί επίσης να μεταβληθεί: ένα κρύο

ρόφημα στο οποίο έχουν προστεθεί γλυκαντικές ουσίες μπορεί να αντιληφθεί ως λιγότερο γλυκό απ' ό τι είναι στην πραγματικότητα, εφόσον η γλώσσα ψύχεται, αλλά όσο η θερμοκρασία του ανεβαίνει, η γλώσσα επανέρχεται στη φυσιολογική θερμοκρασία και η γλυκύτητα του ροφήματος γίνεται περισσότερο αντιληπτή. Η ποσότητα τροφίμου που καταναλώνεται επίσης επηρεάζει την αντίληψη: η οσμή/γεύση μπορεί να είναι περισσότερο έντονη όταν καταναλώνεται ένα μεγαλύτερο κομμάτι τροφίμου (Murray, Baxter, 2003).



**Σχήμα 4.1: Ακολουθία και στρατηγική της επιστήμης της οργανοληπτικής αξιολόγησης**

Ο βασικότερος διαχωρισμός στον τομέα της οργανοληπτικής αξιολόγησης είναι ο εξής: υποκειμενικές και αντικειμενικές δοκιμές. Οι υποκειμενικές δοκιμές είναι εκείνες που αξιολογούν τη συμπεριφορά του δοκιμαστή σχετικά με το δείγμα, π.χ. η μέτρηση της άποψης ενός ατόμου που καταναλώνει το προϊόν (αναφέρονται και ως «καταναλωτικές δοκιμές» (consumer tests)). Οι αντικειμενικές δοκιμές μετρούν την παρουσία και/ή την ένταση συγκεκριμένων χαρακτηριστικών σε ένα δείγμα (York, Vaisey-Genser, 2003).

#### 4.2.2 Πάνελ δοκιμαστών

Για όλες τις δοκιμές, εκτός από τις δοκιμές αποδεκτότητας, μια από τις σημαντικότερες ενέργειες κατά τη διαδικασία επιλογής των δοκιμαστών είναι το να εξεταστεί αν οι υποψήφιοι διαθέτουν οργανοληπτική αντίληψη σε τέτοιο βαθμό όσο και ο μέσος όρος του πληθυσμού των καταναλωτών ή και προτιμότερα σε μεγαλύτερο βαθμό. Ως πάνελ δοκιμαστών πρέπει να είναι ικανοί να ανιχνεύουν εκείνες τις οργανοληπτικές ιδιότητες που θα ενδιέφεραν και τον ίδιο τον καταναλωτή (Delahunty, 2004).

Με βάση το ρόλο κάθε δοκιμής, μπορούν να διακριθούν διαφορετικά είδη πάνελ, με διαφορετικές οργανοληπτικές ικανότητες μεταξύ τους.

#### *Πάνελ έμπειρων δοκιμαστών*

Τα συγκεκριμένα πάνελ αποτελούνται από προσεκτικά εκπαιδευμένους και επιλεγμένους δοκιμαστές με υψηλό βαθμό οργανοληπτικής ευαισθησίας, ικανότητας διαφοροποίησης, και εμπειρίας πάνω στη μεθοδολογία των οργανοληπτικών δοκιμών.

#### *Πάνελ εκπαιδευμένων δοκιμαστών*

Αποτελείται από επιλεγμένους και εκπαιδευμένους δοκιμαστές που έχουν εκπαιδευτεί και έχουν εμπειρία στις μεθόδους που μελετώνται και έχουν ανεπτυγμένη ικανότητα αντίληψης των διαφορών και περιγραφής των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών και της έντασης αυτών ως προς τα προϊόντα που δοκιμάζουν.

#### *Πάνελ καταναλωτών*

Σε αντίθεση με τα υπόλοιπα είδη, σε αυτή την περίπτωση οι δοκιμαστές – καταναλωτές δεν εκπαιδεύονται και γι' αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται μόνο σε δοκιμές προτίμησης ή αποδεκτότητας. Οι αποκρίσεις τους είναι υποκειμενικές και η αποδεκτότητα επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως είναι η προσωπική εμπειρία, το φύλο, η ηλικία, η συχνή χρήση του προϊόντος και οι διατροφικές συνήθειες.

#### *Επιλογή του πάνελ*

Το πρώτο βήμα για την επιλογή των δοκιμαστών είναι να καθοριστούν τα όρια των οργανοληπτικών τους ικανοτήτων, προσδιορίζοντας το κατώφλι αντίληψης του καθενός ως προς την αναγνώριση των τεσσάρων βασικών γεύσεων, του αρώματος και της οσμής (Sinesio, 2005). Ο όρος «κατώφλι» (threshold) συνοδεύεται πάντα με ένα συντελεστή προσδιορισμού και διακρίνεται:

1. **το κατώφλι ερεθισμού ή κατώφλι ανίχνευσης** (stimulus threshold, detection threshold): η ελάχιστη τιμή ενός οργανοληπτικού ερεθίσματος, η οποία είναι απαραίτητη για να δημιουργήσει μία αντίληψη.
2. **το κατώφλι αναγνώρισης** (recognition threshold): η ελάχιστη τιμή ενός οργανοληπτικού ερεθίσματος, η οποία επιτρέπει την αναγνώριση της αντιλαμβανόμενης αίσθησης. Αυτό το κατώφλι είναι συνήθως υψηλότερο από το προηγούμενο (Amerine et al 1965; Γεωργάκης, 1986; Meilgaard et al, 1991).

3. **το κατώφλι της διαφοράς** (difference threshold): η τιμή της μικρότερης αντιληπτής διαφοράς στην ένταση ενός ερεθίσματος. Αντί αυτού του όρου πολλές φορές χρησιμοποιείται ο αντίστοιχος «JND» (just noticeable difference), που εκφράζει την ανιχνεύσιμη ποσότητα της διαφοράς, όπως έχει ήδη αναφερθεί και ορίζει μία μονάδα εντύπωσης (Meilgaard et al, 1991; Stone & Sidel, 1993).
4. **το κατώφλι του κορεσμού** (terminal threshold): η ελάχιστη τιμή της έντασης ενός οργανοληπτικού ερεθίσματος, πάνω από την οποία καμία διαφορά στην ένταση δεν γίνεται αντιληπτή. Πάνω από αυτό το σημείο είναι δυνατό να αναπτυχθεί πόνος (Γεωργάκης, 1986; Meilgaard et al, 1991).
5. **το υπο-οριακό κατώφλι** (sub-threshold): ο όρος χρησιμοποιείται όταν γίνεται αναφορά σε ερέθισμα που εμφανίζεται σε ένταση χαμηλότερη σε σχέση με το κατώφλι για το οποίο γίνεται αναφορά.
6. **το υπερ-οριακό κατώφλι** (supra-threshold): ο όρος χρησιμοποιείται όταν γίνεται αναφορά σε ερέθισμα που εμφανίζεται σε ένταση υψηλότερη σε σχέση με το κατώφλι για το οποίο γίνεται αναφορά.

Γενικά ο προσδιορισμός των κατωφλίων με δοκιμές ευαισθησίας απαιτεί πολύ χρόνο και μεγάλες δαπάνες, αλλά για τις περιπτώσεις που αναφέρονται παρακάτω, εξακολουθεί να είναι η καλύτερη μέθοδος που διαθέτει η επιστήμη ως αυτή τη στιγμή.

Οι δοκιμές ευαισθησίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επιλογή και την εκπαίδευση των δοκιμαστών. Δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται σαν βασικές μέθοδοι αλλά περισσότερο για την εκπαίδευση στις αισθήσεις, εκτός από την περίπτωση όπου το πείραμα που ακολουθεί απαιτεί ανίχνευση του ερεθίσματος σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (Meilgaard et al, 1991).

#### 4.2.3 Είδη Οργανοληπτικών Δοκιμών

- Δοκιμές διαφοροποίησης

Οι οργανοληπτικές δοκιμές διαφοροποίησης περιλαμβάνουν την απευθείας σύγκριση προϊόντων προκειμένου να εκτιμηθεί εάν υπάρχει διακριτή διαφορά μεταξύ τους γύρω από ένα συγκεκριμένο οργανοληπτικό χαρακτηριστικό. Οι πιο συνηθισμένες δοκιμές είναι: η δοκιμή ζεύγους, η δοκιμή Duo-Trio, η τριγωνική δοκιμή, η δοκιμή βαθμολόγησης.

- Περιγραφικές οργανοληπτικές δοκιμές

Αυτές οι δοκιμές αναφέρονται στη συλλογή τεχνικών που αναζητούν αφενός τη διαφοροποίηση μεταξύ ενός εύρους προϊόντων, βασισμένες σε όλα τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά, και αφετέρου να καθιερώσουν μια ποσοτική περιγραφή όλων των οργανοληπτικών διαφορών που μπορούν να ανιχνευθούν, όχι μόνο των ελαττωμάτων των προϊόντων (*Delahunty, 2004*).

- Ηδονικές δοκιμές

Τέτοιες δοκιμές πραγματοποιούνται όταν υπάρχει ανάγκη για ποσοτικές πληροφορίες για ένα προϊόν, για παράδειγμα πόσο αρέσει στους καταναλωτές ένα προϊόν ή πόσο προτιμούν ένα καινοτόμο προϊόν σε σχέση με τα υπόλοιπα.

- Δοκιμές προτίμησης

Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη είναι η δοκιμή προτίμησης ζεύγους (*Paired Preference test*) που χρησιμοποιείται όταν κάποιος θέλει να εξετάσει την απευθείας προτίμηση ενός προϊόντος από ένα δεύτερο, όπως γίνεται στην περίπτωση βελτίωσης κάποιου προϊόντος, ή να εκτιμήσει την προτίμηση ανάμεσα σε δύο ανταγωνιστικά προϊόντα. Οι δοκιμαστές σε αυτή τη δοκιμή λαμβάνουν από δυο δείγματα ταυτόχρονα και τους ζητείται να δηλώσουν ποιο από τα δυο προτιμούν (*Murray, Baxter, 2003*).

- Δοκιμές αποδεκτότητας

Οι δοκιμές αποδεκτότητας εξετάζουν την αρέσκεια ως προς τα προϊόντα αλλά δεν παρέχουν άμεση σύγκριση της αρέσκειας αυτών. Οι δοκιμές αποδεκτότητας από τον καταναλωτή κάνουν χρήση βαθμολογικής κλίμακας που αξιολογεί την αρεστότητα ή μη του προϊόντος, δοκιμών διαφοροποίησης που βασίζονται κυρίως στην προτίμηση και όχι τόσο στη διαφορά, και κλίμακας η οποία έχει να κάνει με το πώς βαθμολογείται ένα οργανοληπτικό χαρακτηριστικό από τον καταναλωτή (*Delahunty, 2004*). Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη κλίμακα αποδεκτότητας είναι η ηδονική κλίμακα 9 σημείων (*Murray, Baxter, 2003*).

#### 4.2.4 Οργανοληπτική Αξιολόγηση Καφέ

Η οργανοληπτική αξιολόγηση είναι πολύ σημαντική για την κατηγοριοποίηση του καφέ καθώς δεν υπάρχει κάποια αντικειμενική προσέγγιση που να καθορίζει τη σχέση μεταξύ των χημικών δεδομένων και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών. Η εφαρμογή της οργανοληπτικής αξιολόγησης έχει αυξηθεί τόσο στην εφαρμοσμένη όσο και στη θεμελιώδη έρευνα, και συνδυάζεται με διαφορετικές στατιστικές μεθόδους. Κάποιες από αυτές, όπως η ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) και η ανάλυση των κύριων συνιστωσών (PCA), χρησιμοποιούνται ευρέως στην αξιολόγηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του καφέ και στις προτιμήσεις των καταναλωτών (Trugo, 2003).

Συνήθως η ποιότητα του καφέ αξιολογείται με βάση κριτήρια όπως το μέγεθος του καρπού, το χρώμα, το σχήμα και ο αριθμός ελαττωμάτων που παρουσιάζει. Ωστόσο, η οργανοληπτική δοκιμή (cupping), παραμένει η πιο διαδεδομένη τεχνική για έλεγχο της τελικής ποιότητας του προϊόντος. Η οσμή/γεύση (flavor) παίζει σημαντικό ρόλο στις οργανοληπτικές αναλύσεις και θα μπορούσε να θεωρηθεί ως το «αποτύπωμα» των προϊόντων, παρόλα αυτά όμως δεν είναι πολλές οι μελέτες που συσχετίζουν το χαρακτηριστικό αυτό με την τελική ποιότητα του ροφήματος. Μια τέτοια συσχέτιση, με τη χρήση παραμετρικής ανάλυσης, αποτελεί ένα εξαιρετικό εργαλείο για τον ποιοτικό έλεγχο των τροφίμων και εφαρμόζεται ήδη επιτυχώς σε αναλύσεις τροφίμων όπως χυμοί και κρασί (Ribeiro *et al.*, 2009).

Η αξιολόγηση του καφέ αφορά τόσο την εμφάνιση όσο και τα χαρακτηριστικά της οσμής και της γεύσης.

#### Εμφάνιση

Η εμφάνιση, κυρίως το καϊμάκι στον Ελληνικό καφέ, προσελκύει την προσοχή των καταναλωτών. Λέγεται πως ο καφές καταναλώνεται πρώτα με την όψη (Morrot *et al.*, 2001). Το καϊμάκι θα πρέπει να είναι έντονο (για κάποια λεπτά) και να αποτελείται από πολύ μικρές φυσαλίδες στο χρώμα του καφέ.

#### Χαρακτηριστικά γεύσης

1. **Οξύτητα (acidity):** μια βασική γεύση που παράγεται από το διάλυμα ενός οργανικού οξέος. Ο Διεθνής Οργανισμός Καφέ την προσδιορίζει ως «μια επιθυμητή οξεία και ευχάριστη γεύση που είναι ιδιαίτερος έντονη με συγκεκριμένες προελεύσεις». Συναντάται για παράδειγμα σε καφέδες της Κεντρικής Αμερικής που υφίστανται υγρή επεξεργασία.

2. **Αίσθημα ξινού (sourness):** μια διαφορετική βασική περιγραφή γεύσης που αναφέρεται σε «μια υπερβολικά οξεία, δηκτική και δυσάρεστη γεύση» (ICO, 2010). Χρησιμοποιείται όταν συνδέεται με στυπτική και μεταλλική αίσθηση, χαρακτηριστική στον καφέ που καβουρδίζεται γρήγορα, όπου το σύντομο χρονικό διάστημα δεν επιτρέπει τη διεξοδική απομάκρυνση των χλωρογενικών οξέων (Illy & Viani, 2005).
3. **Πικρό (bitterness):** Όπως και στην περίπτωση της οξύτητας, ο ορισμός του πικρού έχει ηδονικές αποχρώσεις. Το πικρό θεωρείται επιθυμητό σε ένα συγκεκριμένο βαθμό. Όταν επιφέρει μια δυσάρεστη αντίδραση, αποδίδεται στο προϊόν ο χαρακτηρισμός αψύς (τραχύς ή οξύς με ένα δυσάρεστο τρόπο, ειδικά στις αισθήσεις).
4. **Γλυκύτητα (sweetness):** Στις μεθόδους δοκιμής καφέ, η γλυκύτητα είναι σημάδι καλής ποιότητας καφέ και συνδέεται συνήθως με περιγραφές αρώματος όπως φρουτώδες, λουλουδάτο, σαν σοκολάτα και σαν καραμέλα (ICO, 2010).

#### Άλλα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του καφέ

- **Μετάγευση (after-flavour/after-taste):** Μετάγευση είναι η αίσθηση που παράγεται από την παραμονή της γεύσης και του αρώματος για λίγη ώρα (έως 15 λεπτά στην περίπτωση του καφέ) αφότου έχουμε καταναλώσει ένα ρόφημα. Μπορεί να αποδοθεί στο φαινόμενο της επικάλυψης που παρουσιάζει ο καφές, το οποίο συνδέεται με τις ιδιότητες εφύγρανσης του ροφήματος στη στοματική κοιλότητα, που πηγάζουν από τη συμπεριφορά του ως προς την επιφάνεια και την διεπιφάνεια (Illy & Viani, 2005).
- **Υφή (texture):** Η υφή είναι η αντίδραση των απτών αισθήσεων στα φυσικά ερεθίσματα που προκύπτουν από την επαφή της στοματικής κοιλότητας με το φαγητό. Είναι μια ιδιότητα πολυπαραμετρική που προέρχεται από τη σύσταση του φαγητού και ανιχνεύεται από διάφορες αισθήσεις. Αυτός είναι ένας άλλος όρος που είναι δύσκολο να προσδιοριστεί εφόσον σημαίνει διαφορετικά πράγματα σε διάφορους ανθρώπους. Η υφή αναφέρεται κυρίως σε στέρεες τροφές.
- **Αίσθηση στο στόμα (mouthfeel):** Το mouthfeel συνήθως εξηγείται ως «η ανάμικτη αίσθηση που προκαλείται από τη γεύση, την οσμή και την αφή κατά τη διάρκεια ή/και μετά την κατάποση ενός τροφίμου». Σχετίζεται με την πυκνότητα, το ιξώδες, την πίεση της επιφάνειας και άλλες φυσικές ιδιότητες των υλικών που δοκιμάζονται.



### 4.3 Ενόργανη ανάλυση

Μετά τη διαδικασία της εκχύλισης με όποιον τρόπο και αν αυτή πραγματοποιηθεί, εκτός από τον οργανοληπτικό έλεγχο, μπορεί να ακολουθήσει παράλληλα και ενόργανη ανάλυση για τον έλεγχο του τελικού προϊόντος. Μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιείται για τις αναλύσεις και ταυτοποιήσεις των συστατικών του καφέ είναι η αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με τη φασματογραφία μάζας (GC-MS). Με χρήση τριχοειδών στήλων διαχωρίζονται για παράδειγμα πάνω από 450 συστατικά του αρώματος του καφέ (Mc Nair & Miller, 2009).

#### 4.3.1 Αέρια χρωματογραφία –φασματομετρία μάζας (GC-MS)

Η βασική αρχή οποιασδήποτε χρωματογραφικής μεθόδου είναι ο διαχωρισμός της προς ανάλυσης ουσίας μεταξύ μίας στερεής ή ημιστερεής σταθερής ή κινούμενης φάσης η οποία αποτελείται από αέριο (GC) ή υγρό (LC). 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 ποσοτικοποίηση τους.

Ένα όργανο που προορίζεται για τέτοιες αναλύσεις αποτελείται από σύστημα μεταφοράς αερίου, εισαγωγέα/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 είναι στις περισσότερες περιπτώσεις ένα αδρανές αέριο χωρίς προσροφητική ικανότητα όπως το ήλιο, το υδρογόνο και το άζωτο. 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 (Cserhati, 2010).

Ο πρωταρχικός στόχος σε ένα χρωματογραφικό διαχωρισμό είναι η πλήρης ανάλυση των ενώσεων που παρουσιάζουν ενδιαφέρον στο ελάχιστο δυνατό χρόνο (Mondello *et al*, 2007). Τα πλεονεκτήματα της αέριας χρωματογραφίας είναι ο μικρός χρόνος ανάλυσης, η ακρίβεια των αποτελεσμάτων καθώς και η υψηλή ποιότητα σε ότι αφορά την ποσοτικοποίηση, ενώ μεγάλο μειονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι δεν μπορεί να

παρέχει μία ολοκληρωμένη ανάλυση χωρίς την παρουσία ενός φασματογράφου μάζας (Mc Nair, Miller, 2009). Η αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας (GC-MS) διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση των οργανικών συστατικών λόγω της ευαισθησίας, της υψηλής επιλεκτικότητας και της ευελιξίας που παρουσιάζει. Τα τρία τελευταία χαρακτηριστικά αποδίδονται στο φασματογράφο μάζας.

Υπάρχουν διάφορα είδη φασματογράφων μάζας που συνδυάζονται με την αέρια χρωματογραφία. Ενδεικτικά αναφέρονται τα παρακάτω:

- Ένας από τους πιο συχνά χρησιμοποιούμενος φασματογράφος είναι ο τετράπολος φασματογράφος μάζας (qMS) ο οποίος αποτελείται από τέσσερις ράβδους τοποθετημένους παράλληλα και σε ακτινωτή τροχιά (φίλτρο μάζας). Με το συγκεκριμένο φασματογράφο παρουσιάζονται τα εξής πλεονεκτήματα: υψηλή ευαισθησία, ποσοτικές πληροφορίες και καλά ποσοτικά αποτελέσματα με χαμηλό κόστος συντήρησης (Santos & Galceran, 2003). Νέα βελτιωμένη έκδοση αποτελεί ο φασματογράφος time of flight (TOF) ο οποίος παρέχει αποτελέσματα σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα (Mondello et al, 2007).
- Σε αναλύσεις GC-MS χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές ιονισμού. Ο ιονισμός ηλεκτρονίων (EI) είναι η δημοφιλέστερη τεχνική. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει μεγάλη αναπαραγωγιμότητα, σε ορισμένες όμως περιπτώσεις δειγμάτων δεν προσφέρει μεγάλη ευαισθησία. Για την αποφυγή αυτής της αδυναμίας εφαρμόζεται χημικός ιονισμός (CI). Στην τεχνική αυτή, οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται μεταξύ των ιόντων του αερίου αντιδραστήριου και των μορίων δείγματος (Santos & Galceran, 2003).
- Μία άλλη μέθοδος αέριας χρωματογραφίας που χρησιμοποιείται ευρέως είναι η GCxGC σύμφωνα με την οποία υπάρχουν δύο τριχοειδείς στήλες οι οποίες είτε τοποθετούνται μαζί στον ίδιο φούρνο είτε σε δύο ξεχωριστούς και συνδέονται μεταξύ τους με μια συσκευή μεταφοράς, το διαμορφωτή, που βρίσκεται στην κορυφή της δεύτερης στήλης. Η πρώτη στήλη είναι συνήθως άπολη. Ο διαχωρισμός πραγματοποιείται λόγω των διαφορετικών σημείων ζέσεως. Κάθε επιμέρους διαχωρισμός που δημιουργείται μέσω κλάσματος υποβάλλεται σε περαιτέρω ταχεία ανάλυση στην πολική στήλη. Οι προς ανάλυση ουσίες είναι ισοπτητικές (isovolatile) και ο διαχωρισμός τους πραγματοποιείται λόγω των αλληλεπιδράσεων από τις διαφορετικές πολώσεις (Mondello et al, 2007).

Παρά τις προόδους που έχουν γίνει και αφορούν την ενόργανη ανάλυση, η ανίχνευση των πτητικών ουσιών της γεύσης αποδεικνύεται όλο και πιο δύσκολη. Δύσκολη επίσης είναι και η απομόνωση αυτών των πτητικών συστατικών. Οι μελέτες που πραγματοποιούνται δεν λαμβάνουν υπόψη τις αλλαγές που μπορεί να προκύψουν κατά τη διαδικασία της κατανάλωσης, όπως η αύξηση της θερμοκρασίας, η σιελόρροια και η μάσηση. Αυτοί οι παράγοντες οδήγησαν στην ανάπτυξη διαφόρων συστημάτων που προσομοιώνουν την στοματική επεξεργασία τροφίμων, όπως είναι το τεχνητό στόμα και ο τεχνητός λαιμός. Έχει αναπτυχθεί ήδη η μέθοδος που συνδυάζει τις οσφρητικές ιδιότητες με την ανάλυση αέριας χρωματογραφίας (GC-O). Η εισαγωγή αυτής της μεθόδου ήταν μια σημαντική ανακάλυψη στην αναλυτική έρευνα του αρώματος, καθώς επιτρέπει τη διαφοροποίηση ενός πλήθους πτητικών ουσιών με ενεργή ή μη ενεργή οσφρητική ιδιότητα, και επιτρέπει τη συσχέτιση με συγκεντρώσεις ουσιών που έχουν ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Δηλαδή οι κορυφές που εμφανίζονται στην αέρια χρωματογραφία συσχετίζονται με τις ενεργές ή μη ενεργές οσμές που είναι αντιληπτές από το οσφρητικό σύστημα του ανθρώπου. Η μέθοδος αυτή δεν προσφέρεται μόνο ως μία ενόργανη ανάλυση αλλά ταυτόχρονα δρα και ως οργανοληπτική αξιολόγηση (Zellner *et al*, 2007).

#### **4.3.1.1 Τεχνικές προετοιμασίας δείγματος (Headspace techniques)**

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

Η βασική αρχή της στατικής υπερκείμενης τεχνικής είναι το ισοζύγιο που πρέπει να εξασφαλίζεται μεταξύ των πτητικών συστατικών που βρίσκονται στο δείγμα και του αερίου που βρίσκεται από πάνω του μέσα σε ένα κλειστό και στατικό σύστημα. Το ισοζύγιο διαταράσσεται όταν τα συστατικά αρχίζουν να μοιράζονται μεταξύ του αερίου και του δείγματος. Στη συνέχεια, η συγκέντρωση των συστατικών στην αέρια φάση παραμένει σταθερή. Ένα αντιπροσωπευτικό μικρό μέρος απομακρύνεται από το αέριο και τοποθετείται μέσα στο GC-MS μέσω μίας γραμμής μεταφοράς. Πλεονέκτημα της διεργασίας είναι ότι μπορεί εύκολα να αυτοματοποιηθεί όποτε και το κόστος ανάλυσης κάθε δείγματος παραμένει χαμηλό. Επίσης, όλες οι μήτρες των δειγμάτων μπορούν άμεσα να χρησιμοποιηθούν χωρίς ακριβή οικονομικά προετοιμασία του δείγματος. Οι συσκευές είναι συνήθως φορητές και μπορούν εύκολα να μεταφερθούν και να συνδεθούν με οποιοδήποτε μηχάνημα GC. Κάποια μειονεκτήματα της τεχνικής αυτής μπορεί να είναι ότι κατά την έγχυση από τα υπερκείμενα φιαλίδια μπορεί να περάσει αέρας στο χρωματογράφο και να επηρεάσει την ευαισθησία της στήλης. Το ίδιο

μπορεί να συμβεί και αν το δείγμα βρίσκεται σε υγρή ή ατμοποιημένη μορφή. Η εφαρμογή της πίεσης μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα έκρηξη των φιαλιδίων. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε καθυστέρηση των μετρήσεων και στην αύξηση του κόστους λόγω αποκατάστασής του. Η ευαισθησία του είναι ορισμένη μέχρι ένα μέγιστο σημείο, από αυτό και πέρα δεν αλλάζει όσο και αν αυξηθεί η ποσότητα του δείγματος.

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

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

#### **4.3.1.2 Εφαρμογή της ενόργανης ανάλυσης για την αξιολόγηση του καφέ**

Η πολυπλοκότητα της γεύσης/αρώματος του καφέ κάνει πολύ δύσκολο τον πλήρη διαχωρισμό των πτητικών συστατικών του. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των πτητικών βασίζεται στο συνδυασμό της χρωματογραφίας αερίου με φασματογραφία μάζας (GC-MS) (Huang et al, 2007).

Η μέθοδος GC-MS μπορεί να εφαρμοστεί για το διαχωρισμό της κακής ποιότητας του ροφήματος του καφέ (γεύση/οσμή καμμένου, πικρού καρπού) σε σχέση με αυτόν υψηλής ποιότητας μέσω του προφίλ των πτητικών του ουσιών (Cserhati, 2010). Επιπρόσθετα, οι μέθοδοι εκχύλισης σε συνδυασμό με τις αναλυτικές τεχνικές GC-MS και GC-O χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των μεταβολών στα πτητικά συστατικά κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του καφέ (Gonzales-Rios et al, 2007). Οι αναλυτικές τεχνικές GC-MS χρησιμοποιούνται και για την ταυτοποίηση των συστατικών που απαρτίζουν το συνολικό αρωματικό προφίλ του καφέ (Huang et al, 2007). Με τη μέθοδο GC-O μπορούν να ανιχνευτούν και να ταυτοποιηθούν διάφορες πτητικές ενώσεις υπεύθυνες για το χαρακτηριστικό άρωμα του καφέ αλλά και να συγκριθούν τα

αρωματικά προφίλ του αλεσμένου καφέ και του στιγμιαίου καφέ που προέρχονται από την ίδια ποικιλία κόκκων (Zellner *et al*, 2007).

Εκτός από την αέρια χρωματογραφία εφαρμογή στο προϊόν του καφέ βρίσκει και η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) μέσω της οποίας προσδιορίζονται τα χλωρογενικά οξέα που αλλοιώνουν το άρωμα του καφέ. Ταυτόχρονα παρουσιάζουν υψηλή αντιοξειδωτική δράση (Moreira *et al*, 2005; Natella *et al*, 2002, Pereira *et al*, 2003). Τα χλωρογενικά οξέα λόγω της αμελητέας πτητικότητας τους δεν μπορούν να προσδιοριστούν μέσω αέριας χρωματογραφίας (Clifford *et al*, 2003).

#### **4.3.2 Συνδυασμός ενόργανης ανάλυσης και οργανοληπτικού ελέγχου για την αξιολόγηση του καφέ**

Οι Srandone και Liardon (1989) οι οποίοι μελέτησαν τις αλλαγές στη σύστασή του καφέ κατά την αποθήκευση τόσο με υγρή χρωματογραφία όσο και με οργανοληπτικές αναλύσεις, βρήκαν άμεσο συσχετισμό μεταξύ της σύστασης των πτητικών ενώσεων και της οργανοληπτικής αποδοχής εφαρμόζοντας το μοντέλο της πολλαπλής παλινδρόμησης.

Επιπρόσθετα, σε μία άλλη μελέτη που πραγματοποιήθηκε με σκοπό την εξέταση των δυνατοτήτων της φασματοσκοπίας (NIR) για την πρόβλεψη τεσσάρων πολύ σημαντικών οργανοληπτικών ιδιοτήτων του καφέ espresso (οξύτητα, σώμα, πικρή γεύση, μετάγευση), τα αποτελέσματα ήταν θετικά. Τα υψηλής ποιότητας αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν στο πλαίσιο αυτής της μελέτης επιβεβαιώνουν ότι οι μη καταστρεπτικές μετρήσεις φασματοσκοπίας NIR μπορούν να εφαρμοστούν με επιτυχία για την οργανοληπτική εκτίμηση της ποιότητας του καφέ espresso. Όλες οι διαφοροποιήσεις τόσο στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά όσο και στις φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων του καφέ που προκύπτουν από το βαθμό του καβουρδίσματος, απεικονίστηκαν στα φάσματα NIR (Diez *et al*, 2004).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ

#### 5.1 Σκοπός

Το πειραματικό μέρος της διπλωματικής εργασίας αποτελείται από δυο μέρη. Το πρώτο μέρος περιλαμβάνει την παραλαβή και αξιολόγηση του ελαίου του καφέ μέσω της μεθόδου της εκχύλισης, την προσθήκη αυτού σε υδατοδιαλυτές βάσεις με στόχο τη δημιουργία στιγμιαίων ροφημάτων ελληνικού καφέ και την περαιτέρω επεξεργασία του με στόχο τη βελτιστοποίηση των οργανοληπτικών ιδιοτήτων των στιγμιαίων προϊόντων. Το δεύτερο μέρος περιλαμβάνει την αποθήκευση των προϊόντων του στιγμιαίου ελληνικού καφέ σε συγκεκριμένες συνθήκες με στόχο τη μελέτη της διατηρησιμότητας αυτών μέσω πραγματοποίησης οργανοληπτικών δοκιμών και ενόργανης ανάλυσης. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν η επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου αποθήκευσης στο χρόνο ζωής των προϊόντων μετά το άνοιγμα της συσκευασίας από τον καταναλωτή (secondary shelf life).

Το έλαιο του καφέ αποτελείται κυρίως από συστατικά μέσης και χαμηλής πολικότητας τα οποία μπορούν να συνεκχυλισθούν σε ένα ενιαίο κλάσμα με τη χρήση ενός άπολου οργανικού διαλύτη, όπως είναι το εξάνιο. Σε επίπεδο τεχνικών εκχύλισης χρησιμοποιήθηκε η ψυχρή εκχύλιση, μια μέθοδος που κατά το παρελθόν (Αγγελικάκη, 2010) έχει παρουσιάσει πλεονεκτήματα συγκριτικά με τη μέθοδο εκχύλισης Soxhlet, λόγω των μη υψηλών θερμοκρασιών που εφαρμόζονται και συνεπώς δεν επιδρούν στη σύσταση του ελαίου. Το έλαιο προστίθεται σε υδατοδιαλυτές βάσεις για τη βελτίωση των οργανοληπτικών τους χαρακτηριστικών.

Οι οργανοληπτικές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε πρώτο στάδιο, καθώς και η ενόργανη ανάλυση των επεξεργασμένων ελαίων του ελληνικού καφέ στη συσκευή P&T GC-MS, είχαν ως σκοπό την ποιοτική βελτίωση του αρχικού ακατέργαστου ελαίου που προέκυψε από την εκχύλιση του ελληνικού καφέ και αποτέλεσαν ένα σημαντικό βοήθημα για τη δημιουργία των στιγμιαίων προϊόντων ελληνικού καφέ τα οποία να είναι αποδεκτά από τον καταναλωτή.

Όπως τα περισσότερα τρόφιμα, έτσι και ο ελληνικός καφές και τα προϊόντα του είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα σε μεταβολές της θερμοκρασίας, σε συνθήκες πέρα των κανονικών, με αποτέλεσμα να επιταχύνεται η αλλοίωσή τους. Επομένως, είναι απαραίτητη η γνώση της διακύμανσης της διατηρησιμότητας αυτών συναρτήσει της θερμοκρασίας αποθήκευσης υπό την οποία είναι αποθηκευμένα τα προϊόντα, προκειμένου να γίνει πρόρρηση, με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια, της διάρκειας ζωής τους. Ο στιγμιαίος ελληνικός καφές αποτελεί ένα σχετικά νέο προϊόν στην ελληνική αγορά και η μελέτη της διατηρησιμότητάς του παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Η σταδιακή υποβάθμιση της ποιότητας των δυο προϊόντων στιγμιαίου ελληνικού καφέ και του ίδιου του ελληνικού καφέ, που χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς, μελετήθηκε μέσω διεξαγωγής κατάλληλων οργανοληπτικών δοκιμών, οι οποίες φανερώνουν την επίπτωση που έχει στις αισθήσεις η υποβάθμιση αυτή. Παράλληλα, η υποβάθμιση των αρωματικών συστατικών μελετήθηκε και μέσω ενόργανης ανάλυσης, με τη χρήση της συσκευής GC-MS. Αναπτύχθηκαν κινητικά μοντέλα για τα τρία προϊόντα μέσω των οποίων υπολογίστηκε η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης  $k$ , καθώς και η εξάρτηση από τη θερμοκρασία αποθήκευσης [ $k=f(T)$ ]. Τέλος, στόχος ήταν η κατασκευή ενός μαθηματικού μοντέλου για την πρόρρηση του χρόνου ζωής των προϊόντων καφέ υπό δεδομένες συνθήκες αποθήκευσης, με βάση τα αποτελέσματα που ελήφθησαν τόσο από την πραγματοποίηση των οργανοληπτικών δοκιμών όσο και από τη μελέτη των αρωματικών συστατικών μέσω της ενόργανης ανάλυσης.

## 5.2 Υλικά και Συσκευές, Δοκιμαστές

### 5.2.1 Υλικά

- ✓ Καφές ελληνικός (**Bravo κλασικός**)
- ✓ Αφυδατωμένη βάση στιγμιαίου ελληνικού καφέ (**instant Greek: IG**)
- ✓ Αφυδατωμένη βάση στιγμιαίου καφέ βιομηχανικής παραγωγής (**instant Sara Lee: ISL**)
- ✓ Έλαιο ελληνικού καφέ κατεργασμένο με αιθανόλη (αναλογία 1:1,5)
- ✓ Αφριστικό (DMV International)
- ✓ Εξάνιο C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (Analytical reagent grade, Fischer Scientific)
- ✓ Αιθανόλη C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (Ελληνικά οιοπνεύματα και αποστάγματα, Ethyl alcohol 96GL)
- ✓ Θειικό νάτριο Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pro analysi, MERCK)
- ✓ Εμφιαλωμένο νερό

### 5.2.2 Συσκευές

- ✓ Χρωματοόμετρο Minolta (CR-200)
- ✓ Περιστροφικός εξατμιστής (Buchi, Re 111)
- ✓ Φυγόκεντρος (HERAUS Megafuge 16R Centrifuge, Thermo Scientific)
- ✓ Φυγόκεντρος (Hettich Universal II)
- ✓ Φυγόκεντρος (Zentrifuge 3200)
- ✓ Συσκευή υπερήχων (S3OH, Elmasonic, Elma)
- ✓ Συσκευή Purge & Trap (P&T) (OI Analytical Eclipse MODEL 4660)
- ✓ Συσκευή GC-MS (Gas Chromatography – Mass Spectrometry) (GC: Agilent Technologies, 7980 A, USA, MS: Agilent Technologies, 5975 CVL MSD with Triple – Axis Detector (τετραπολικό φίλτρο μάζας), στήλη: Agilent 190915-433 διαστάσεων 30 μm × 250 μm × 0,25 μm, φέρον αέριο: Ήλιο)
- ✓ Συσκευή μέτρησης ενεργότητας νερού (AQUA LAB 4TEV, Decagon devices)



### 5.2.2.1 Ρυθμίσεις συστήματος P&T - GC-MS

Για τον προσδιορισμό των αρωματικών συστατικών των κατεργασμένων ελαίων του ελληνικού καφέ και των προϊόντων του κλασικού και του στιγμιαίου ελληνικού καφέ, καθώς και για τη μελέτη της υποβάθμισης αυτών κατά την αποθήκευση των προϊόντων χρησιμοποιήθηκαν αφενός το σύστημα P&T - GC-MS για τα έλαια και αφετέρου το σύστημα GC-MS για τα προϊόντα. Οι ρυθμίσεις για τις δυο συσκευές φαίνονται παρακάτω:

#### Ρυθμίσεις συσκευής Purge & Trap

|                                    |           |
|------------------------------------|-----------|
| Purge time                         | 20.0 min  |
| Purge temperature                  | 110 °C    |
| Gas flow                           | 40 mL/min |
| Pressure                           | 22.8 psi  |
| Trap temperature (purge)           | 25 °C     |
| Trap temperature (bake)            | 210 °C    |
| Trap temperature (desorb)          | 200 °C    |
| Trap temperature (desorb pre heat) | 180 °C    |
| 6-port-valve temperature           | 155 °C    |
| Transfer line temperature          | 230 °C    |
| Bake time                          | 10.0 min  |
| Desorb time                        | 1.50 min  |
| Water mgmnt temperature (purge)    | 110 °C    |
| Water mgmnt temperature (bake)     | 240 °C    |



Σχήμα 5.1 : Η συσκευή P&T που χρησιμοποιήθηκε (Eclipse 4660, OI Analytical)

**Ρυθμίσεις συσκευής GC-MS**

|                   |          |
|-------------------|----------|
| Inlet temperature | 200 °C   |
| Split ratio       | 2:1      |
| Septum purge flow | 3 mL/min |

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το εξής: αρχικά η θερμοκρασία του φούρνου (oven temperature) είναι 50 °C. Παραμένει στους 50 °C για 0.5 min και στη συνέχεια φτάνει στους 70 °C με ρυθμό 5 °C/min και από εκεί στους 160 °C με ρυθμό 10 °C/min όπου παραμένει για 1 min. Ακολουθεί πρόγραμμα καθαρισμού των βαρέων πτητικών που πιθανόν έχουν μείνει στη στήλη (post run program): η θερμοκρασία του φούρνου αυξάνεται στους 240 °C και παραμένει εκεί για 5 min.



**Σχήμα 5.2 : Η συσκευή GC-MS που χρησιμοποιήθηκε (GC: Agilent 7890A, MS: Agilent 5975C)**

### 5.2.2.2 Συσκευή μέτρησης χρώματος

Για τη μέτρηση του χρώματος των τελικών προϊόντων χρησιμοποιήθηκε ειδικό Χρωματόμετρο (Minolta). Η λειτουργία του βασίζεται στην αρχή της ισοδύναμης διέγερσης των R, G και B. Το χρωματόμετρο λαμβάνει τις απορροφήσεις σε συγκεκριμένα μήκη κύματος και δίνει αποτελέσματα των χρωματικών παραγόντων ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο χρωματικό μοντέλο. Η συγκεκριμένη συσκευή που χρησιμοποιήθηκε εκφράζει τα αποτελέσματα των μετρήσεων στην κλίμακα CIELAB (L, a, b), η οποία εκφράζει τη μαθηματική προσέγγιση της μη γραμμικής απόκρισης του ματιού.



**Σχήμα 5.3 :** Το χρωματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε (Minolta CR-200)

### 5.2.3 Δοκιμαστές

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων συστάθηκε κατάλληλη ομάδα δοκιμαστών ώστε να διεξαχθεί η οργανοληπτική αξιολόγηση. Σε κάθε οργανοληπτική δοκιμή συμμετείχαν 9 δοκιμαστές. Τα μέλη του πάνελ ήταν άτομα από το Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, ως επί το πλείστον καταναλωτές ελληνικού καφέ.

Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν στο διαπιστευμένο χώρο οργανοληπτικών δοκιμών του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του ΕΜΠ (**Σχήμα 5.4**), που πληροί τις προϋποθέσεις για τη διεξαγωγή οργανοληπτικών δοκιμών. Παρακάτω παρουσιάζονται οι δοκιμαστές που έλαβαν μέρος στις οργανοληπτικές δοκιμές (αλφαβητική ταξινόμηση):

1. Αλεξανδράκης Ζαχαρίας
2. Γιαννόγλου Μαριάννα
3. Γώγου Ελένη
4. Δερμενσολούογλου Έφη
5. Μπαβέλα Ματίνα
6. Παλαιοξάρη-Καμπισιούλη Βασιλική
7. Ταούκης Πέτρος
8. Τσιμογιάννης Δημήτρης
9. Τσιρώνη Φανή



**Σχήμα 5.4: Ειδικός χώρος οργανοληπτικών δοκιμών του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Ε.Μ.Π**

### 5.3 Σχεδιασμός πειραμάτων

Κατά το σχεδιασμό των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν αρχικά δοκιμές ως προς το έλαιο του ελληνικού καφέ και την κατεργασία του. Τα στάδια που ακολουθήθηκαν μέχρι την παρασκευή των τελικών προϊόντων ήταν τα ακόλουθα: παραλαβή του ελαίου του ελληνικού καφέ μέσω ψυχρής εκχύλισης, κατεργασία του ελαίου που παραλήφθηκε, πραγματοποίηση οργανοληπτικών δοκιμών για την εύρεση του βέλτιστου ποιοτικά ελαίου και τελικά προσθήκη του ελαίου στις υδατοδιαλυτές βάσεις στιγμιαίου ελληνικού καφέ

Εφόσον προέκυψαν τα τελικά προϊόντα ακολούθησαν τα πειράματα διατηρησιμότητας αυτών, για τα οποία ακολουθήθηκε συνοπτικά η εξής διαδικασία: συσκευασία και αποθήκευση των τελικών προϊόντων σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (25, 45, 60 °C), μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στην ποιότητα των τελικών προϊόντων μέσω οργανοληπτικών δοκιμών και μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στα αρωματικά συστατικά των τελικών προϊόντων μέσω ενόργανης ανάλυσης

Παρακάτω περιγράφεται αναλυτικά κάθε στάδιο που ακολουθήθηκε τόσο για την επεξεργασία του ελαίου όσο και για τα τελικά προϊόντα.

#### 5.3.1 Παραλαβή ελαίου του ελληνικού καφέ με ψυχρή εκχύλιση

Σε ποτήρι ζέσεως των 1800 mL τοποθετήθηκαν 300 g ελληνικού καφέ και 1500 mL εξανίου (αναλογία 1:5). Ακολούθησε μαγνητική ανάδευση για 10 min (**Σχήμα 5.5**).



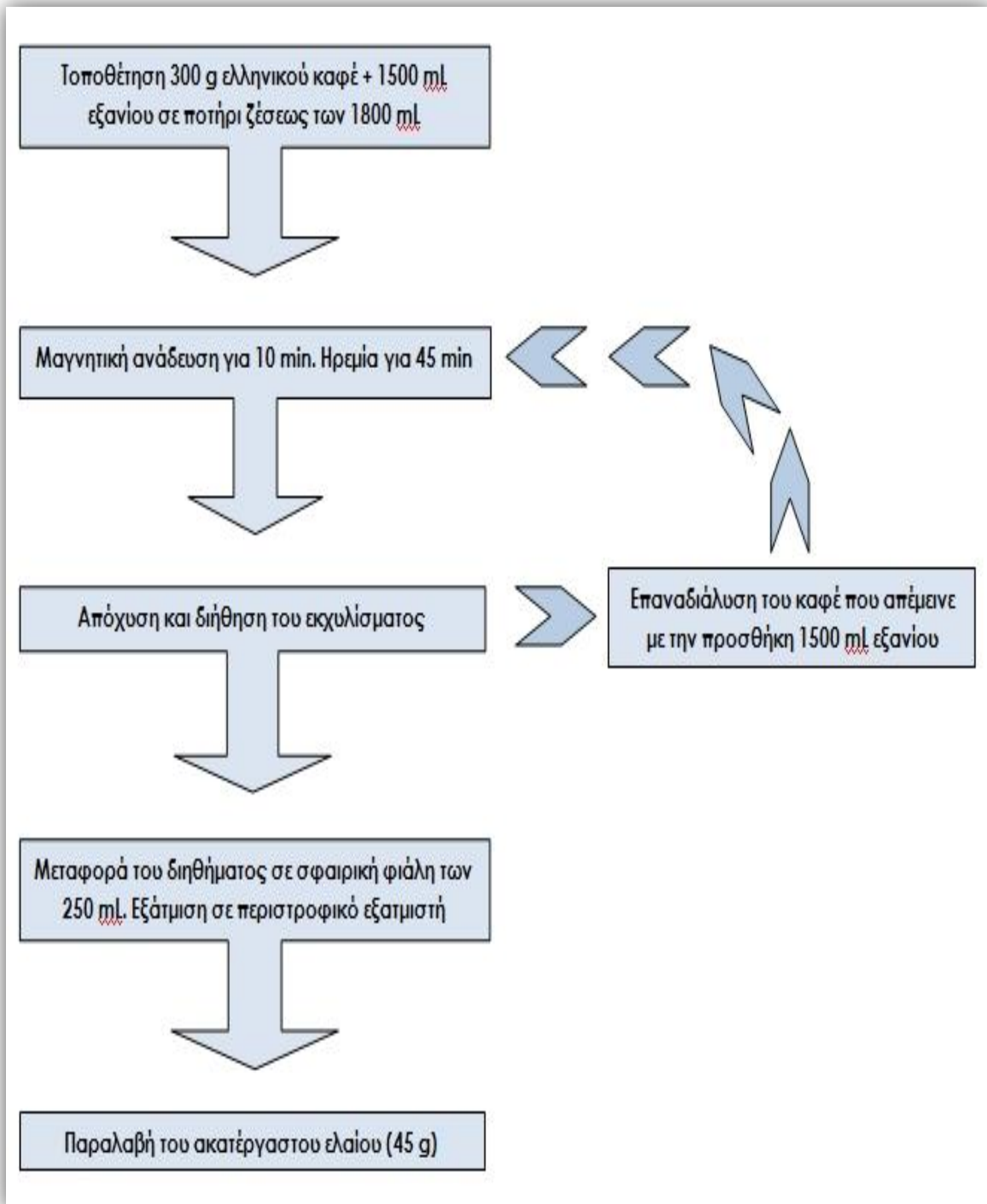
**Σχήμα 5.5:** Μαγνητική ανάδευση

Το σύστημα αφέθηκε σε ηρεμία για 45 min και ακολούθησε απόχυση του εκχυλίσματος και διήθηση αυτού απευθείας σε σφαιρική φιάλη των 250 mL. Στη συνέχεια η σφαιρική φιάλη τοποθετήθηκε στον περιστροφικό εξατμιστή για εξάτμιση του διηθήματος μέχρι ξηρού (**Σχήμα 5.6**).



**Σχήμα 5.6:** (α) Διήθηση του εκχυλίσματος (β) Εξάτμιση του διηθήματος

Η διαδικασία επαναλήφθηκε ακόμα μία φορά στον αρχικό καφέ που χρησιμοποιήθηκε. Έτσι, προέκυψε το ακατέργαστο έλαιο (45 g). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε φαίνεται συνοπτικά στο **Σχήμα 5.7**:



Σχήμα 5.7: Παραλαβή του ελαίου του καφέ από 300 g φρέσκου ελληνικού καφέ μέσω ψυχρής εκχύλισης

### 5.3.2 Κατεργασίες του ελαίου του ελληνικού καφέ

#### 5.3.2.1 Εκχύλιση με μίγμα εξανίου - αιθανόλης (αναλογία 1:9)

Στην κατεργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν 10,0 g ακατέργαστου ελαίου και 20 mL μίγματος εξανίου - αιθανόλης σε αναλογία 1:9. Τα υλικά τοποθετήθηκαν σε σφαιρική φιάλη των 150 mL. Ακολούθησε μαγνητική ανάδευση για 10 min και ηρεμία, προκειμένου να διαχωριστούν οι δυο φάσεις. Η διαδικασία επαναλήφθηκε ακόμα μία φορά. Στη συνέχεια έγινε απόχυση του εκχυλίσματος του μίγματος των διαλυτών και το έλαιο που απέμεινε τοποθετήθηκε στον περιστροφικό εξατμιστή ώστε να απομακρυνθεί όλο το μίγμα των διαλυτών. Μετά από σταθμική ανάλυση (ζύγιση ανά 10 min) παραλήφθηκε το κατεργασμένο έλαιο, το οποίο αναλύθηκε στη συσκευή P&T- GC-MS.

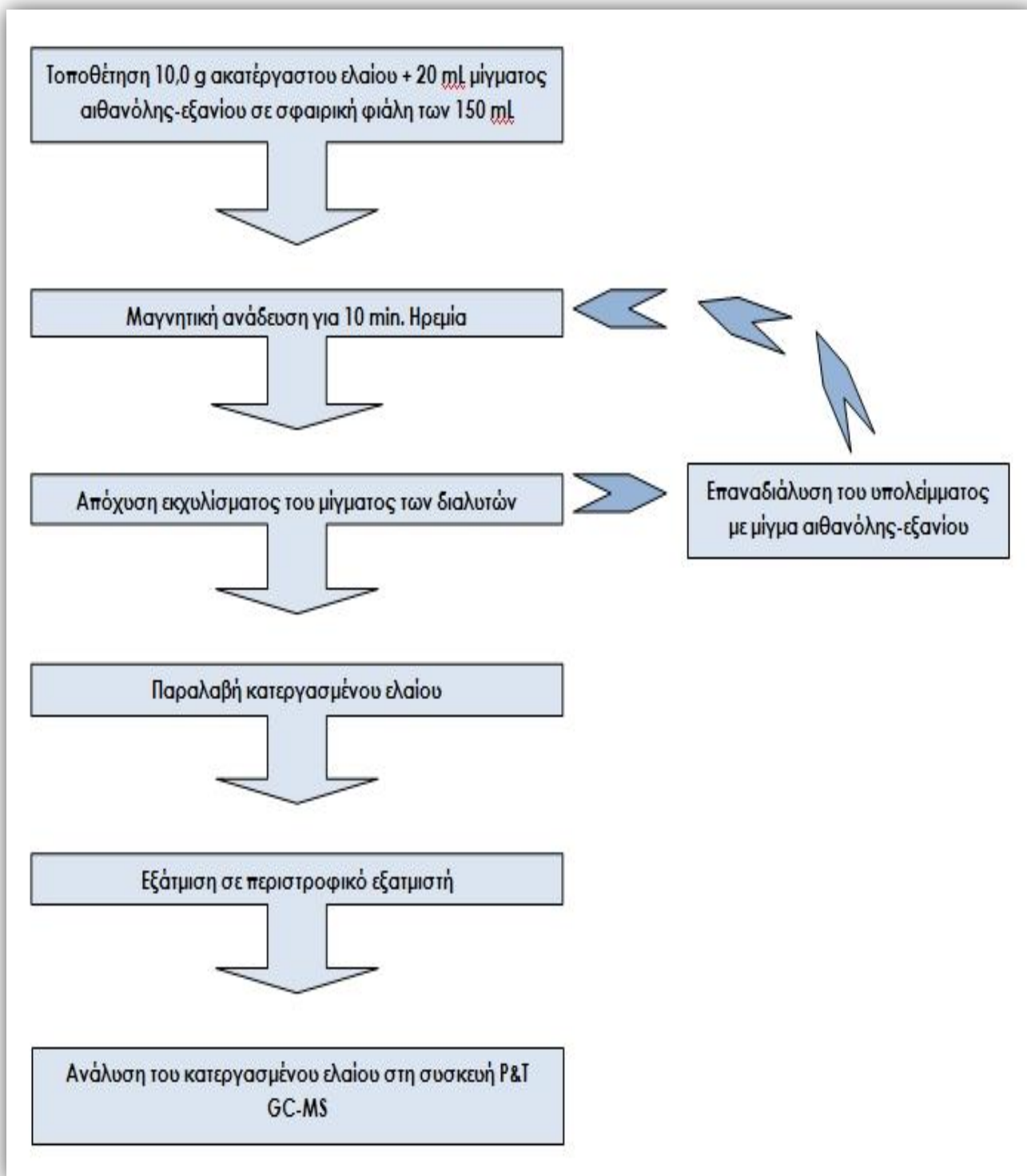


Σχήμα 5.8: Εξάτμιση κατεργασμένου ελαίου

#### 5.3.2.2 Εκχύλιση με μίγμα εξανίου - αιθανόλης (αναλογία 2:8)

Στην κατεργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν 10,0 g ακατέργαστου ελαίου και 20 mL μίγματος εξανίου - αιθανόλης σε αναλογία 2:8. Τα υλικά τοποθετήθηκαν σε σφαιρική φιάλη των 150 mL. Ακολούθησε μαγνητική ανάδευση για 10 min και ηρεμία, προκειμένου να διαχωριστούν οι δυο φάσεις. Η διαδικασία επαναλήφθηκε ακόμα μία φορά. Στη συνέχεια έγινε απόχυση του εκχυλίσματος του μίγματος των διαλυτών και το έλαιο που απέμεινε τοποθετήθηκε στον περιστροφικό εξατμιστή ώστε να απομακρυνθεί όλο το μίγμα των διαλυτών. Μετά από σταθμική ανάλυση (ζύγιση ανά 10 min) παραλήφθηκε το κατεργασμένο έλαιο, το οποίο αναλύθηκε στη συσκευή P&T - GC-MS. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στις δυο τελευταίες κατεργασίες φαίνεται συνοπτικά στο **Σχήμα 5.9**:





Σχήμα 5.9: Κατεργασία του ελαίου της ψυχρής εκχύλισης με μίγμα αιθανόλης-εξανίου

### 5.3.3 Οργανοληπτικές δοκιμές

#### 5.3.3.1 Πρώτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών: βάση IG – βάση ISL

Σε μια πρώτη προσέγγιση των διαθέσιμων υδατοδιαλυτών βάσεων (βάση IG, βάση ISL), έγινε μια οργανοληπτική δοκιμή μεταξύ αυτών έτσι ώστε να γίνουν διακριτές τυχόν διαφορές μεταξύ τους. Έτσι, έγινε μια αρχική αναγνώριση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών της κάθε βάσης.

Οι αναλογίες ανά μερίδα είχαν ως εξής:

- ο Δείγμα A: Βάση IG (1,64 g) + Νερό (70 mL)
- ο Δείγμα B: Βάση ISL (1,64 g) + Νερό (70 mL)

Τα δείγματα παρασκευάστηκαν σε μικρά ποτηράκια ως εξής: η βάση τοποθετήθηκε απευθείας στο ποτηράκι, ενώ το νερό προστέθηκε αφού πρώτα προηγήθηκε θέρμανση αυτού. Ακολούθησε ανάδευση με ένα κουταλάκι για την αποτελεσματική διάλυση της βάσης.

#### 5.3.3.2 Δεύτερη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών: προσθήκη ελαίου κατεργασμένου με αιθανόλη (αναλογία 1:1,5)

Το έλαιο που είχε προκύψει σύμφωνα με προηγούμενη μελέτη (Αγγελικάκη, 2010) μέσω κατεργασίας με αιθανόλη στη βέλτιστη αναλογία (1:1,5) αναμίχθηκε με τις δυο βάσεις και στα δυο μίγματα που προέκυψαν πραγματοποιήθηκε εκ νέου οργανοληπτική δοκιμή, έτσι ώστε να διαπιστωθεί εάν το έλαιο βελτιώνει τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά.

Οι αναλογίες ανά μερίδα είχαν ως εξής:

- ο Δείγμα A: Βάση ISL (1,64 g) + Έλαιο κατ/νο με αιθανόλη (0,666 g) + Νερό (70 mL)
- ο Δείγμα B: Βάση IG (1,64 g) + Έλαιο κατ/νο με αιθανόλη (0,666 g) + Νερό (70 mL)

Τα δείγματα παρασκευάστηκαν σε μικρά ποτηράκια ως εξής: η βάση και το έλαιο τοποθετήθηκαν απευθείας στο ποτηράκι, ενώ το νερό προστέθηκε αφού πρώτα προηγήθηκε θέρμανση αυτού. Ακολούθησε ανάδευση με ένα κουταλάκι για την αποτελεσματική διάλυση της βάσης.

### 5.3.3.3 Τρίτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών: προσθήκη ελαίου κατεργασμένου με αιθανόλη (αναλογία 1:1,5) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις

Δεδομένου ότι οι δυο βάσεις από τη δεύτερη οργανοληπτική δοκιμή συγκέντρωσαν παρόμοιες βαθμολογίες, στη συνέχεια επικεντρωθήκαμε μόνο στη μια βάση (ISL) για διευκόλυνση των πειραμάτων και μετέπειτα γενικεύσαμε τα αποτελέσματα και στη δεύτερη βάση (IG). Σε μια προσπάθεια βελτίωσης της υδατοδιαλυτής βάσης πραγματοποιήθηκε προσθήκη του ελαίου σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και νέα οργανοληπτική δοκιμή. Παράλληλα, στη συγκεκριμένη δοκιμή χρησιμοποιήθηκε και δείγμα κλασικού ελληνικού καφέ.

Οι αναλογίες ανά μερίδα είχαν ως εξής:

- Δείγμα A: Κλασικός ελληνικός (5,25 g) + Νερό (70 mL)
- Δείγμα B: Βάση ISL (1,64 g) + Έλαιο κατ/νο με αιθανόλη (1,332 g) + Νερό (70 mL)
- Δείγμα C: Βάση ISL (1,64 g) + Έλαιο κατ/νο με αιθανόλη (1,998 g) + Νερό (70 mL)
- Δείγμα D: Βάση ISL (1,64 g) + Έλαιο κατ/νο με αιθανόλη (0,666 g) + Νερό (70 mL)

Τα δείγματα παρασκευάστηκαν σε μικρά ποτηράκια ως εξής: η βάση και το έλαιο τοποθετήθηκαν απευθείας στο ποτηράκι, ενώ το νερό προστέθηκε αφού πρώτα προηγήθηκε θέρμανση αυτού. Ακολούθησε ανάδευση με ένα κουταλάκι για την αποτελεσματική διάλυση της βάσης. Ο κλασικός παρασκευάστηκε με την παραδοσιακή μέθοδο παρασκευής του ροφήματος (στο μπρίκι).

### 5.3.3.4 Τέταρτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών: προσθήκη αφριστικού και ελαίου κατεργασμένου με διαφορετικές αναλογίες εξανίου - αιθανόλης

Δεδομένου ότι τη μεγαλύτερη βαθμολογία στην τρίτη δοκιμή συγκέντρωσε το δείγμα με το έλαιο στη μεγαλύτερη συγκέντρωση, στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε προσθήκη στη βάση των τριών διαφορετικών ελαίων που είχαν προκύψει από τις διαφορετικές κατεργασίες του αρχικού ακατέργαστου ελαίου. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν το έλαιο που είχε κατεργαστεί με αιθανόλη (αναλογία 1:1,5), το έλαιο που είχε κατεργαστεί με μίγμα εξανίου - αιθανόλης σε αναλογία 1:9, και το έλαιο που είχε κατεργαστεί με μίγμα εξανίου - αιθανόλης σε αναλογία 2:8. Επιπλέον, προστέθηκε και ποσότητα αφριστικού στη βάση, σε αναλογία 1:10. Το αφριστικό έχει κρεμώδεις ιδιότητες (συστατικά: σιρόπι γλυκόζης, στερεά γάλακτος, φυτικά λιπαρά, σταθεροποιητές), είναι υπό τη μορφή σκόνης και χρησιμοποιείται σε ζεστά στιγμιαία ροφήματα όπως ο καφές και η σοκολάτα. Διαλύεται στιγμιαία και κατά την εφαρμογή του προσδίδει ένα ήπιο γαλακτώδες και κρεμώδες άρωμα. Όταν προστίθεται σε ζεστό νερό δημιουργείται στην κορυφή του ροφήματος ένα στρώμα κρεμώδους αφρού, που αποτελείται από λεπτές φυσαλίδες αέρα, η κατανομή των οποίων συμβάλλει στη σταθερότητα του αφρού.

Παράλληλα, στη συγκεκριμένη δοκιμή χρησιμοποιήθηκε και δείγμα κλασικού ελληνικού καφέ, στο οποίο είχε επίσης προστεθεί ποσότητα αφριστικού.

Οι αναλογίες ανά μερίδα είχαν ως εξής:

- ο Δείγμα A: Βάση ISL (1,64 g) + Έλαιο κατ/νο με αιθανόλη (1,998 g) + Νερό (70 mL) + Αφριστικό (0,164 g)
- ο Δείγμα B: Βάση ISL (1,64 g) + Έλαιο κατ/νο με μίγμα εξανίου-αιθανόλης σε αναλογία 1:9 (1,998 g) + Νερό (70 mL) + Αφριστικό (0,164 g)
- ο Δείγμα C: Κλασικός ελληνικός (5,25 g) + Νερό (70 mL) + Αφριστικό (0,525 g)
- ο Δείγμα D: Βάση ISL (1,64 g) + Έλαιο κατ/νο με μίγμα εξανίου-αιθανόλης σε αναλογία 2:8 (1,998 g) + Νερό (70 mL) + Αφριστικό (0,164 g)

Τα δείγματα παρασκευάστηκαν σε μικρά ποτηράκια ως εξής: η βάση, το έλαιο και το αφριστικό τοποθετήθηκαν απευθείας στο ποτηράκι, ενώ το νερό προστέθηκε αφού πρώτα προηγήθηκε θέρμανση αυτού. Ακολούθησε ανάδευση με ένα μίξερ χειρός για την αποτελεσματική διάλυση της βάσης και τη δημιουργία αφρού. Ο κλασικός παρασκευάστηκε με την παραδοσιακή μέθοδο παρασκευής του ροφήματος (στο μπρίκι).

#### **5.3.3.5 Πέμπτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών: προσθήκη αφριστικού και ελαίου κατεργασμένου με διαφορετικές αναλογίες εξανίου - αιθανόλης στη βέλτιστη συγκέντρωση**

Η τέταρτη δοκιμή επαναλήφθηκε μία ακόμη φορά, με τη διαφορά ότι στη συγκεκριμένη περίπτωση η συγκέντρωση του ελαίου που προστέθηκε ήταν η μέγιστη έτσι ώστε το μίγμα βάσης-ελαίου-αφριστικού να παραμένει υπό τη μορφή σκόνης. Αυτή η συγκέντρωση υπολογίστηκε στα 0,4 g ανά μερίδα.

Οι αναλογίες ανά μερίδα είχαν ως εξής:

- ο Δείγμα A: Βάση ISL (1,64 g) + Έλαιο κατ/νο με μίγμα εξανίου-αιθανόλης σε αναλογία 1:9 (0,4 g) + Νερό (70 mL) + Αφριστικό (0,164 g)
- ο Δείγμα B: Βάση ISL (1,64 g) + Έλαιο κατ/νο με μίγμα εξανίου-αιθανόλης σε αναλογία 2:8 (0,4 g) + Νερό (70 mL) + Αφριστικό (0,164 g)
- ο Δείγμα C: Βάση ISL (1,64 g) + Έλαιο κατ/νο με αιθανόλη (0,4 g) + Νερό (70 mL) + Αφριστικό (0,164 g)
- ο Δείγμα D: Κλασικός ελληνικός (5,25 g) + Νερό (70 mL) + Αφριστικό (0,525 g)

Τα δείγματα παρασκευάστηκαν σε μικρά ποτηράκια ως εξής: η βάση, το έλαιο και το αφριστικό τοποθετήθηκαν απευθείας στο ποτηράκι, ενώ το νερό προστέθηκε αφού

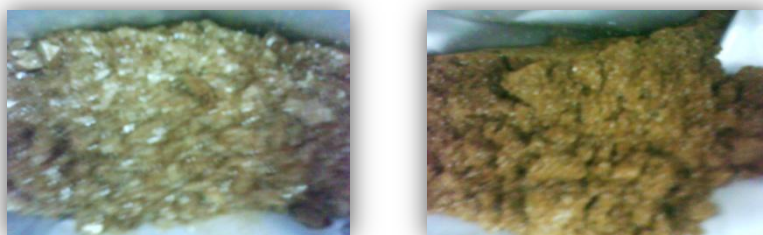
πρώτα προηγήθηκε θέρμανση αυτού. Ακολούθησε ανάδευση με ένα μίξερ χειρός για την αποτελεσματική διάλυση της βάσης και τη δημιουργία αφρού. Ο κλασικός παρασκευάστηκε με την παραδοσιακή μέθοδο παρασκευής του ροφήματος (στο μπρίκι).

#### 5.3.4. Δημιουργία τελικών προϊόντων

Από τη στιγμή που εξακριβώθηκε μέσω των οργανοληπτικών δοκιμών αφενός το είδος κατεργασίας του ελαίου του ελληνικού καφέ που βελτιώνει περισσότερο τη σκόνη της υδατοδιαλυτής βάσης και αφετέρου η βέλτιστη συγκέντρωση του ελαίου αυτού στο μίγμα βάση-έλαιο-αφριστικό, το επόμενο βήμα ήταν η παρασκευή τριών νέων προϊόντων. Τα δυο από αυτά είχαν ως βάση τους τις υδατοδιαλυτές βάσεις, ενώ το τρίτο προϊόν είχε ως βάση τον κλασικό ελληνικό καφέ και χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς.

Η διαδικασία είχε ως εξής: Όλα τα υλικά του κάθε μίγματος τοποθετήθηκαν σε blender έτσι ώστε να ακολουθήσει η ανάμιξη και ομογενοποίησή τους. Έτσι, όλα τα προϊόντα που προέκυψαν ήταν σε μορφή σκόνης.

Η αναλογία συστατικών στα δυο προϊόντα στιγμιαίου καφέ (υδατοδιαλυτής βάσης) ήταν: **74,41% βάση** (IG / ISL), **18,15% έλαιο** κατεργασμένο με μίγμα εξανίου-αιθανόλης (αναλογία 2:8), **7,44% αφριστικό**.



Σχήμα 5.10: (α) Αφυδατωμένη βάση IG (β) Τελικό προϊόν βάσης IG



Σχήμα 5.11: (α) Αφυδατωμένη βάση ISL (β) Τελικό προϊόν βάσης ISL

Για το προϊόν που είχε ως βάση τον ελληνικό καφέ η αναλογία συστατικών ήταν: **90% κλασικός ελληνικός καφές, 10% αφριστικό.**

Η ποσότητα μίγματος που εκτιμήθηκε ότι θα χρειαστεί για τις οργανοληπτικές δοκιμές υπολογίστηκε στα **2,2 g ανά μερίδα** για τα προϊόντα στιγμιαίου καφέ και **5,78 g ανά μερίδα** για το προϊόν του ελληνικού καφέ.



**Σχήμα 5.12: Δείγμα αναφοράς – τελικό προϊόν κλασικού ελληνικού**

### **5.3.5 Μελέτη διατηρησιμότητας των τελικών προϊόντων καφέ**

Μετά την παρασκευή των τριών προϊόντων, το επόμενο βήμα ήταν η μελέτη της διατηρησιμότητας αυτών. Δεδομένου ότι οι στιγμιαίοι καφέδες έχουν μεγάλους χρόνους ζωής, οι δοκιμές διατηρησιμότητας πραγματοποιήθηκαν υπό επιταχυνόμενες συνθήκες αποθήκευσης, έτσι ώστε η υποβάθμιση των προϊόντων να επέλθει σε μικρότερο χρονικό διάστημα (Manzocco *et al.*, 2010). Για το λόγο αυτό, ως παράγοντας επιτάχυνσης χρησιμοποιήθηκε η θερμοκρασία. Έτσι, αποφασίστηκε η αποθήκευση των προϊόντων σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασιακές συνθήκες (25, 45, 60 °C).

Τα προϊόντα μοιράστηκαν (σε ίσες ποσότητες) σε συσκευασίες από υλικό τριπλής στρώσης (PE, φύλλο αλουμινίου, PP) οι οποίες κλείστηκαν με λάστιχο έτσι ώστε να γίνει προσομοίωση με τις συνθήκες υπό τις οποίες διατηρεί τον καφέ ο καταναλωτής μετά το άνοιγμα. Τα συσκευασμένα προϊόντα καφέ τοποθετήθηκαν σε επωαστικούς κλίβανους σταθερής θερμοκρασίας 25 °C, 45 °C και 60 °C.

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα γινόταν λήψη δειγμάτων. Η κάθε σειρά δειγμάτων εξαγόταν από τον κλίβανο και σε αυτήν πραγματοποιούνταν μέτρηση του χρώματος, οργανοληπτική δοκιμή και ενόργανη ανάλυση.

Τα δείγματα των στιγμιαίων καφέδων προετοιμάζονταν ως εξής: η κατάλληλη ποσότητα μίγματος τοποθετούνταν απευθείας στο ποτηράκι, ενώ το νερό προστίθεντο αφού πρώτα προηγούταν θέρμανση αυτού. Ακολουθούσε ανάδευση με ένα μίξερ χειρός για την αποτελεσματική διάλυση του καφέ και τη δημιουργία αφρού. Τα δείγματα του κλασικού παρασκευάζονταν με την παραδοσιακή μέθοδο παρασκευής του ροφήματος (στο μπρίκι).

Κάθε προϊόν σε κάθε θερμοκρασία εξεταζόταν ξεχωριστά. Έτσι, τελικά είχαμε τρεις σειρές δειγμάτων στους 25 °C, τρεις σειρές δειγμάτων στους 45 °C και τρεις σειρές δειγμάτων στους 60 °C. Οι οργανοληπτικές δοκιμές ήταν δοκιμές αρεσκείας και δοκιμές αξιολόγησης με κλίμακες από το 1 ως το 9. Για κάθε δείγμα εξετάζονταν τα βασικά οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά, η συνολική αρέσκεια καθώς και το αν θεωρείται αποδεκτό. Το έντυπο που χρησιμοποιήθηκε για τις οργανοληπτικές δοκιμές φαίνεται παρακάτω στο **Σχήμα 5.13**.

### 5.3.6 Ενόργανη ανάλυση

Παράλληλα με τις οργανοληπτικές δοκιμές πραγματοποιούνταν και μετρήσεις των πτητικών ουσιών των στερεών δειγμάτων ελληνικού καφέ και στιγμιαίου ελληνικού καφέ με το σύστημα GC-MS. Για κάθε ανάλυση ζυγίζονταν 200 mg σκόνης ελληνικού καφέ σε ζυγό ακριβείας και εισάγονταν σε δοχείο errendorf. Στο δοχείο προστίθενται επίσης και 1 mL διαλύτη εξανίου με σιφώνιο πληρώσεως του 1 mL. Τα δοχεία μετά από ανάδευση μερικών δευτερολέπτων τοποθετούνταν σε συσκευή υπερήχων για 5 min και στη συνέχεια σε συσκευή φυγοκέντρισης για 4 min. Η διαδικασία ανάλυσης των πτητικών συστατικών πραγματοποιούνταν με βάση τις ρυθμίσεις που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 5.2.2.1. Η ανάλυση πραγματοποιούνταν στα δείγματα μετά την πάροδο συγκεκριμένων ημερών αποθήκευσης, όπως ακριβώς γινόταν και με τις οργανοληπτικές δοκιμές. Για κάθε δείγμα προς μελέτη προετοιμάζονταν δυο δοχεία errendorf και κάθε δοχείο αναλυόταν δυο φορές. Στη συνέχεια υπολογιζόταν ο μέσος όρος των αποκρίσεων καθώς και η τυπική απόκλιση.

## ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗ ΔΟΚΙΜΗ ΡΟΦΗΜΑΤΟΣ ΚΑΦΕ

### ΔΟΚΙΜΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ ΜΕ ΚΛΙΜΑΚΕΣ

Όνοματεπώνυμο:

Ημερομηνία:

Βαθμολογήστε τα δείγματα εξετάζοντας τα ως προς επιμέρους οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά σε κλίμακα από 1 έως 9 (χαρακτηριστικό, 1=κακό, 9=καλό).

Τέλος, σημειώστε εάν τα δείγματα αυτά είναι αποδεκτά (Ναι ή Όχι).

| Οργανοληπτικά Χαρακτηριστικά                    | ΔΕΙΓΜΑ Α | ΔΕΙΓΜΑ Β | Παρατηρήσεις |
|---|----------|----------|--------------|
| Χρώμα   |          |          |              |
| Εμφάνιση (Θολότητα, Ομοιογένεια, Συσσωματώματα) |          |          |              |
| Υφή (στο στόμα)                                 |          |          |              |
| Γεύση   |          |          |              |
| Αίσθηση καμμένου*                               |          |          |              |
| Off taste (ύπαρξη ή μη) *                       |          |          |              |
| Άρωμα (Οσμή/Γεύση)                              |          |          |              |
| Μετάγευση                                       |          |          |              |
| Παλαιότητα*                                     |          |          |              |
| Συνολική αρέσκεια                               |          |          |              |
| Αποδεκτότητα                                    |          |          |              |

\* Για τα συγκεκριμένα χαρακτηριστικά βαθμολογήστε ως εξής: 1= ανύπαρκτο, 9=έντονο.

Σχήμα 5.13: Έντυπο που χρησιμοποιήθηκε στις οργανοληπτικές δοκιμές



---

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6**

### **ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ**

Όπως αναφέρθηκε στην πειραματική διαδικασία, στο πρώτο μέρος της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν οργανοληπτικές δοκιμές στις βάσεις του στιγμιαίου ελληνικού καφέ στις οποίες σταδιακά προστίθενται και ποσότητα κατεργασμένου ελαίου. Σε όλα τα κατεργασμένα έλαια που χρησιμοποιήθηκαν πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με τη μέθοδο P&T - GC-MS.

Στο δεύτερο μέρος πραγματοποιήθηκαν οργανοληπτικές δοκιμές στα δείγματα ελληνικού και στιγμιαίου ελληνικού καφέ τα οποία είχαν αποθηκευτεί στους 25, 45 και 60 °C. Σε όλα τα δείγματα πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις με τη συσκευή GC-MS, καθώς και μέτρηση του χρώματος.

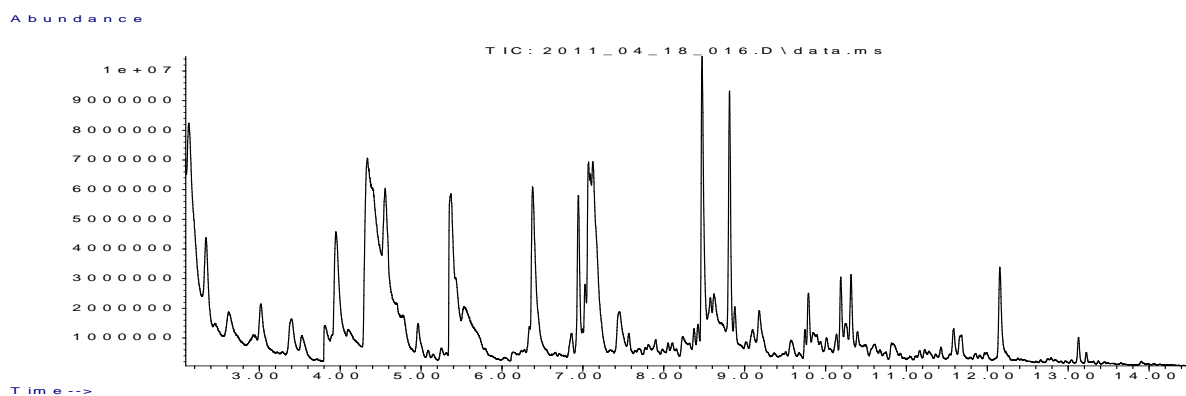
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όλων των οργανοληπτικών δοκιμών, των μετρήσεων, αλλά και της ενόργανης ανάλυσης. Υπολογίστηκε ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας του κάθε προϊόντος με βάση τόσο τις οργανοληπτικές δοκιμές όσο και τα αρωματικά χαρακτηριστικά. Υπολογίστηκε επίσης η εξάρτηση του ρυθμού από τη θερμοκρασία. Τέλος, έγινε συσχέτιση των αποτελεσμάτων των οργανοληπτικών δοκιμών με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ενόργανη ανάλυση.

## 6.1 Ενόργανη ανάλυση ελαίων

Τα έλαια που προέκυψαν από την εκχύλιση του ελληνικού καφέ αναλύθηκαν ως προς τα αρωματικά τους συστατικά με τη βοήθεια του συστήματος **purge&trap - GC-MS**. Τα τέσσερα είδη ελαίων ήταν τα εξής: το αρχικό ακατέργαστο έλαιο, το έλαιο που εκχυλίστηκε μόνο με αιθανόλη σε αναλογία ελαίου-αιθανόλης 1:1,5, και τα δυο έλαια που υποβλήθηκαν σε κατεργασία με μίγμα εξανίου-αιθανόλης (αναλογία 1:9 και 2:8) σε αναλογία ελαίου-μίγματος 1:2. Σκοπός των αναλύσεων ήταν η μελέτη του αρωματικού προφίλ του κάθε ελαίου και ο συσχετισμός αυτών με τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών δοκιμών προκειμένου να προσδιοριστεί η βέλτιστη κατεργασία η οποία αποδίδει την πιο αποδεκτή αναλογία σε πτητικές ουσίες.

### 6.1.1 Ακατέργαστο έλαιο

Το ακατέργαστο έλαιο προέκυψε μέσω της διαδικασίας που περιγράφηκε στην παράγραφο 5.3.1. Το συγκεκριμένο έλαιο παρουσίασε μεγαλύτερες αποκρίσεις συγκριτικά με τα κατεργασμένα έλαια, κάτι που οφείλεται στην ίδια τη φύση του, καθώς μέσα σε αυτό είχαν συνεκχυλισθεί και τα ανεπιθύμητα αρωματικά συστατικά που περιέχονταν στο κατακάθι του ελληνικού καφέ, τα οποία συντελούνται κυρίως από τις πυραζίνες. Από την ανάλυση του ακατέργαστου ελαίου προέκυψε χρωματογράφημα (Σχήμα 6.1) με τις αντίστοιχες αποκρίσεις που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1:



Σχήμα 6.1: Ενδεικτικό χρωματογράφημα του ακατέργαστου ελαίου

Πίνακας 6.1: Αποκρίσεις (εμβαδόν επιφάνειας) των αρωματικών ουσιών για το ακατέργαστο έλαιο

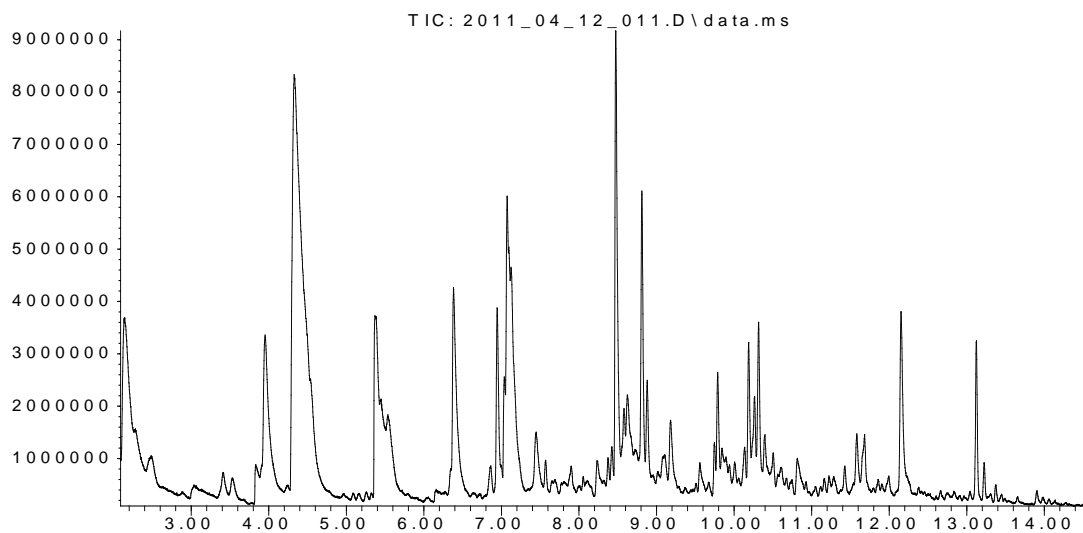
| ΟΥΣΙΑ    | μέθυλο πυραζίνη | διμέθυλο πυραζίνη | φουρφουράλη | φουρφουριλική αλκοόλη | μέθυλο φουρφουράλη |
|----------|-----------------|-------------------|-------------|-----------------------|--------------------|
| ΑΠΟΚΡΙΣΗ | 3,165E+06       | 1,605E+07         | 6,323E+06   | 1,611E+07             | 6,641E+06          |

Οι κύριες κατηγορίες των αρωματικών του ελληνικού καφέ είναι οι πυραζίνες και τα φουρανικά παράγωγα. Και οι δυο κατηγορίες βρίσκονται σε υψηλές ποσότητες στο ακατέργαστο έλαιο, συντελώντας έτσι στην αύξηση της αίσθησης καβουρδισμένου (λόγω των πυραζινών) και πικάντικου (λόγω των φουρανικών παραγώγων). Τα δυο έντονα αυτά χαρακτηριστικά χρήζουν μείωσης, κάτι που επιτυγχάνεται με την κατεργασία του ελαίου.

### 6.1.2 Έλαιο κατεργασμένο με αιθανόλη (αναλογία 1:1,5)

Το συγκεκριμένο έλαιο προέκυψε από κατεργασία του ελαίου της ψυχρής εκχύλισης εξολοκλήρου με αιθανόλη, σε αναλογία ελαίου:αιθανόλης 1:1,5. Η συγκεκριμένη κατεργασία είχε ως αποτέλεσμα οι πυραζίνες και τα φουρανικά παράγωγα να μειωθούν κατά μέσο όρο σε ποσοστό 45% και 35% αντίστοιχα (**Πίνακας 6.2**).

Abundance



Time--&gt;

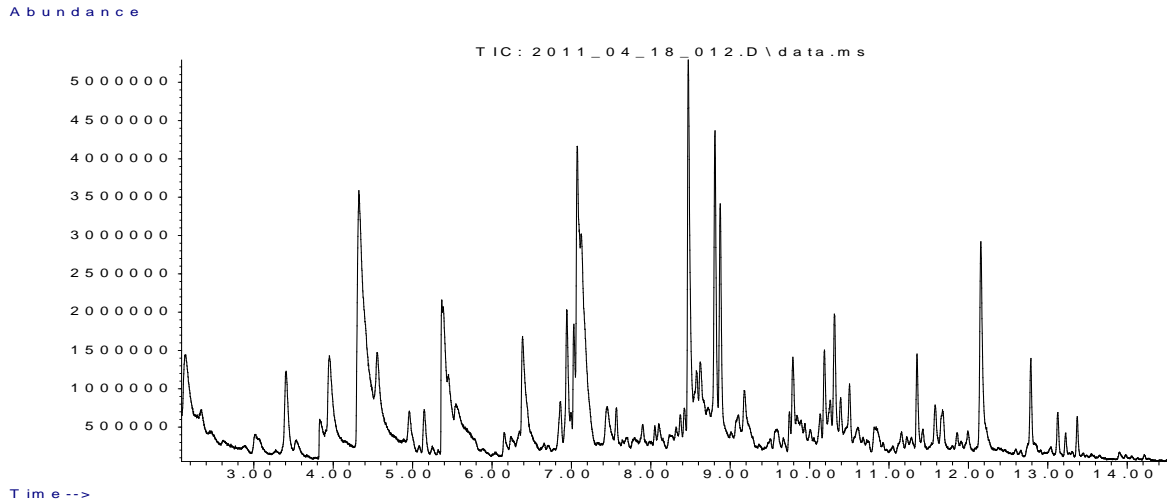
Σχήμα 6.2: Ενδεικτικό χρωματογράφημα του ελαίου κατεργασμένου με αιθανόλη

Πίνακας 6.2: Αποκρίσεις (εμβαδόν επιφάνειας) των αρωματικών ουσιών για την πρώτη κατεργασία ελαίου και ποσοστό αποκρίσεων ως προς το ακατέργαστο έλαιο

| ΟΥΣΙΑ            | μέθυλο πυραζίνη |           | διμέθυλο πυραζίνη |           | Φουρφουράλη |           | φουρφουριλική αλκοόλη |           | μέθυλο φουρφουράλη |           |
|------------------|-----------------|-----------|-------------------|-----------|-------------|-----------|-----------------------|-----------|--------------------|-----------|
|                  | απόκριση        | ποσοστ ό% | απόκριση          | ποσοστ ό% | απόκριση    | ποσοστό % | απόκριση              | ποσοστό % | απόκριση           | ποσοστ ό% |
| έλαιο + αιθανόλη | 1,393E+06       | 44,00     | 9,111E+06         | 56,76     | 3,590E+06   | 56,78     | 1,251E+07             | 77,68     | 3,854E+06          | 58,03     |

### 6.1.3 Έλαιο κατεργασμένο με μίγμα εξανίου-αιθανόλης (αναλογία 1:9)

Το συγκεκριμένο έλαιο προέκυψε από κατεργασία του ελαίου της ψυχρής εκχύλισης με μίγμα εξανίου-αιθανόλης (1:9), σε αναλογία ελαίου:μίγματος 1:2. Η συγκεκριμένη κατεργασία είχε ως αποτέλεσμα οι πυραζίνες και τα φουρανικά παράγωγα να μειωθούν κατά μέσο όρο σε ποσοστό 70% και 75% αντίστοιχα (**Πίνακας 6.3**).



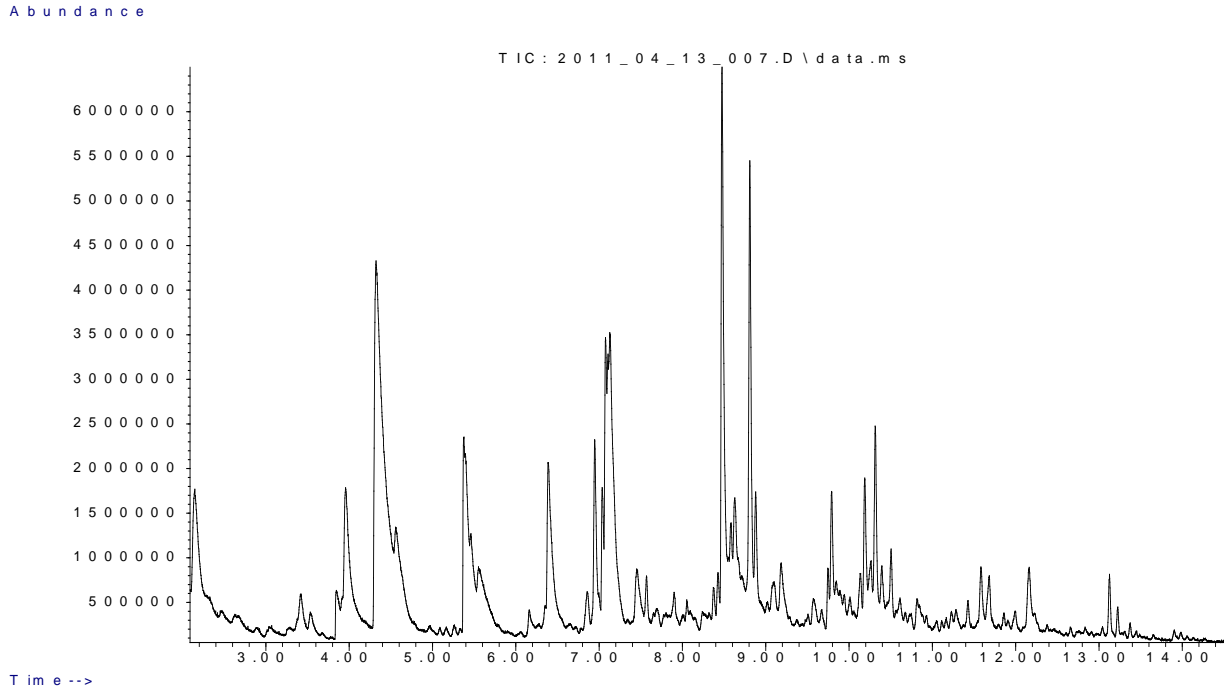
Σχήμα 6.3: Ενδεικτικό χρωματογράφημα του ελαίου κατεργασμένου με μίγμα εξανίου-αιθανόλης (1:9)

Πίνακας 6.3: Αποκρίσεις (εμβαδόν επιφάνειας) των αρωματικών ουσιών για τη δεύτερη κατεργασία ελαίου και ποσοστό αποκρίσεων ως προς το ακατέργαστο έλαιο

| ΟΥΣΙΑ                                 | μέθυλο πυραζίνη |           | διμέθυλο πυραζίνη |           | φουρφουράλη |           | φουρφουριλική αλκοόλη |           | μέθυλο φουρφουράλη |           |
|---------------------------------------|-----------------|-----------|-------------------|-----------|-------------|-----------|-----------------------|-----------|--------------------|-----------|
|                                       | απόκριση        | ποσοστό % | απόκριση          | ποσοστό % | απόκριση    | ποσοστό % | απόκριση              | ποσοστό % | απόκριση           | ποσοστό % |
| έλαιο + μίγμα εξανίου αιθανόλης (1:9) | 7,176E+05       | 22,67     | 4,570E+06         | 28,47     | 1,641E+06   | 25,95     | 4,059E+06             | 25,20     | 1,659E+06          | 24,98     |

### 6.1.4 Έλαιο κατεργασμένο με μίγμα εξανίου-αιθανόλης (αναλογία 2:8)

Το συγκεκριμένο έλαιο προέκυψε από κατεργασία του ελαίου της ψυχρής εκχύλισης με μίγμα εξανίου-αιθανόλης (2:8), σε αναλογία ελαίου:μίγματος 1:2. Η συγκεκριμένη κατεργασία είχε ως αποτέλεσμα οι πυραζίνες και τα φουρανικά παράγωγα να μειωθούν κατά μέσο όρο σε ποσοστό 54% και 52% αντίστοιχα (**Πίνακας 6.4**).



Σχήμα 6.4: Ενδεικτικό χρωματογράφημα του ελαίου κατεργασμένου με μίγμα εξανίου-αιθανόλης (2:8)

Πίνακας 6.4: Αποκρίσεις (εμβαδόν επιφάνειας) των αρωματικών ουσιών για την τρίτη κατεργασία ελαίου και ποσοστό αποκρίσεων ως προς το ακατέργαστο έλαιο

| ΟΥΣΙΑ                                 | μέθυλο πυραζίνη |           | διμέθυλο πυραζίνη |           | φουρφουράλη |           | φουρφουριλική αλκοόλη |           | μέθυλο φουρφουράλη |           |
|---------------------------------------|-----------------|-----------|-------------------|-----------|-------------|-----------|-----------------------|-----------|--------------------|-----------|
|                                       | απόκριση        | ποσοστό % | απόκριση          | ποσοστό % | απόκριση    | ποσοστό % | απόκριση              | ποσοστό % | απόκριση           | ποσοστό % |
| έλαιο + μίγμα εξανίου αιθανόλης (2:8) | 1,352E+06       | 42,73     | 6,793E+06         | 42,32     | 2,805E+06   | 44,36     | 8,370E+06             | 51,97     | 3,005E+06          | 45,24     |

Το έλαιο που προτιμήθηκε από τους δοκιμαστές κατά τη διεξαγωγή των οργανοληπτικών δοκιμών ήταν εκείνο που είχε υποστεί κατεργασία με μίγμα εξανίου-αιθανόλης σε αναλογία 2:8 (τρίτη κατεργασία). Συγκενρωτικά, τα ποσοστά των αποκρίσεων των πτητικών ουσιών των κατεργασμένων ελαίων ως προς το αρχικό ακατέργαστο έλαιο παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5 που ακολουθεί:

**Πίνακας 6.5: Ποσοστά αποκρίσεων των τριων κατεργασμένων ελαίων ως προς το ακατέργαστο έλαιο**

| ΟΥΣΙΑ                                 | μέθυλο πυραζίνη | διμέθυλο πυραζίνη | φουρφουράλη | φουρφουρυλική αλκοόλη | μέθυλο φουρφουράλη |
|---------------------------------------|-----------------|-------------------|-------------|-----------------------|--------------------|
|                                       | ποσοστό %       | ποσοστό %         | ποσοστό %   | ποσοστό %             | ποσοστό %          |
| ακατέργαστο έλαιο                     | 100             | 100               | 100         | 100                   | 100                |
| έλαιο + αιθανόλη                      | 44,00           | 56,76             | 56,78       | 77,68                 | 58,03              |
| έλαιο + μίγμα εξανίου αιθανόλης (1:9) | 22,67           | 28,47             | 25,95       | 25,20                 | 24,98              |
| έλαιο + μίγμα εξανίου αιθανόλης (2:8) | 42,73           | 42,32             | 44,36       | 51,97                 | 45,24              |

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα των αναλύσεων προέκυψε το συμπέρασμα ότι η κατεργασία του αρχικού ελαίου μόνο με αιθανόλη δεν μειώνει την αναλογία των κύριων πτητικών ουσιών σε ικανοποιητικό βαθμό. Από την άλλη, η κατεργασία με μίγμα εξανίου-αιθανόλης σε αναλογία 1:9 μειώνει τις ουσίες αυτές σε πολύ μεγάλο βαθμό, επίσης μη ικανοποιητικό. Η βέλτιστη κατεργασία προέκυψε ότι είναι η κατεργασία με μίγμα εξανίου-αιθανόλης σε αναλογία 2:8, η οποία επιτυγχάνει μείωση της έντασης των αρωματικών ουσιών του αρχικού ελαίου περίπου στο μισό.

## 6.2 Αποτελέσματα αρχικών οργανοληπτικών δοκιμών

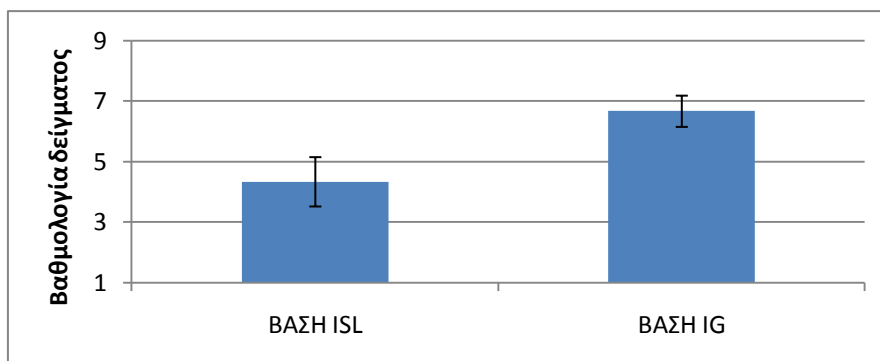
Παράλληλα με τις ενόργανες αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν και οργανοληπτικές δοκιμές στον ελληνικό καφέ και στις βάσεις στιγμιαίου καφέ στις οποίες πραγματοποιήθηκε προσθήκη ελαίου κατεργασμένου με διαφορετικές κατεργασίες και σε διαφορετικές αναλογίες, προκειμένου να εξακριβωθεί η βέλτιστη κατεργασία και η βέλτιστη αναλογία που βελτιώνει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά της κάθε βάσης. Οι αναλογίες των συστατικών ανά μερίδα είχαν ως εξής (**Αγγελικάκη, 2010**):

Βάση στιγμιαίου καφέ: 1,64 g

Κλασικός ελληνικός καφές: 5,25 g

### 6.2.1 Πρώτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών

Αρχικά πραγματοποιήθηκε μια πρώτη προσέγγιση των δυο διαφορετικών υδατοδιαλυτών βάσεων, της IG η οποία είναι αφυδατωμένη βάση στιγμιαίου ελληνικού καφέ και της ISL η οποία είναι αφυδατωμένη βάση καφέ βιομηχανικής παραγωγής. Παρατηρήθηκαν μεγάλες διαφορές μεταξύ αυτών με τη βάση IG να συγκεντρώνει συγκριτικά μεγαλύτερη βαθμολογία ως προς τη συνολική αρέσκεια (**μέσος όρος βαθμολογίας 6,67**) έναντι της βάσης ISL (**μέσος όρος βαθμολογίας 4,33**). Οι δοκιμαστές συμφώνησαν μεταξύ τους ότι η βάση ISL παρουσίαζε έντονο άρωμα καμμένου και καραμέλας, ενώ γενικά δεν προσέγγιζε το άρωμα του ελληνικού καφέ.

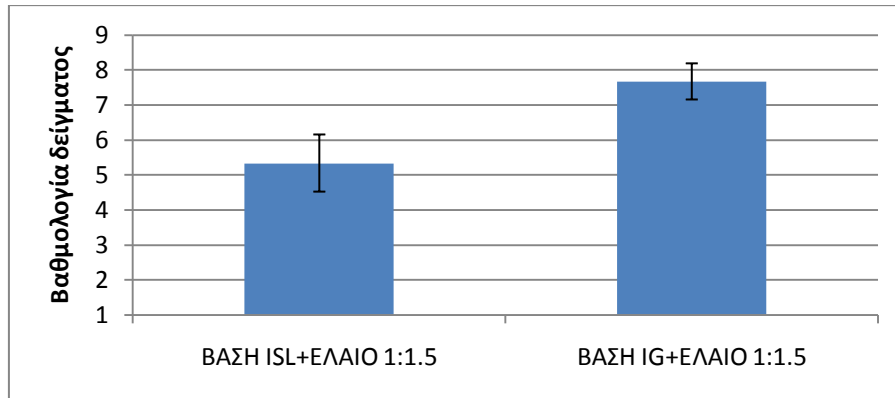


Σχήμα 6.5: Αποτελέσματα πρώτης σειράς οργανοληπτικών δοκιμών (βαθμολογία συνολικής αρέσκειας με βάση κλίμακα 9 σημείων)

### 6.2.2 Δεύτερη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών

Η πρώτη προσπάθεια βελτίωσης των δυο βάσεων πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη ελαίου του ελληνικού καφέ το οποίο είχε υποστεί κατεργασία με EtOH σε αναλογία 1:1,5 (αναλογία του ελαίου στο μίγμα 28,9%). Και οι δυο βάσεις

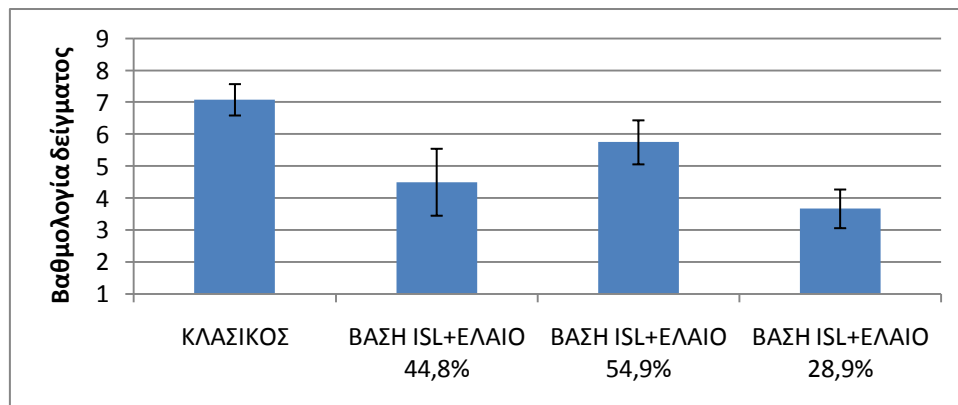
παρουσίασαν σημαντική βελτίωση ως προς όλα τους τα χαρακτηριστικά, αλλά και πάλι η βάση ISL είχε τη χαμηλότερη βαθμολογία ως προς τη συνολική αρέσκεια (**μέσος όρος βαθμολογίας 5,33 έναντι βαθμολογίας 7,67**).



Σχήμα 6.6: Αποτελέσματα δεύτερης σειράς οργανοληπτικών δοκιμών (βαθμολογία συνολικής αρέσκειας με βάση κλίμακα 9 σημείων)

### 6.2.3 Τρίτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών

Στη συνέχεια μελετήθηκε η πιθανότητα αύξησης της αναλογίας του ελαίου για τη βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών και της βαθμολογίας ως προς τη συνολική αρέσκεια του ροφήματος. Έτσι, πραγματοποιήθηκε οργανοληπτικός έλεγχος μεταξύ κλασικού ελληνικού καφέ και της βάσης ISL στην οποία είχε προστεθεί το κατεργασμένο με ΕtOH έλαιο σε αναλογίες 28,9%, 44,8% και 54,9%. Το δείγμα του κλασικού ελληνικού καφέ δεν χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ανέδειξαν ως πιο αρεστό τον κλασικό καφέ (**μέσος όρος βαθμολογίας 7,08**) και στη συνέχεια ακολούθησαν το δείγμα της βάσης με αναλογία σε έλαιο 54,9% (**μέσος όρος βαθμολογίας 5,75**), το δείγμα με αναλογία σε έλαιο 44,8% (**μέσος όρος βαθμολογίας 4,5**) και τέλος το δείγμα με αναλογία σε έλαιο 28,9% (**μέσος όρος βαθμολογίας 3,67**).

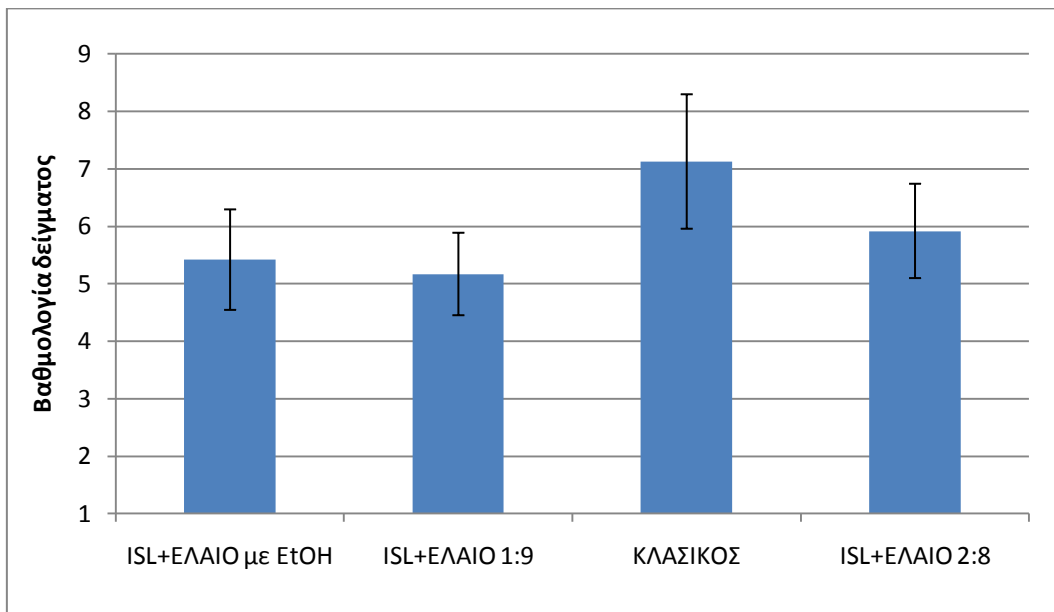


Σχήμα 6.7: Αποτελέσματα τρίτης σειράς οργανοληπτικών δοκιμών (βαθμολογία συνολικής αρέσκειας με βάση κλίμακα 9 σημείων)



#### 6.2.4 Τέταρτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών

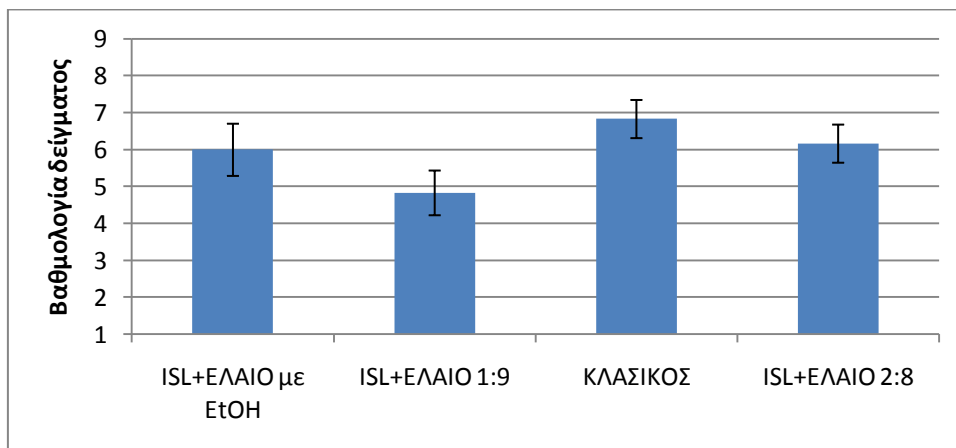
Η επόμενη φάση της πειραματικής διαδικασίας περιελάμβανε την εφαρμογή των κατεργασμένων ελαίων του ελληνικού καφέ στην υδατοδιαλυτή βάση. Το κάθε έλαιο προστέθηκε στη βάση του στιγμιαίου καφέ ISL σε αναλογία 54,9% (η αναλογία που είχε συγκεντρώσει τη μεγαλύτερη βαθμολογία στον προηγούμενο οργανοληπτικό έλεγχο-παράγραφος 6.2.3). Στη βάση, εκτός από το έλαιο, αλλά και στον κλασικό ελληνικό έγινε και προσθήκη αφριστικού, το οποίο βρίσκει χρήση στην παραγωγή στιγμιαίων ροφημάτων, καθώς παράγει ένα στρώμα αφρού στην κορυφή του ροφήματος και προσδίδει σε αυτό μια ήπια κρεμώδη γεύση. Έτσι η αναλογία του ελαίου στο προκύπτον μίγμα μεταβλήθηκε σε ποσοστό 52,55%. Τα αποτελέσματα έδειξαν ως πιο αρεστό το δείγμα του κλασικού ελληνικού καφέ (**μέσος όρος βαθμολογίας 7,13**) και ακολούθησαν το δείγμα στο οποίο είχε προστεθεί μίγμα κατεργασμένου ελαίου σε αναλογία 2:8 (**μέσος όρος βαθμολογίας 5,92**), το δείγμα στο οποίο είχε προστεθεί έλαιο κατεργασμένο με EtOH (**μέσος όρος βαθμολογίας 5,42**) και τέλος το δείγμα στο οποίο είχε προστεθεί μίγμα κατεργασμένου ελαίου σε αναλογία 1:9 (**μέσος όρος βαθμολογίας 5,17**).



Σχήμα 6.8: Αποτελέσματα τέταρτης σειράς οργανοληπτικών δοκιμών (βαθμολογία συνολικής αρέσκειας με βάση κλίμακα 9 σημείων)

### 6.2.5 Πέμπτη σειρά οργανοληπτικών δοκιμών

Δεδομένου ότι η αναλογία ελαίου 52,55% στο τελικό μίγμα ελαίου-βάσης-αφριστικού ξεπερνούσε την αναλογία της σκόνης του στιγμιαίου καφέ ISL προκαλώντας στο μίγμα να έχει ημίρρευτη μορφή, υπολογίστηκε πειραματικά η μέγιστη ποσότητα ελαίου που μπορεί να προστεθεί στη σκόνη έτσι ώστε τελικά το μίγμα να διατηρείται σε στερεή μορφή. Η ποσότητα αυτή υπολογίστηκε στα **0,4 g/μερίδα (αναλογία ελαίου στο μίγμα 18,15%)**. Έτσι, πραγματοποιήθηκε οργανοληπτικός έλεγχος με προσθήκη της συγκεκριμένης αναλογίας ελαίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ως πιο αρεστό το δείγμα του κλασικού ελληνικού (**μέσος όρος βαθμολογίας 6,83**) και ακολούθησαν το δείγμα στο οποίο είχε προστεθεί κατεργασμένο έλαιο με μίγμα σε αναλογία 2:8 (**μέσος όρος βαθμολογίας 6,17**), το δείγμα στο οποίο είχε προστεθεί έλαιο κατεργασμένο με EtOH (**μέσος όρος βαθμολογίας 6,0**) και τέλος το δείγμα στο οποίο είχε προστεθεί κατεργασμένο έλαιο με μίγμα σε αναλογία 1:9 (**μέσος όρος βαθμολογίας 4,83**).



Σχήμα 6.9: Αποτελέσματα πέμπτης σειράς οργανοληπτικών δοκιμών (βαθμολογία με βάση κλίμακα 9 σημείων)

Το συμπέρασμα που προκύπτει από τα παραπάνω, είναι ότι το έλαιο του ελληνικού καφέ βελτιώνει σε μεγάλο βαθμό τις βάσεις υδατοδιαλυτού καφέ, καθώς το ίδιο το έλαιο συντελείται από πτητικές ενώσεις οι οποίες συνεισφέρουν στο έντονο άρωμα του ελληνικού καφέ. Η κατεργασία του ελαίου βελτίωσε ακόμα περισσότερο τις βάσεις ως προς τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά. Οι δοκιμαστές αποφάνθηκαν ότι η βέλτιστη κατεργασία του αρχικού ελαίου είναι η κατεργασία με μίγμα εξανίου-αιθανόλης σε αναλογία 2:8. Με βάση αυτή τη διαπίστωση παρασκευάστηκαν και τα τελικά προϊόντα. Το συγκεκριμένο έλαιο προστέθηκε και στις δυο βάσεις στιγμιαίου καφέ μαζί με το αφριστικό (αναλογίες πρώτων υλών: 18,15%, 74,44%, 7,41% αντίστοιχα). Ακολούθησε η μελέτη της διατηρησιμότητας των προϊόντων που παρασκευάστηκαν, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται στις επόμενες παραγράφους.

### 6.3 Αποτελέσματα τελικών οργανοληπτικών δοκιμών (δοκιμές διατηρησιμότητας)

Αμέσως μετά την επιλογή του κατάλληλου ελαίου παρασκευάστηκαν τα τελικά προϊόντα, τα οποία συσκευάστηκαν και αποθηκεύτηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα για κάθε προϊόν και ακολουθούσε οργανοληπτικός έλεγχος ως προς τα χαρακτηριστικά τους. Οι χρόνοι δειγματοληψιών καθορίστηκαν με βάση προηγούμενες μελέτες (Ορφανού, 2008). Τελικά, είχαμε τις εξής δειγματοληψίες για κάθε προϊόν (**Πίνακας 6.6**):

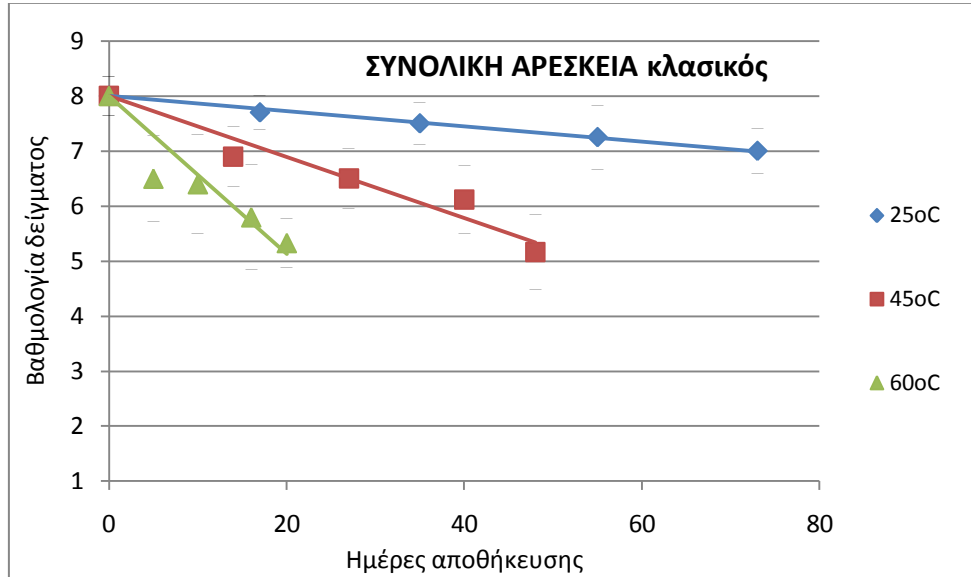
**Πίνακας 6.6: Ημέρες δειγματοληψιών για κάθε προϊόν**

| Θερμοκρασία αποθήκευσης | Προϊόν κλασικού |      |      | Προϊόν στιγμιαίου ISL |      |      | Προϊόν στιγμιαίου IG |      |      |
|-------------------------|-----------------|------|------|-----------------------|------|------|----------------------|------|------|
|                         | 25°C            | 45°C | 60°C | 25°C                  | 45°C | 60°C | 25°C                 | 45°C | 60°C |
| Ημέρες δειγματοληψίας   | 17              | 14   | 5    | 17                    | 14   | 5    | 35                   | 27   | 10   |
|                         | 35              | 27   | 10   | 35                    | 27   | 10   | 55                   | 48   | 16   |
|                         | 55              | 40   | 14   | 73                    | 40   | 14   |                      |      | 20   |
|                         | 73              | 48   | 16   |                       | 48   | 16   |                      |      |      |
|                         |                 |      | 20   |                       |      | 20   |                      |      |      |

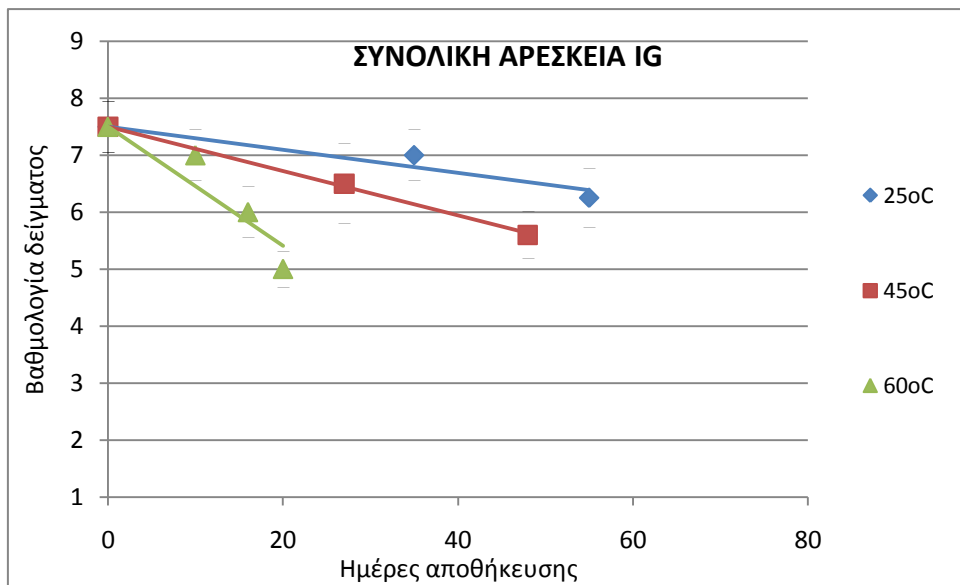
Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα ως προς τη μελέτη της κινητικής υποβάθμισης της ποιότητας των προϊόντων ήταν εκτός της συνολικής αρέσκειας η παλαιότητα (μπαγιάτεμα), η γεύση και το άρωμα. Τα υπόλοιπα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στα παραρτήματα Π.2.6-2.14

### 6.3.1 Αποτελέσματα οργανοληπτικών δοκιμών ως προς τη συνολική αρέσκεια

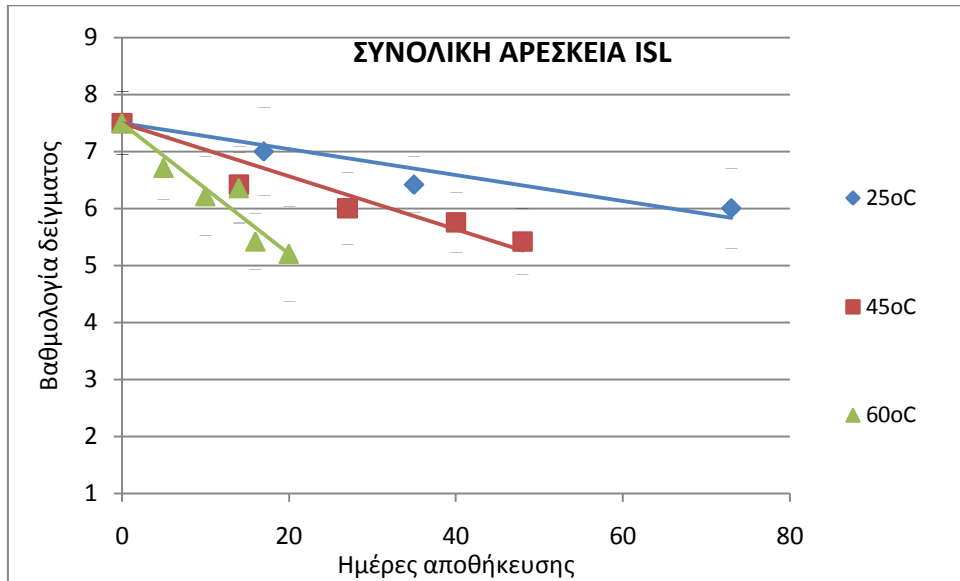
Τα διαγράμματα που παρουσιάζονται παρακάτω δείχνουν την εξέλιξη της βαθμολογίας των δοκιμαστών για κάθε δείγμα ξεχωριστά ως προς τη συνολική αρέσκεια, για κάθε θερμοκρασία αποθήκευσης



Σχήμα 6.10: Εξέλιξη της βαθμολογίας του δείγματος κλασικού ελληνικού (συνολική αρέσκεια) ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες) στις τρεις θερμοκρασίες



Σχήμα 6.11: Εξέλιξη της βαθμολογίας του δείγματος στιγμιαίου ελληνικού (συνολική αρέσκεια) ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες) στις τρεις θερμοκρασίες



Σχήμα 6.12: Εξέλιξη της βαθμολογίας του δείγματος στιγμιαίου ελληνικού (συνολική αρέσκεια) ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες) στις τρεις θερμοκρασίες

Χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών δοκιμών για τη συνολική αρέσκεια, υπολογίζεται ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας των τριών προϊόντων ελληνικού καφέ, με βάση την ακόλουθη γραμμική εξίσωση:

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

Όπου  $t$  ο χρόνος αποθήκευσης (ημέρες),  $k_{sens}$  ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας,  $B_0$  η βαθμολογία του δείγματος τη χρονική μηδέν (έναρξη της αποθήκευσης:  $B_{κλασ}=8$ ,  $B_{IG}=7,5$ ,  $B_{ISL}=7,5$ ) και  $B$  η βαθμολογία του δείγματος όπως αυτή προέκυψε κατά την πραγματοποίηση των οργανοληπτικών δοκιμών.

Οι τιμές των ρυθμών υποβάθμισης ποιότητας  $k_{sens}$ , όπως αυτές προέκυψαν από τα παραπάνω διαγράμματα, δίνονται στον παρακάτω Πίνακα (Πίνακας 6.7):

Πίνακας 6.7: Ρυθμοί υποβάθμισης ποιότητας για τα τρία προϊόντα στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (25, 45, 60°C)

| T (°C) | Κλασικός            |       | IG                  |       | ISL                 |       |
|--------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
|        | $k_{sens} (d^{-1})$ | $R^2$ | $k_{sens} (d^{-1})$ | $R^2$ | $k_{sens} (d^{-1})$ | $R^2$ |
| 25     | 0,0139              | 0,99  | 0,0203              | 0,92  | 0,0228              | 0,91  |
| 45     | 0,0553              | 0,94  | 0,039               | 0,99  | 0,0467              | 0,89  |
| 60     | 0,1434              | 0,83  | 0,1045              | 0,87  | 0,1148              | 0,91  |

Από τις δοκιμές αποδεκτότητας προκύπτει ότι το κάθε προϊόν ελληνικού καφέ απορρίπτεται από τους δοκιμαστές όταν λάβει βαθμολογία 5. Έτσι, αν θεωρήσουμε ότι το όριο λήξης της διατηρησιμότητας του εκάστοτε προϊόντος είναι η βαθμολογία 5 ( $B_f=5$ ), τότε σύμφωνα με την εξίσωση 6.1 και λαμβάνοντας υπόψιν τους ρυθμούς υποβάθμισης  $k_{sens}$  (Πίνακας 6.7) για κάθε θερμοκρασία, υπολογίζεται ο χρόνος ζωής του κάθε προϊόντος (Πίνακας 6.8):

**Πίνακας 6.8: Χρόνος ζωής του κάθε προϊόντος (ημέρες) για τις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης**

| T (°C) | Κλασικός | IG  | ISL |
|--------|----------|-----|-----|
| 25     | 215      | 123 | 109 |
| 45     | 54       | 64  | 53  |
| 60     | 20       | 23  | 21  |

Τα προϊόντα του στιγμιαίου καφέ παρουσιάζουν πολύ κοντινούς χρόνους ζωής μεταξύ τους σε όλες τις θερμοκρασίες. Σε σύγκριση με το προϊόν του κλασικού, για τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C), τα προϊόντα στιγμιαίου καφέ έχουν το μισό χρόνο ζωής. Η παρατήρηση αυτή δικαιολογείται απόλυτα, καθώς τα προϊόντα των στιγμιαίων έχουν προκύψει από τροποποίηση των αρχικών ξηρών υδατοδιαλυτών βάσεων, στις οποίες προστέθηκε το κατεργασμένο έλαιο. Το έλαιο έχει ροφηθεί στον κόκκο της σκόνης του καφέ. Καθώς όμως τα δυο υλικά (υδατοδιαλυτή βάση και έλαιο) έχουν διαφορετική πολικότητα, ενδεχομένως το κάθε μικροσωματίδιο καφέ να καλύπτεται εξωτερικά από μία λεπτή στοιβάδα ελαίου. Συνεπώς, σε αντίθεση με τον κλασικό ελληνικό καφέ, στον οποίο το έλαιο και τα συστατικά του αρώματος είναι ομοιόμορφα κατανομημένα σε όλη τη μάζα του κόκκου λόγω τρόπου παραγωγής, στα τροποποιημένα προϊόντα στιγμιαίου καφέ αναμένεται επιφανειακή και μόνο διασπορά των αρωματικών. Άρα, ο υψηλότερος χρόνος ζωής του κλασικού ελληνικού καφέ, υπό την οπτική της έντασης του αρώματος, θεωρείται λογικός καθώς οι απώλειες των αρωματικών ουσιών που είναι εγκλωβισμένες στη μικροδομή του κόκκου καθίστανται δυσκολότερες σε σύγκριση με τις απώλειες των επιφανειακά διεσπαρμένων πηκτικών ουσιών στους υδατοδιαλυτούς κόκκους των στιγμιαίων προϊόντων καφέ.

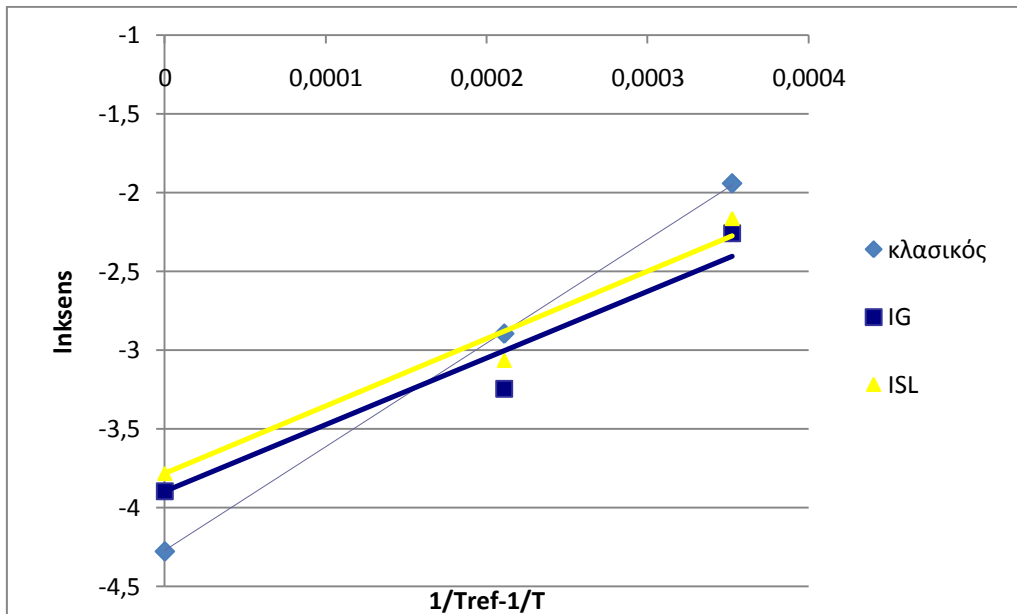
Πέρα από τη μείωση της έντασης του αρώματος, η συνολική αρέσκεια και συνεπακόλουθα ο χρόνος ζωής του καφέ επηρεάζονται έντονα και από πιθανές αντιδράσεις οξειδωσης. Και σε αυτή την περίπτωση, οι αντιδράσεις αυτοοξειδωσης των τριγλυκεριδίων καθίστανται ευκολότερες σε επιφανειακά κατανομημένα έλαια στους κόκκους, λόγω εντονότερης επαφής με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο.

### Εξάρτηση από τη θερμοκρασία

Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στο ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας, όπως προέκυψε από τις οργανοληπτικές δοκιμές, περιγράφεται ικανοποιητικά από την εξίσωση Arrhenius:

$$\ln k_{sens} = \ln k_{sens[ref]} + \frac{Ea}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{εξίσωση 6.2})$$

Όπου  $k_{sens}$  είναι ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας, όπως αυτός προέκυψε από τις οργανοληπτικές δοκιμές,  $k_{sens[ref]}$  ο αντίστοιχος ρυθμός υποβάθμισης στη θερμοκρασία αναφοράς  $T_{ref}$ ,  $Ea$  η ενέργεια ενεργοποίησης,  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8,314 J/mol\*K) και  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία αποθήκευσης του καφέ (K). Ως θερμοκρασία αναφοράς  $T_{ref}$  επιλέχθηκαν οι 25 °C. Στο Σχήμα 6.13 παρουσιάζονται τα διαγράμματα Arrhenius για κάθε προϊόν:



Σχήμα 6.13: Διάγραμμα Arrhenius για τη συνολική αρέσκεια

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτουν οι ενέργειες ενεργοποίησης για κάθε προϊόν (Πίνακας 6.9):

Πίνακας 6.9: Ενέργειες ενεργοποίησης για τα τρία προϊόντα

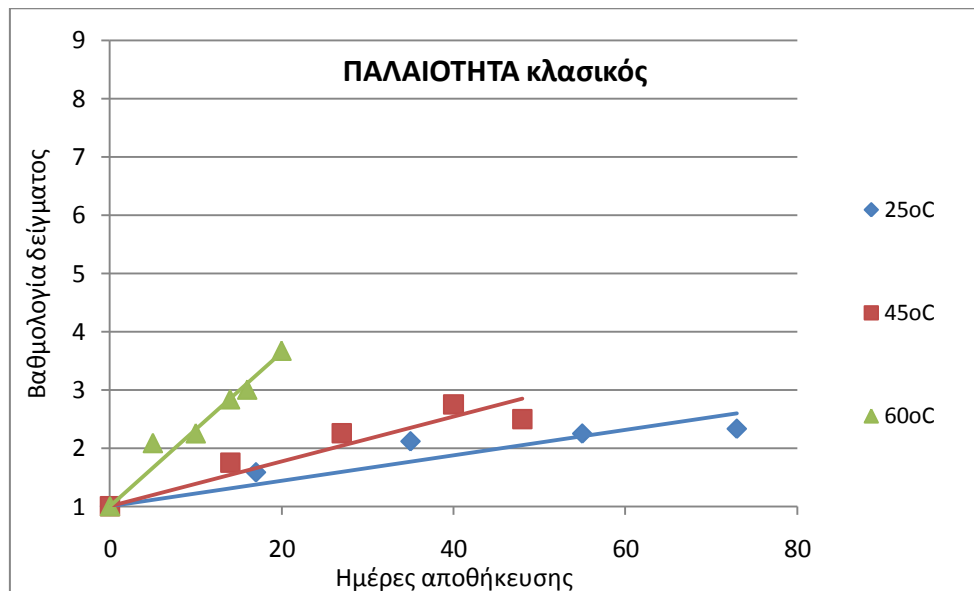
| προϊόν   | Ea (kJ/mol) | R <sup>2</sup> |
|----------|-------------|----------------|
| Κλασικός | 54,7        | 0,99           |
| IG       | 35,2        | 0,94           |
| ISL      | 35,5        | 0,96           |

Οι τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης για τα προϊόντα στιγμιαίου ελληνικού καφέ (IG και ISL) δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Το ίδιο δεν ισχύει για την αντίστοιχη τιμή του κλασικού ελληνικού, κάτι που δικαιολογείται από την ίδια τη φύση και τη δομή των προϊόντων.

### 6.3.2 Αποτελέσματα οργανοληπτικών δοκιμών διατηρησιμότητας (επιμέρους χαρακτηριστικά)

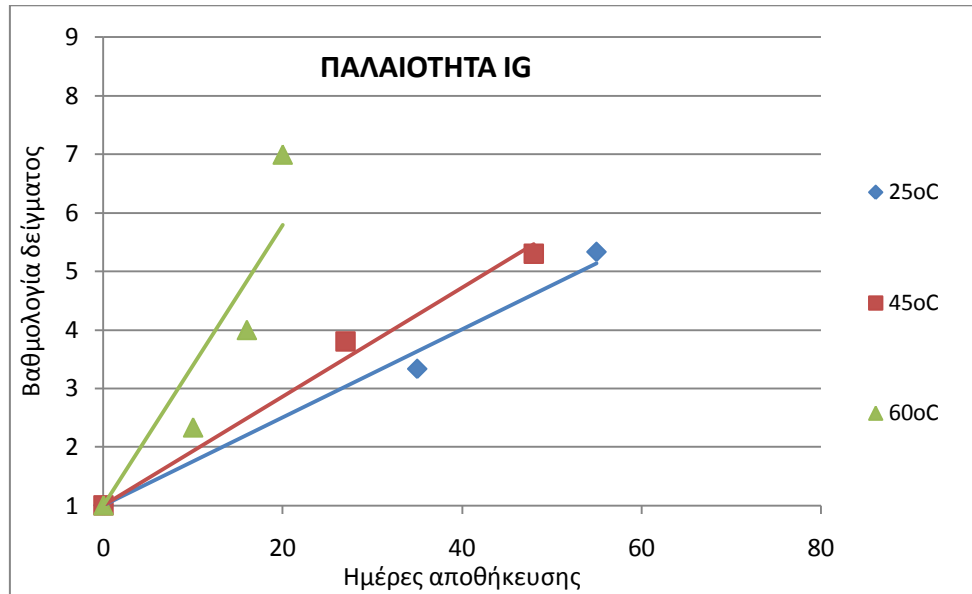
#### 6.3.2.1 Παλαιότητα (αίσθηση μπαγιατέματος)

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα της βαθμολογίας του κάθε δείγματος ως προς το χρόνο αποθήκευσης για το επιμέρους χαρακτηριστικό «παλαιότητα» για τις τρεις θερμοκρασίες 25°C, 45°C και 60°C.

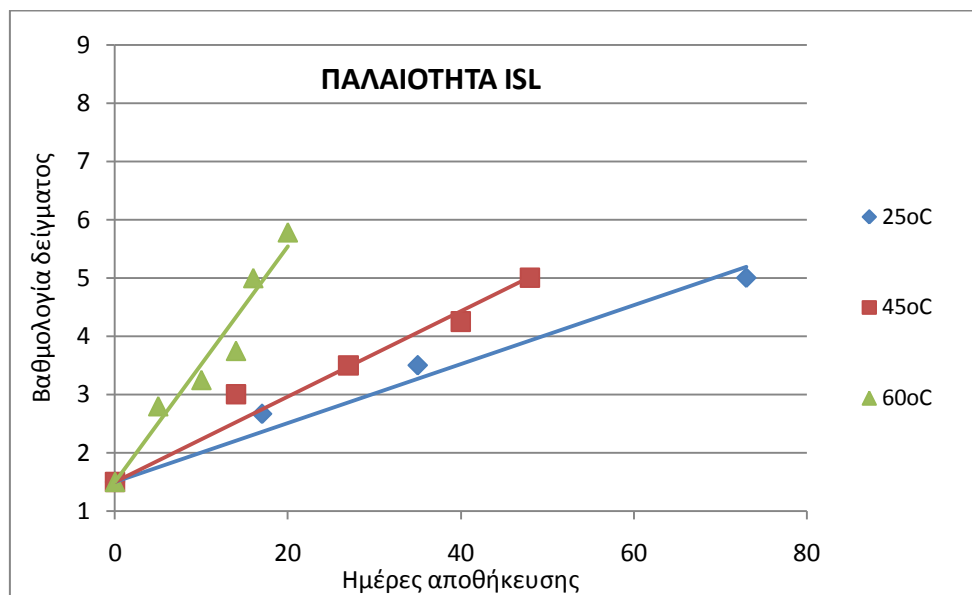


Σχήμα 6.14: Εξέλιξη της βαθμολογίας του δείγματος κλασικού ελληνικού (παλαιότητα) ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες) στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (25, 45, 60 °C)





Σχήμα 6.15: Εξέλιξη της βαθμολογίας του δείγματος στιγμιαίου ελληνικού (παλαιότητα) ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες) στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (25 45, 60 °C)



Σχήμα 6.16: Εξέλιξη της βαθμολογίας του δείγματος στιγμιαίου ελληνικού (παλαιότητα) ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες) στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (25 45, 60 °C)

Με προσαρμογή των δεδομένων στην γραμμική εξίσωση 6.1 (έναρξη της αποθήκευσης:  $B_{\text{κλασσ}}=1$ ,  $B_{\text{IG}}=1$ ,  $B_{\text{ISL}}=1,5$ ) υπολογίζεται ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας των τριών προϊόντων ελληνικού καφέ. Οι τιμές των ρυθμών υποβάθμισης ποιότητας  $k_{\text{σταθ}}$ , όπως αυτοί προέκυψαν από τα παραπάνω διαγράμματα, δίνονται στον παρακάτω Πίνακα 6.10:

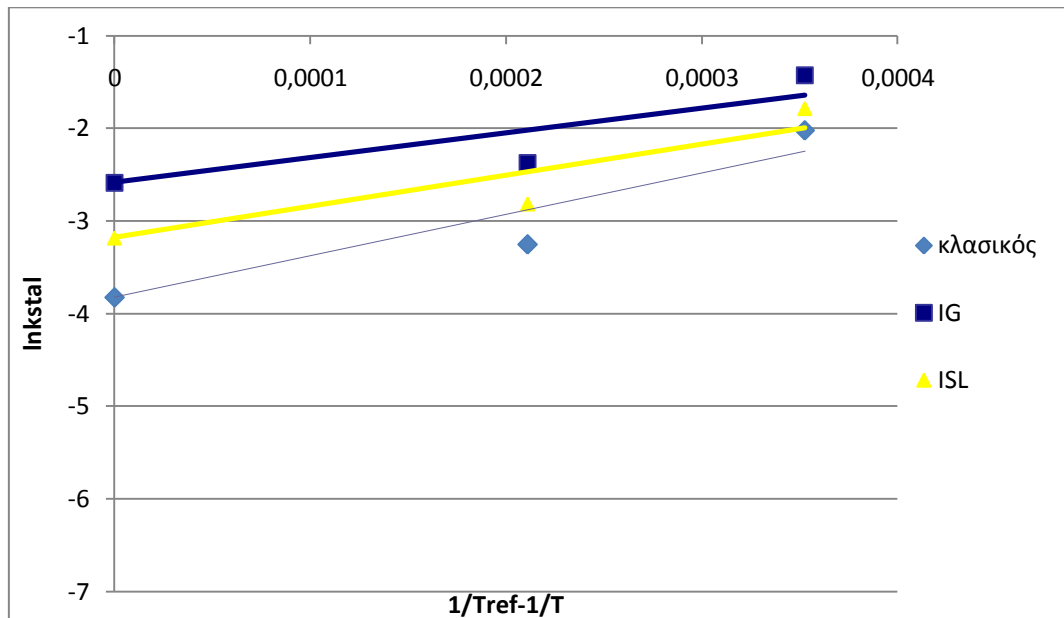
**Πίνακας 6.10: Ρυθμοί υποβάθμισης για τα τρία προϊόντα στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (25, 45, 60 °C)**

| T (°C) | Κλασικός                      |                | IG                            |                | ISL                           |                |
|--------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|
|        | $k_{stal}$ (d <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | $k_{stal}$ (d <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | $k_{stal}$ (d <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
| 25     | 0,0218                        | 0,81           | 0,0753                        | 0,99           | 0,0413                        | 0,96           |
| 45     | 0,0386                        | 0,87           | 0,093                         | 0,99           | 0,0597                        | 0,95           |
| 60     | 0,132                         | 0,95           | 0,2399                        | 0,84           | 0,1679                        | 0,91           |

### Εξάρτηση από τη θερμοκρασία

Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στο ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας, όπως προέκυψε από τις οργανοληπτικές δοκιμές, περιγράφεται ικανοποιητικά από την εξίσωση 6.2, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

Στο σχήμα 6.17 παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius για κάθε προϊόν:



**Σχήμα 6.17: Διάγραμμα Arrhenius για την παλαιότητα**

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτουν οι ενέργειες ενεργοποίησης για κάθε προϊόν (Πίνακας 6.11):

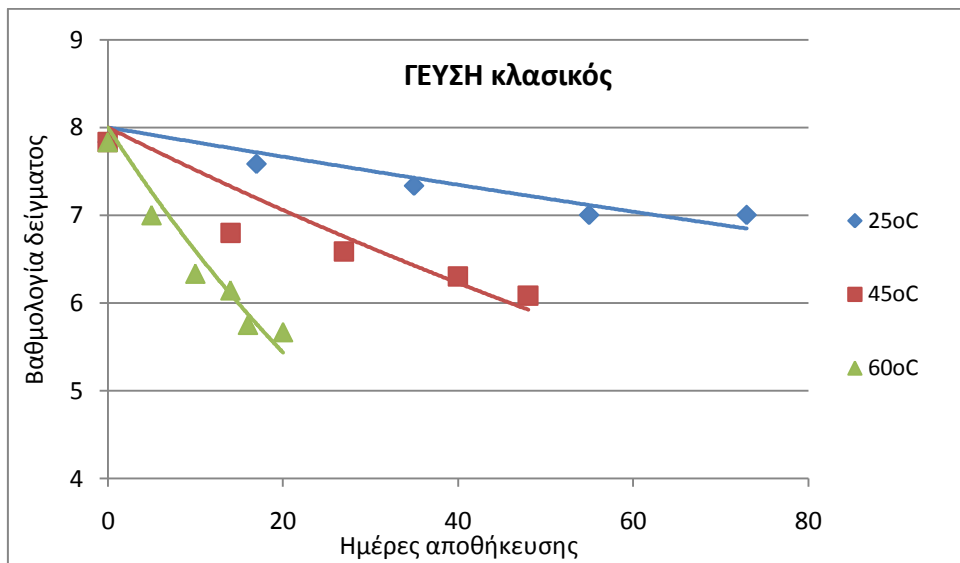
**Πίνακας 6.11: Ενέργειες ενεργοποίησης για τα τρία προϊόντα**

| προϊόν   | Ea (kJ/mol) | R <sup>2</sup> |
|----------|-------------|----------------|
| Κλασικός | 37,2        | 0,89           |
| IG       | 22,1        | 0,77           |
| ISL      | 27,9        | 0,84           |

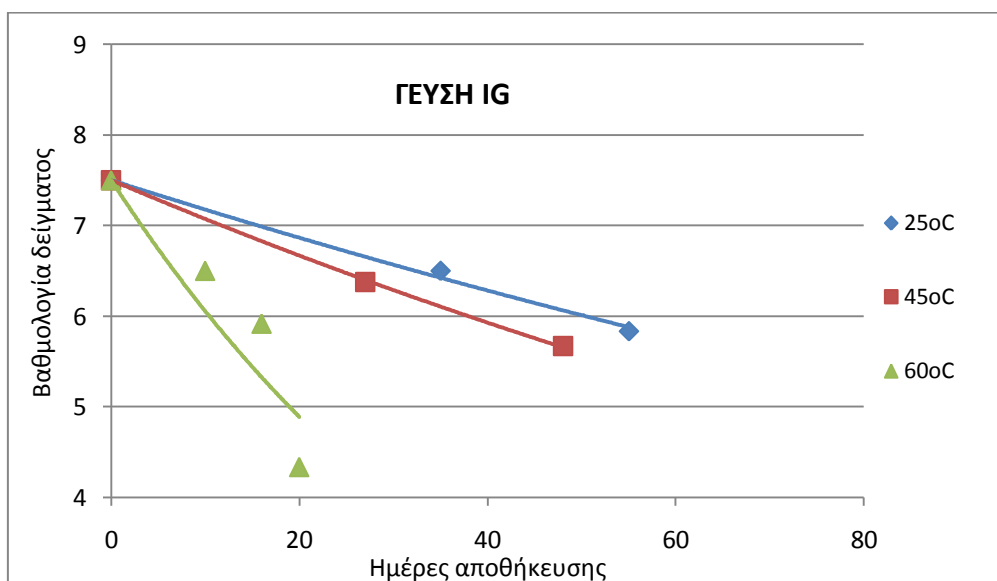
Οι ενέργειες ενεργοποίησης για τα προϊόντα στιγμιαίου ελληνικού καφέ (IG και ISL) δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, ενώ έχουν μικρή διαφορά από την αντίστοιχη για τον κλασικό ελληνικό, κάτι που δικαιολογείται από την ίδια τη φύση και τη δομή των προϊόντων.

### 6.3.2.2 Γεύση

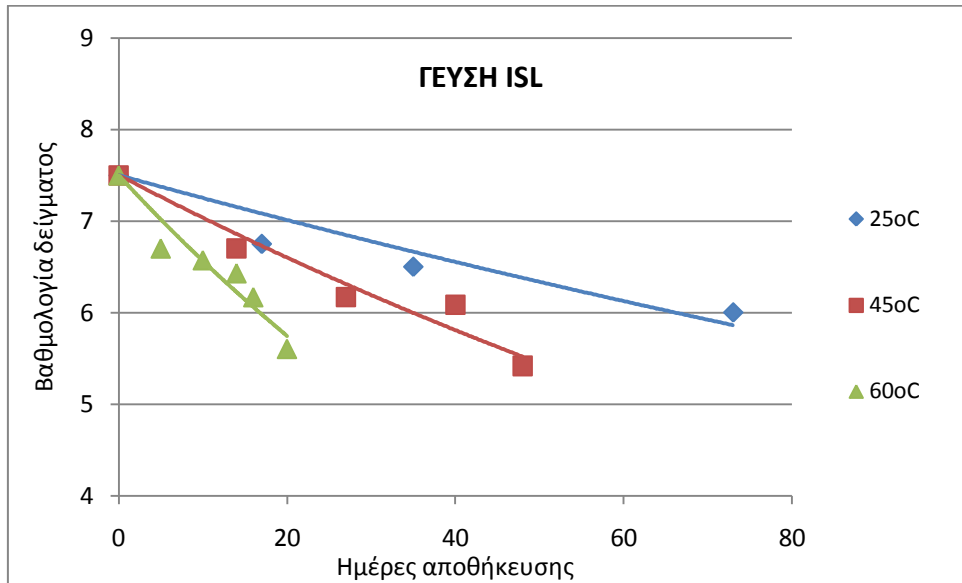
Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα της βαθμολογίας του κάθε δείγματος ως προς το χρόνο αποθήκευσης για το επιμέρους χαρακτηριστικό «γεύση» για τις τρεις θερμοκρασίες 25°C, 45°C και 60°C.



Σχήμα 6.18: Εξέλιξη της βαθμολογίας του δείγματος κλασικού ελληνικού (γεύση) ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες) στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (25 45, 60 °C)



Σχήμα 6.19: Εξέλιξη της βαθμολογίας του δείγματος στιγμιαίου ελληνικού (γεύση) ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες) στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (25 45, 60 °C)



Σχήμα 6.20: Εξέλιξη της βαθμολογίας του δείγματος στιγμιαίου ελληνικού (γεύση) ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες) στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (25, 45, 60 °C)

Η υποβάθμιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών της γεύσης των προϊόντων περιγράφεται από την εξής εκθετική εξίσωση:

$$B = B_0 \cdot e^{-kt} \quad (\text{εξίσωση 6.3})$$

Όπου  $t$  ο χρόνος αποθήκευσης (ημέρες),  $k$  ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας,  $B_0$  η βαθμολογία του δείγματος τη χρονική μηδέν (έναρξη της αποθήκευσης:  $B_{\text{κλασ}}=8$ ,  $B_{\text{IG}}=7,5$ ,  $B_{\text{ISL}}=7,5$ ) και  $B$  η βαθμολογία του δείγματος όπως αυτή προέκυψε κατά την πραγματοποίηση των οργανοληπτικών δοκιμών.

Οι τιμές των ρυθμών υποβάθμισης ποιότητας  $k_{\text{taste}}$ , όπως αυτοί προέκυψαν από τα παραπάνω διαγράμματα, δίνονται στον παρακάτω Πίνακα 6.12:

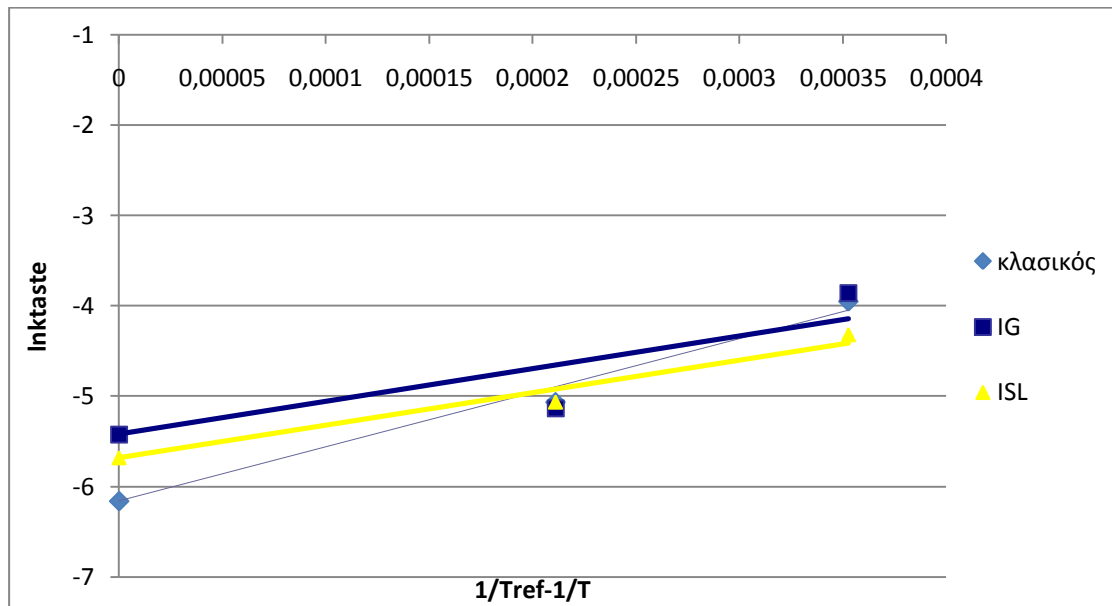
Πίνακας 6.12: Ρυθμοί υποβάθμισης ποιότητας για τα τρία προϊόντα στις τρεις θερμοκρασίες

| T (°C) | Κλασικός           |       | IG                 |       | ISL                |       |
|--------|--------------------|-------|--------------------|-------|--------------------|-------|
|        | $k_{\text{taste}}$ | $R^2$ | $k_{\text{taste}}$ | $R^2$ | $k_{\text{taste}}$ | $R^2$ |
| 25     | 0,002              | 0,84  | 0,004              | 0,99  | 0,003              | 0,87  |
| 45     | 0,006              | 0,80  | 0,006              | 0,99  | 0,006              | 0,94  |
| 60     | 0,019              | 0,93  | 0,021              | 0,79  | 0,013              | 0,91  |

### Εξάρτηση από τη θερμοκρασία

Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στο ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας, όπως προέκυψε από τις οργανοληπτικές δοκιμές, περιγράφεται ικανοποιητικά από την εξίσωση 6.2, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

Στο σχήμα 6.21 παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius για κάθε προϊόν:



Σχήμα 6.21: Διάγραμμα Arrhenius για τη γέυση

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτουν οι ενέργειες ενεργοποίησης για κάθε προϊόν (Πίνακας 6.13):

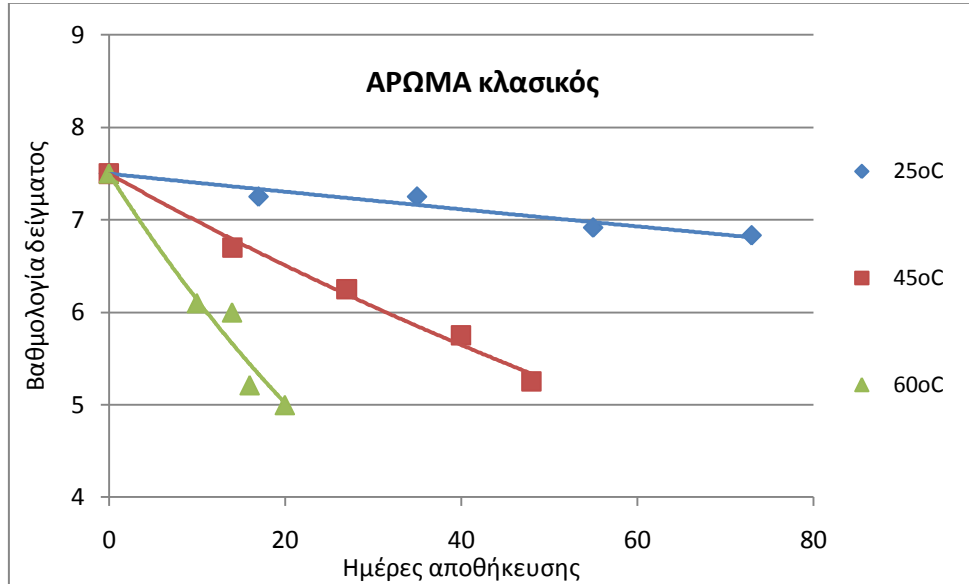
Πίνακας 6.13: Ενέργειες ενεργοποίησης για τα τρία προϊόντα

| προϊόν   | Ea (kJ/mol) | R <sup>2</sup> |
|----------|-------------|----------------|
| Κλασικός | 49,8        | 0,98           |
| IG       | 30,1        | 0,78           |
| ISL      | 29,9        | 0,97           |

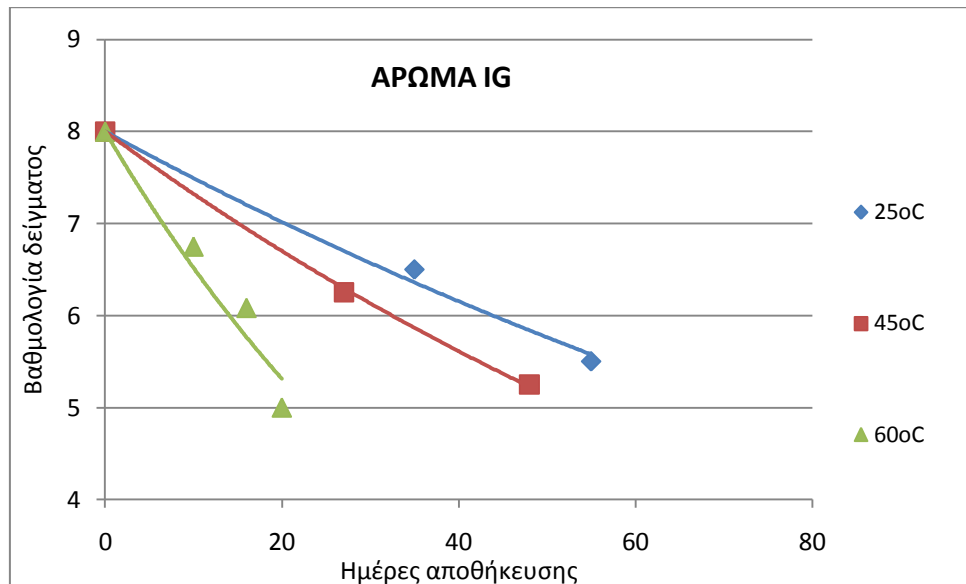
Οι ενέργειες ενεργοποίησης για τα προϊόντα στιγμιαίου ελληνικού καφέ (IG και ISL) δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους. Αντιθέτως, συγκριτικά με το δείγμα αναφοράς παρουσιάζουν διαφορές της τάξης του 40%.

### 6.3.2.3 Άρωμα (οσμή/γεύση)

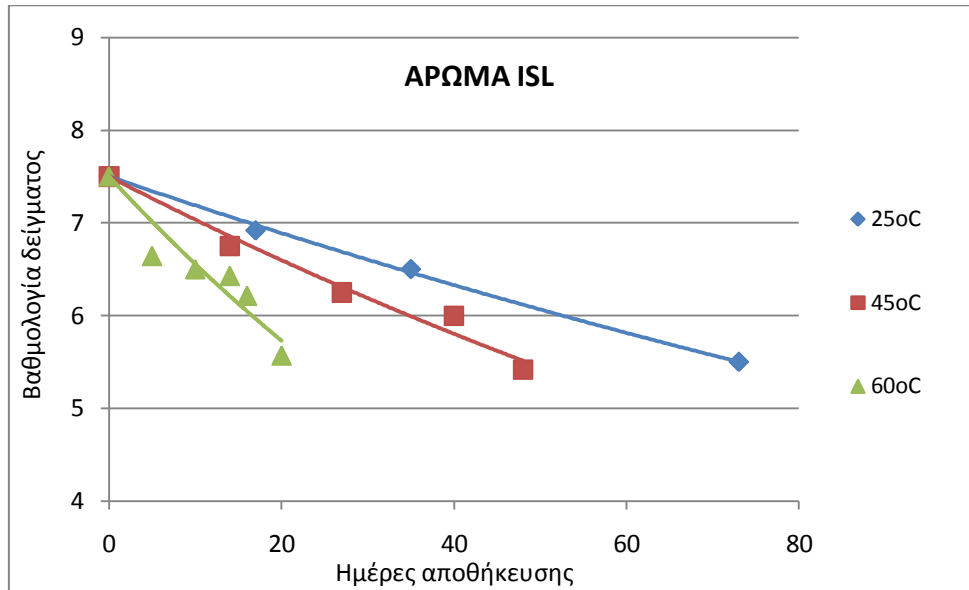
Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα της βαθμολογίας του κάθε δείγματος ως προς το χρόνο αποθήκευσης για το επιμέρους χαρακτηριστικό «άρωμα» για τις τρεις θερμοκρασίες 25°C, 45°C και 60°C.



Σχήμα 6.22: Εξέλιξη της βαθμολογίας του δείγματος κλασικού ελληνικού (άρωμα) ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες) στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (25, 45, 60 °C)



Σχήμα 6.23: Εξέλιξη της βαθμολογίας του δείγματος στιγμιαίου ελληνικού (άρωμα) ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες) στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (25, 45, 60 °C)



Σχήμα 6.24: Εξέλιξη της βαθμολογίας του δείγματος στιγμιαίου ελληνικού (άρωμα) ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες) στις τρεις θερμοκρασίες αποθήκευσης (25, 45, 60 °C)

Η υποβάθμιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του αρώματος των προϊόντων περιγράφεται από την εκθετική εξίσωση 6.3 (έναρξη της αποθήκευσης:  $B_{κλασ}=7,5$ ,  $B_{IG}=8$ ,  $B_{ISL}=7,5$ ):

Οι τιμές των ρυθμών υποβάθμισης ποιότητας  $k_{aroma}$ , όπως αυτές προέκυψαν από τα παραπάνω διαγράμματα, δίνονται στον παρακάτω Πίνακα 6.14:

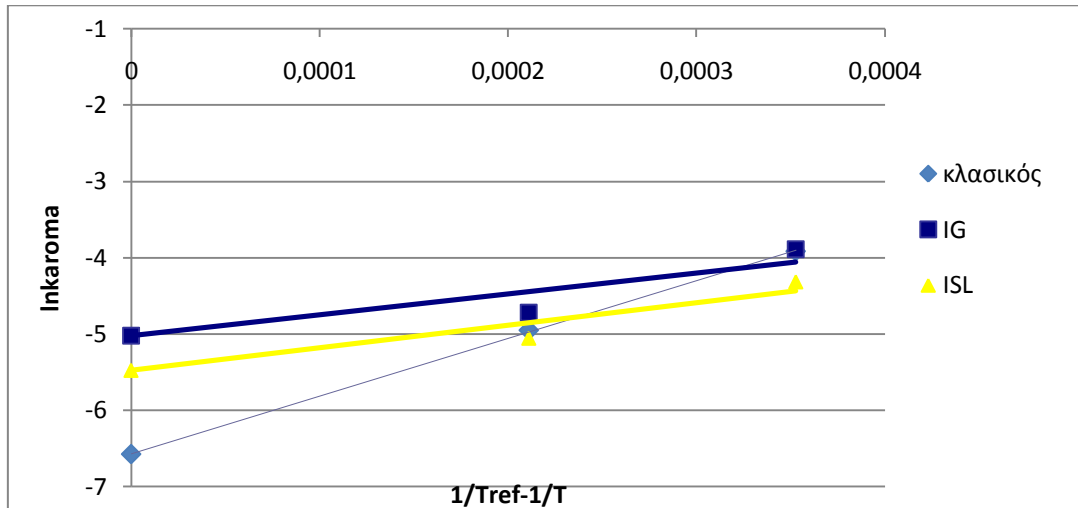
Πίνακας 6.14: Ρυθμοί υποβάθμισης για τα τρία προϊόντα στις τρεις θερμοκρασίες

| T (°C) | Κλασικός             |       | IG                   |       | ISL                  |       |
|--------|----------------------|-------|----------------------|-------|----------------------|-------|
|        | $k_{aroma} (d^{-1})$ | $R^2$ | $k_{aroma} (d^{-1})$ | $R^2$ | $k_{aroma} (d^{-1})$ | $R^2$ |
| 25     | 0,001                | 0,94  | 0,007                | 0,99  | 0,004                | 0,99  |
| 45     | 0,007                | 0,99  | 0,009                | 0,99  | 0,006                | 0,97  |
| 60     | 0,020                | 0,95  | 0,021                | 0,93  | 0,013                | 0,88  |

### Εξάρτηση από τη θερμοκρασία

Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στο ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας, όπως προέκυψε από τις οργανοληπτικές δοκιμές, περιγράφεται ικανοποιητικά από την εξίσωση 6.2, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως:

Στο σχήμα 6.25 παρουσιάζεται το διάγραμμα Arrhenius για κάθε προϊόν:



Σχήμα 6.25: Διάγραμμα Arrhenius για το άρωμα

Από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτουν οι ενέργειες ενεργοποίησης για κάθε προϊόν (Πίνακας 6.15):

Πίνακας 6.15: Ενέργειες ενεργοποίησης για τα τρία προϊόντα

| προϊόν   | Ea (kJ/mol) | R <sup>2</sup> |
|----------|-------------|----------------|
| Κλασικός | 62,9        | 0,99           |
| IG       | 22,7        | 0,85           |
| ISL      | 24,4        | 0,92           |

Ως προς το άρωμα οι ενέργειες ενεργοποίησης διαφοροποιούνται μεταξύ του δείγματος αναφοράς και των προϊόντων του στιγμιαίου καφέ (IG και ISL). Συγκεκριμένα, το προϊόν του κλασικού ελληνικού καφέ παρουσιάζεται αυξημένο κατά 60% σε σύγκριση με τα προϊόντα IG και ISL.

Συμπερασματικά, για κάθε οργανοληπτικό χαρακτηριστικό οι τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης είναι φανερά μεγαλύτερες στην περίπτωση του προϊόντος του κλασικού ελληνικού καφέ, δηλαδή το συγκεκριμένο προϊόν παρουσιάζει τη μεγαλύτερη εξάρτηση από τη μεταβολή της θερμοκρασίας.




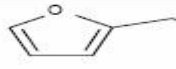

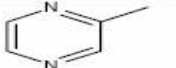
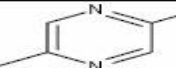
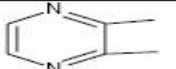
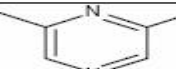
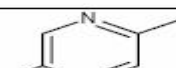
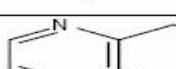
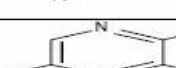
Οι τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης κυμαίνονται από **37,2 – 62,9 kJ/mol** στην περίπτωση του κλασικού ελληνικού, από **22,1 – 35,2 kJ/mol** στην περίπτωση του στιγμιαίου προϊόντος IG και από **24,4 – 35,4 kJ/mol** στην περίπτωση του στιγμιαίου προϊόντος ISL.



#### 6.4 Ενόργανη ανάλυση τελικών προϊόντων

Το χαρακτηριστικό άρωμα του καφέ οφείλεται στα πτητικά συστατικά που το απαρτίζουν, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Στο αρωματικό προφίλ του ελληνικού καφέ (και κατ' επέκτασιν και του στιγμιαίου ελληνικού καφέ) ανιχνεύτηκαν 32 πτητικές ουσίες.

Ωστόσο δύο είναι οι κυριότερες κατηγορίες πτητικών συστατικών που συμβάλλουν στον καθορισμό του αρώματος και της γεύσης: τα φουρανικά παράγωγα και οι πυραζίνες. Τα κυριότερα στοιχεία των κατηγοριών αυτών αναφέρονται συνοπτικά στο παρακάτω Σχήμα 6.26:

| ΕΜΠΕΙΡΙΚΕΣ ΟΝΟΜΑΣΙΕΣ           | ΣΥΝΤΑΚΤΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ   | ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΟΣΜΗ-ΓΕΥΣΗ              |
|--------------------------------|---|--|
| φουρφουράλη                    |    | Πικάντικη, καραμελοειδής               |
| Φουρφουριλική αλκοόλη          |    | Πικάντικη, πικρή, καραμελοειδής        |
| Furfuryl formate               |  | Ελαφρώς πικάντικη                      |
| Furfuryl acetate               |  | Αιθέρια, λουλουδάτη, ελαφρώς πικάντικη |
| 5-μεθυλο φουρφουράλη           |  | Καυτερή, ζεστή, ελαφρώς καραμελοειδής  |
| 2-μεθυλο πυραζίνη              |  | Καβουρδισμένου                         |
| 2,5-διμεθυλο πυραζίνη          |  | Χλωδής                                 |
| 2,3-διμεθυλο πυραζίνη          |  | Ελαφρώς καραμελοειδής                  |
| 2-αιθυλο 6-μεθυλο πυραζίνη     |  | Καβουρδισμένου φουντουκιού             |
| 2-αιθυλο 5-μεθυλο πυραζίνη     |  | Καβουρδισμένου ξηρού καρπού            |
| 2-αιθυλο 3-μεθυλο πυραζίνη     |  | Καβουρδισμένου ξηρού καρπού            |
| 3-αιθυλο 2,5-διμεθυλο πυραζίνη |  | Καβουρδισμένου φουντουκιού             |

Σχήμα 6.26: Οι σημαντικότερες ενώσεις του αρώματος του ελληνικού καφέ

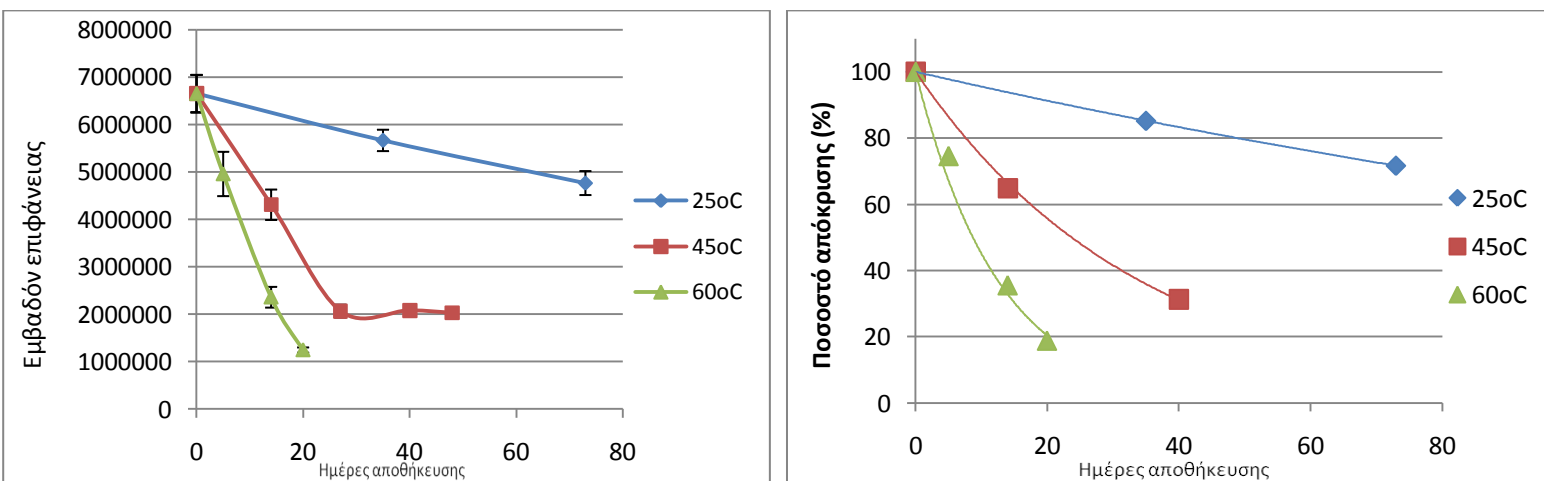
Στην παρούσα διπλωματική εργασία, εκείνες οι ουσίες που έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα ήταν οι εξής: φουρφουράλη, φουρφουρυλική αλκοόλη, 5-μέθυλο φουρφουράλη, 5-μέθυλο πυραζίνη, διμέθυλο πυραζίνη

Η ποσοτικοποίηση των ουσιών πραγματοποιείται μέσω του εμβαδού της κορυφής τους στο χρωματογράφημα. Η ουσία που εμφανίζει τη μεγαλύτερη απόκριση στο χρωματογράφημα του κλασσικού ελληνικού καφέ είναι η φουρφουρυλική αλκοόλη, η οποία χρησιμοποιείται ως ουσία αναφοράς στους υπολογισμούς που αναφέρονται παρακάτω. Οι λόγοι των πτητικών συστατικών του κλασσικού ελληνικού καφέ ως προς την ουσία αυτή αποτελούν αναφορά για τις ουσίες των υπόλοιπων δειγμάτων.

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι αποκρίσεις των 5 ουσιών, όπως αυτές προέκυψαν κατά τις αναλύσεις στη συσκευή GC-MS. Τα προϊόντα που μελετήθηκαν ως προς τα αρωματικά τους συστατικά είναι το προϊόν του κλασσικού ελληνικού (δείγμα αναφοράς) και το προϊόν του στιγμιαίου ελληνικού IG. Η ανάλυση του τρίτου προϊόντος (στιγμιαίος ISL) δεν έδωσε επαναλήψιμα αποτελέσματα και δεν παρουσιάζεται στα αποτελέσματα της ενόργανης ανάλυσης. Επισημαίνεται ότι η βάση που χρησιμοποιήθηκε για το συγκεκριμένο προϊόν στιγμιαίου καφέ είχε παραχθεί από την εταιρία Sara Lee μέσω ξήρανσης με ψεκασμό και παρουσίαζε μεγαλύτερους και πιο συμπαγείς κόκκους. Η μη επαναλήψιμη εκχύλιση ενδεχομένως να οφείλεται στην ανεπαρκή διαβροχή του ογκοδέστερου υδρόφιλου κόκκου από το μη συμβατό διαλύτη του εξανίου.

#### 6.4.1 Τελικό προϊόν κλασσικού ελληνικού καφέ (Βάση κλασσικού ελληνικού με την προσθήκη αφριστικού)

##### 6.4.1.1 Ουσία μέθυλο πυραζίνη



Σχήμα 6.27: Ποσοτική και ποσοστιαία (%) υποβάθμιση της ουσίας μέθυλο πυραζίνη ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες)

Για τη συγκεκριμένη πτητική ουσία ο ρυθμός υποβάθμισης του αρώματός της ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης της γενικής μορφής:

$$F = \exp(-k \cdot t) \quad (\text{εξίσωση 6.4})$$

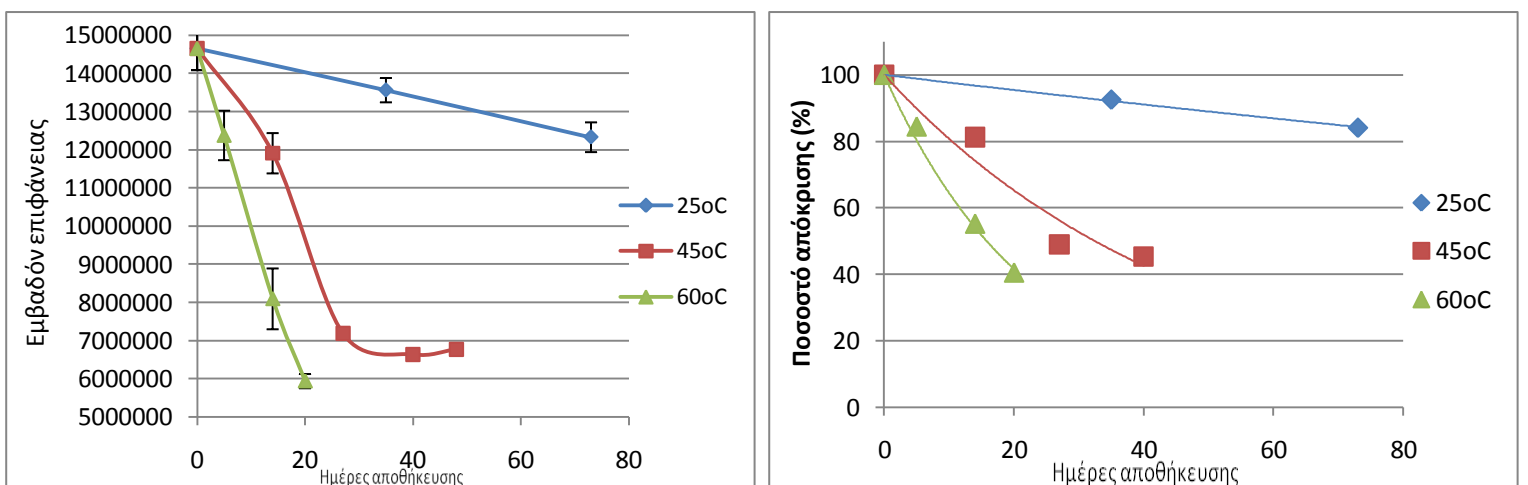
όπου F η απόκριση της ουσίας εκφρασμένη ως ποσοστό επί τοις εκατό (%), k ο ρυθμός υποβάθμισης του αρώματος και t ο χρόνος αποθήκευσης εκφρασμένος σε ημέρες. Στον παρακάτω Πίνακα 6.16 παρουσιάζονται οι ρυθμοί υποβάθμισης  $k_{\text{volatile}}$  της συγκεκριμένης ουσίας για κάθε θερμοκρασία.

**Πίνακας 6.16: Ρυθμοί υποβάθμισης για την ουσία μέθυλο πυραζίνη**

| T (°C) | $k_{\text{volatile}}$ (d <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|--------|--|----------------|
| 25     | 0,005                                    | 1              |
| 45     | 0,029                                    | 0,99           |
| 60     | 0,080                                    | 0,98           |

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, οι ρυθμοί υποβάθμισης στους 45 °C και 60 °C είναι πολλαπλάσιοι σε σύγκριση με το ρυθμό υποβάθμισης στους 25 °C, κάτι που γίνεται εύκολα κατανοητό και από το Σχήμα 6.27, καθώς τη χρονική στιγμή των 40 ημερών στους 25 °C η ουσία έχει απώλειες της τάξης του 15% ενώ για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα οι απώλειες στους 45 °C και 60 °C έχουν ξεπεράσει το 70%.

#### 6.4.1.2 Ουσία διμέθυλο πυραζίνη



**Σχήμα 6.28: Ποσοτική και ποσοστιαία (%) υποβάθμιση της ουσίας διμέθυλο πυραζίνη ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες)**

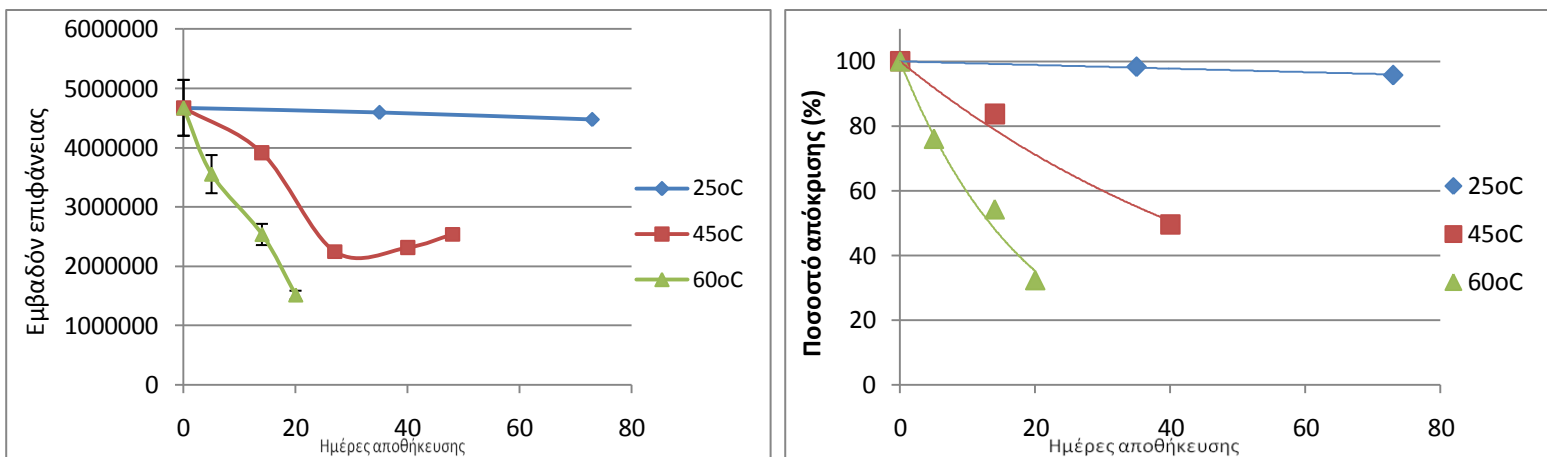
Για τη συγκεκριμένη πτητική ουσία ο ρυθμός υποβάθμισης του αρώματός της ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (εξίσωση 6.4). Στον παρακάτω Πίνακα 6.12 παρουσιάζονται οι ρυθμοί υποβάθμισης  $k_{\text{volatile}}$  της συγκεκριμένης ουσίας για κάθε θερμοκρασία.

Πίνακας 6.17: Ρυθμοί υποβάθμισης για την ουσία διμέθυλο πυραζίνη

| T (°C) | $k_{volatile}$ (d <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|--------|-----------------------------------|----------------|
| 25     | 0,002                             | 0,99           |
| 45     | 0,021                             | 0,93           |
| 60     | 0,044                             | 0,99           |

Οι ρυθμοί υποβάθμισης στους 45 °C και 60 °C διαφέρουν σημαντικά συγκρινόμενοι με το ρυθμό υποβάθμισης στους 25 °C. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6,28, για χρόνο αποθήκευσης 40 ημερών στους 25 °C η ουσία έχει απώλειες της τάξης του 10% ενώ για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα οι απώλειες στους 45 °C και 60 °C έχουν ξεπεράσει το 50%.

#### 6.4.1.3 Ουσία φουρφουράλη



Σχήμα 6.29: Ποσοτική και ποσοστιαία (%) υποβάθμιση της ουσίας φουρφουράλης προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες)

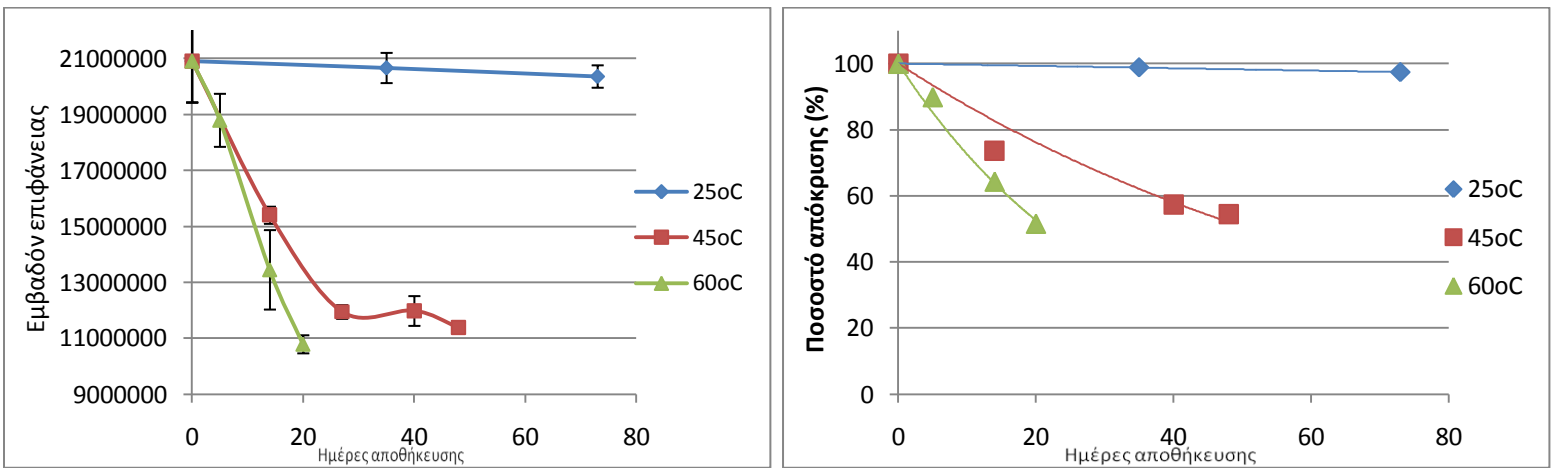
Για τη συγκεκριμένη πτητική ουσία ο ρυθμός υποβάθμισης του αρώματός της ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (εξίσωση 6.4). Οι ρυθμοί υποβάθμισης  $k_{volatile}$  της φουρφουράλης για κάθε θερμοκρασία δίνονται παρακάτω.

Πίνακας 6.18: Ρυθμοί υποβάθμισης για την ουσία φουρφουράλη

| T (°C) | $k_{volatile}$ (d <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|--------|-----------------------------------|----------------|
| 25     | 0,0006                            | 0,99           |
| 45     | 0,017                             | 0,98           |
| 60     | 0,052                             | 0,97           |

Για τη συγκεκριμένη ουσία οι ρυθμοί υποβάθμισης στους 45 °C και 60 °C είναι πολλαπλάσιοι σε σύγκριση με το ρυθμό υποβάθμισης στους 25 °C, καθώς παρατηρώντας και το Σχήμα 6,29, στις 40 ημέρες στους 25 °C η ουσία έχει απώλειες μόλις 2% ενώ για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα οι απώλειες στους 45 °C και 60 °C έχουν ξεπεράσει το 50%.

## 6.4.1.4 Ουσία φουρφουρλική αλκοόλη



Σχήμα 6.30: Ποσοτική και ποσοστιαία (%) υποβάθμιση της ουσίας φουρφουρλική αλκοόλη ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες)

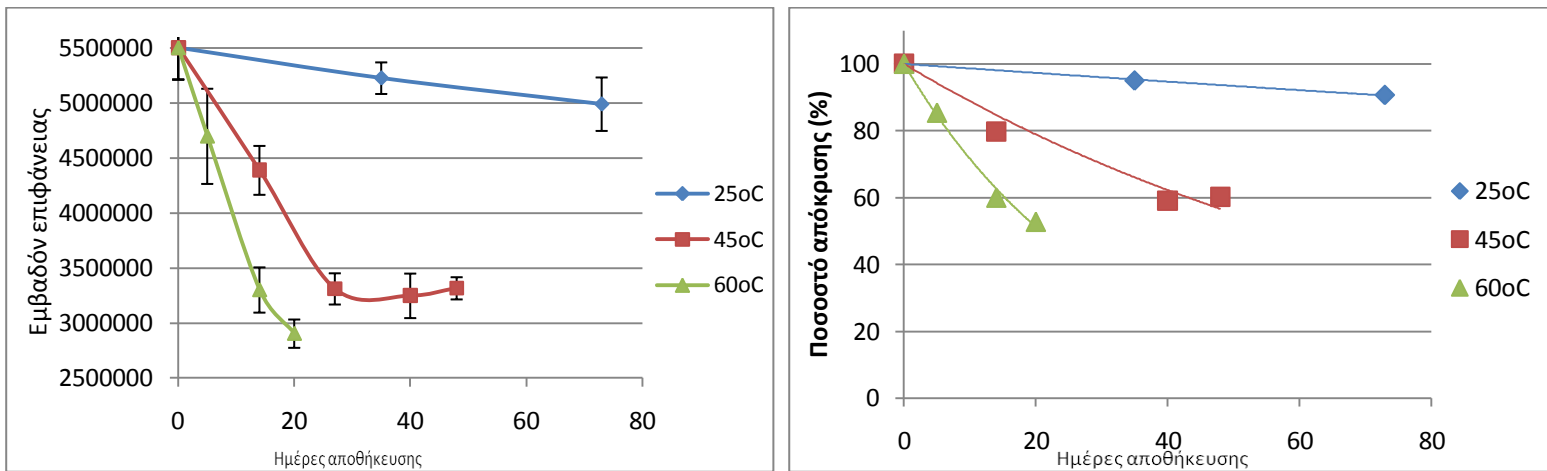
Ο Πίνακας 6.19 αναφέρει τους ρυθμούς υποβάθμισης  $k_{volatile}$  της συγκεκριμένης ουσίας για κάθε θερμοκρασία αποθήκευσης. Η υποβάθμισή της ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (εξίσωση 6.4).

Πίνακας 6.19: Ρυθμοί υποβάθμισης για την ουσία φουρφουρλική αλκοόλη

| T (°C) | $k_{volatile}$ (d <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|--------|-----------------------------------|----------------|
| 25     | 0,0004                            | 0,99           |
| 45     | 0,014                             | 0,93           |
| 60     | 0,032                             | 0,98           |

Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει ότι η υποβάθμιση στους 25 °C γίνεται με πολύ βραδύτερο ρυθμό σε σύγκριση με την ταχύτητα της υποβάθμισης σε θερμοκρασίες αποθήκευσης 45 °C και 60 °C. Το γεγονός αυτό γίνεται εύκολα κατανοητό και από το Σχήμα 6.30, καθώς τη χρονική στιγμή των 40 ημερών στους 25 °C η ουσία έχει απώλειες της τάξης του 2% ενώ για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα οι απώλειες στους 45 °C και 60 °C έχουν ξεπεράσει το 40%.

## 6.4.1.5 Ουσία μέθυλο φουρφουράλη



Σχήμα 6.31: Ποσοτική και ποσοστιαία (%) υποβάθμιση της ουσίας μέθυλο φουρφουράλη ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες)

Ο ρυθμός υποβάθμισης του αρώματος της συγκεκριμένης πτητικής ουσίας ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (εξίσωση 6.4). Στον παρακάτω Πίνακα 6.20 παρουσιάζονται όλοι οι ρυθμοί υποβάθμισης  $k_{volatile}$  της συγκεκριμένης ουσίας για κάθε θερμοκρασία αποθήκευσης.

Πίνακας 6.20: Ρυθμοί υποβάθμισης για την ουσία μέθυλο φουρφουράλη

| T (°C) | $k_{volatile}$ (d <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|--------|-----------------------------------|----------------|
| 25     | 0,001                             | 0,99           |
| 45     | 0,012                             | 0,94           |
| 60     | 0,033                             | 0,99           |

Οι ρυθμοί υποβάθμισης στους 45 °C και 60 °C διαφέρουν σημαντικά συγκρινόμενοι με το ρυθμό υποβάθμισης στους 25 °C. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 6,31, καθώς για χρόνο αποθήκευσης 40 ημερών στους 25 °C η ουσία έχει απώλειες της τάξης του 5% ενώ για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα οι απώλειες στους 45 °C και 60 °C έχουν ξεπεράσει το 40%.

#### 6.4.1.6 Μελέτη εξάρτησης από τη θερμοκρασία

Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στο ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας, όπως προέκυψε από τις ενόργανες αναλύσεις, περιγράφεται ικανοποιητικά από την εξίσωση Arrhenius. Προσαρμόζοντας τα δεδομένα για τους ρυθμούς υποβάθμισης ως προς τη θερμοκρασία σε αυτήν (Π.1.8-1.12), καταλήγουμε στις τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης κάθε ουσίας, όπως αυτές παρουσιάζονται παρακάτω (αύξουσα σειρά):

**Πίνακας 6.21: Ενέργειες ενεργοποίησης και σημεία ζέσεως κάθε ουσίας**

|                              | Ea (kJ/mol) | R <sup>2</sup> | boil. Point |
|------------------------------|-------------|----------------|-------------|
| <b>Μέθυλο πυραζίνη</b>       | 66,4        | 0,99           | 136         |
| <b>Διμέθυλο πυραζίνη</b>     | 77,9        | 0,96           | 154         |
| <b>Μέθυλο φουρφουράλη</b>    | 86,6        | 0,98           | 187         |
| <b>Φουρφουράλη</b>           | 112,2       | 0,97           | 162         |
| <b>Φουρφουρυλική αλκοόλη</b> | 112,9       | 1,00           | 169         |

Στον παραπάνω Πίνακα 6.21 γίνεται συσχετισμός μεταξύ της ενέργειας ενεργοποίησης που υπολογίστηκε και του σημείου ζέσεως για κάθε ουσία ξεχωριστά. Παρατηρείται ότι όσο το σημείο ζέσεως απομακρύνεται από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 °C), τόσο η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνεται, δηλαδή τόσο μεγαλύτερη είναι η εξάρτηση της απώλειας του συγκεκριμένου αρωματικού από την αύξηση της θερμοκρασίας. Η μόνη ουσία που αποκλίνει από αυτή τη συμπεριφορά είναι η μέθυλο φουρφουράλη.

**Πίνακας 6.22: Ρυθμοί υποβάθμισης και αναλογία αυτών ως προς την ουσία φουρφουρυλική αλκοόλη**

|                              | k 25°C | k <sub>i</sub> /k <sub>falc</sub> | k 45°C | k <sub>i</sub> /k <sub>falc</sub> | k 60°C | k <sub>i</sub> /k <sub>falc</sub> |
|------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|-----------------------------------|
| <b>Μέθυλο πυραζίνη</b>       | 0,005  | 12,50                             | 0,029  | 2,07                              | 0,08   | 2,50                              |
| <b>Διμέθυλο πυραζίνη</b>     | 0,002  | 5,00                              | 0,021  | 1,50                              | 0,044  | 1,38                              |
| <b>Μέθυλο φουρφουράλη</b>    | 0,001  | 2,50                              | 0,012  | 0,86                              | 0,033  | 1,03                              |
| <b>Φουρφουράλη</b>           | 0,0006 | 1,50                              | 0,017  | 1,21                              | 0,052  | 1,63                              |
| <b>Φουρφουρυλική αλκοόλη</b> | 0,0004 | 1,00                              | 0,014  | 1,00                              | 0,032  | 1,00                              |

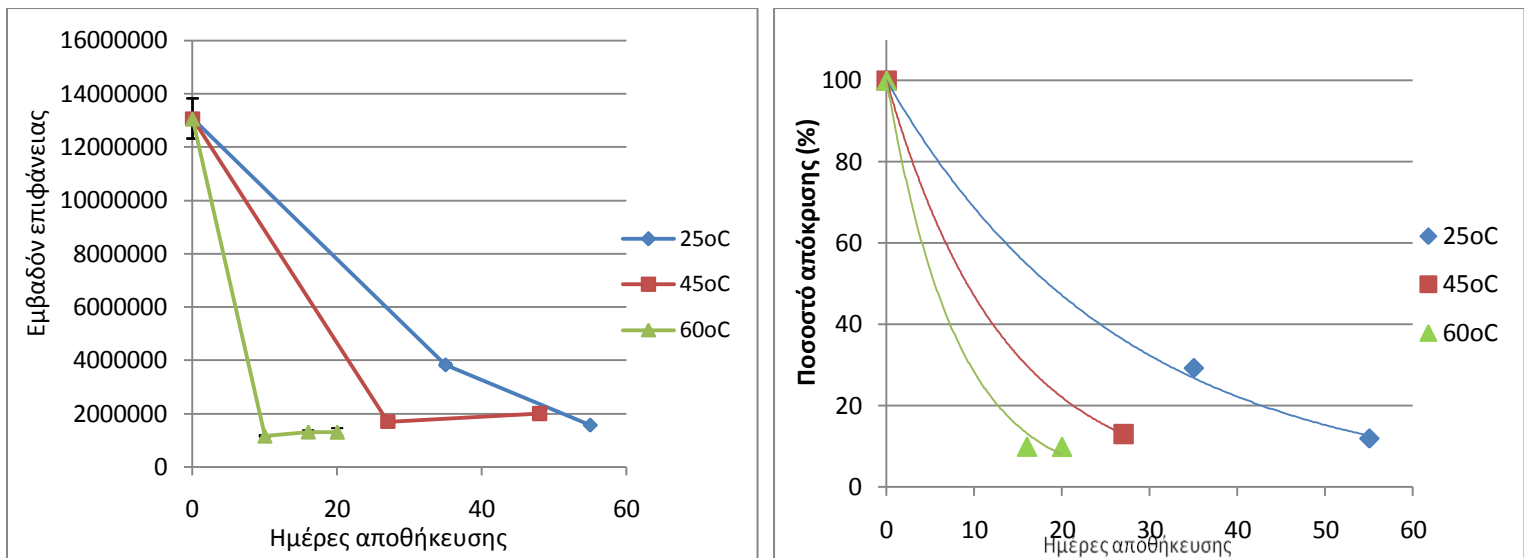
Παραπάνω παρουσιάζεται η αναλογία του ρυθμού υποβάθμισης κάθε πτητικής ουσίας k<sub>i</sub> ως προς το ρυθμό υποβάθμισης για τη φουρφουρυλική αλκοόλη k<sub>falc</sub>. Για τους 25 °C παρατηρείται ότι η απώλεια του αρώματος της ουσίας μέθυλο-πυραζίνη και της ουσίας διμέθυλο-πυραζίνη είναι 12πλάσια και 5πλάσια αντίστοιχα σε σχέση με την απώλεια του αρώματος της φουρφουρυλικής αλκοόλης. Η θερμοκρασία των 25 °C είναι η πιο σημαντική στη μελέτη του μπαγιατέματος καθώς αποτελεί την πλέον

ρεαλιστική συνθήκη οικιακής υποβάθμισης του καφέ. Σε αυτή τη θερμοκρασία, η υποβάθμιση του κλασικού ελληνικού καφέ σχετίζεται με την αλλοίωση του αρωματικού χαρακτήρα, καθώς οι διαφορετικές ταχύτητες απώλειας πτητικών οδηγούν στη μεταβολή των αναλογιών των επιμέρους συστατικών.

Για τους 45 °C και τους 60 °C, παρατηρείται ότι η απώλεια όλων των πτητικών ενώσεων είναι συγκρίσιμη με την απώλεια της φουρφουρυλικής αλκοόλης. Κατά συνέπεια, στις παραπάνω θερμοκρασιακές συνθήκες το μπαγιάτεμα του καφέ βασίζεται περισσότερο στη μείωση της συνολικής έντασης του αρώματος παρά στη μεταβολή/αλλοίωση του αρωματικού χαρακτήρα.

#### 6.4.2 Τελικό προϊόν στιγμιαίου ελληνικού καφέ IG (Βάση στιγμιαίου IG με την προσθήκη αφριστικού και ελαίου)

##### 6.4.2.1 Ουσία μέθυλο πυραζίνη



Σχήμα 6.32: Ποσοτική και ποσοστιαία (%) υποβάθμιση της ουσίας μέθυλο πυραζίνη ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες)

Για τη συγκεκριμένη πτητική ουσία ο ρυθμός υποβάθμισης του αρώματός της ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (εξίσωση 6.4). Στον παρακάτω Πίνακα 6.23 παρουσιάζονται οι ρυθμοί υποβάθμισης  $k_{volatile}$  της συγκεκριμένης ουσίας για κάθε θερμοκρασία.

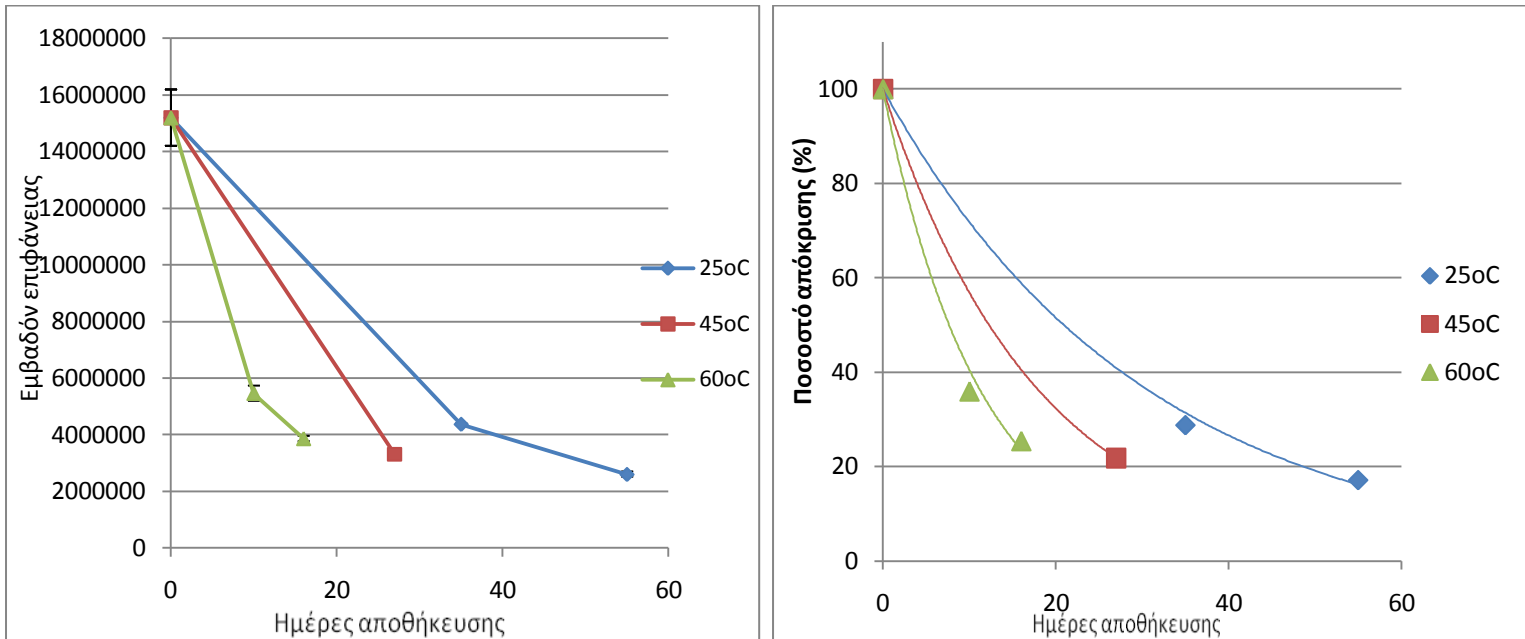
Πίνακας 6.23: Ρυθμοί υποβάθμισης για την ουσία μέθυλο πυραζίνη

| T (°C) | $k_{volatile}$ (d <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|--------|-----------------------------------|----------------|
| 25     | 0,038                             | 0,99           |
| 45     | 0,075                             | 1              |
| 60     | 0,126                             | 0,96           |



Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, οι ρυθμοί υποβάθμισης αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 6,32, τη χρονική στιγμή των 30 ημερών στους 25 °C η ουσία έχει απώλειες της τάξης του 70% ενώ για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα οι απώλειες στους 45 °C και 60 °C έχουν ξεπεράσει το 90%.

#### 6.4.2.2 Ουσία διμέθυλο πυραζίνη



Σχήμα 6.33: Ποσοτική και ποσοστιαία (%) υποβάθμιση της ουσίας διμέθυλο πυραζίνη ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες)

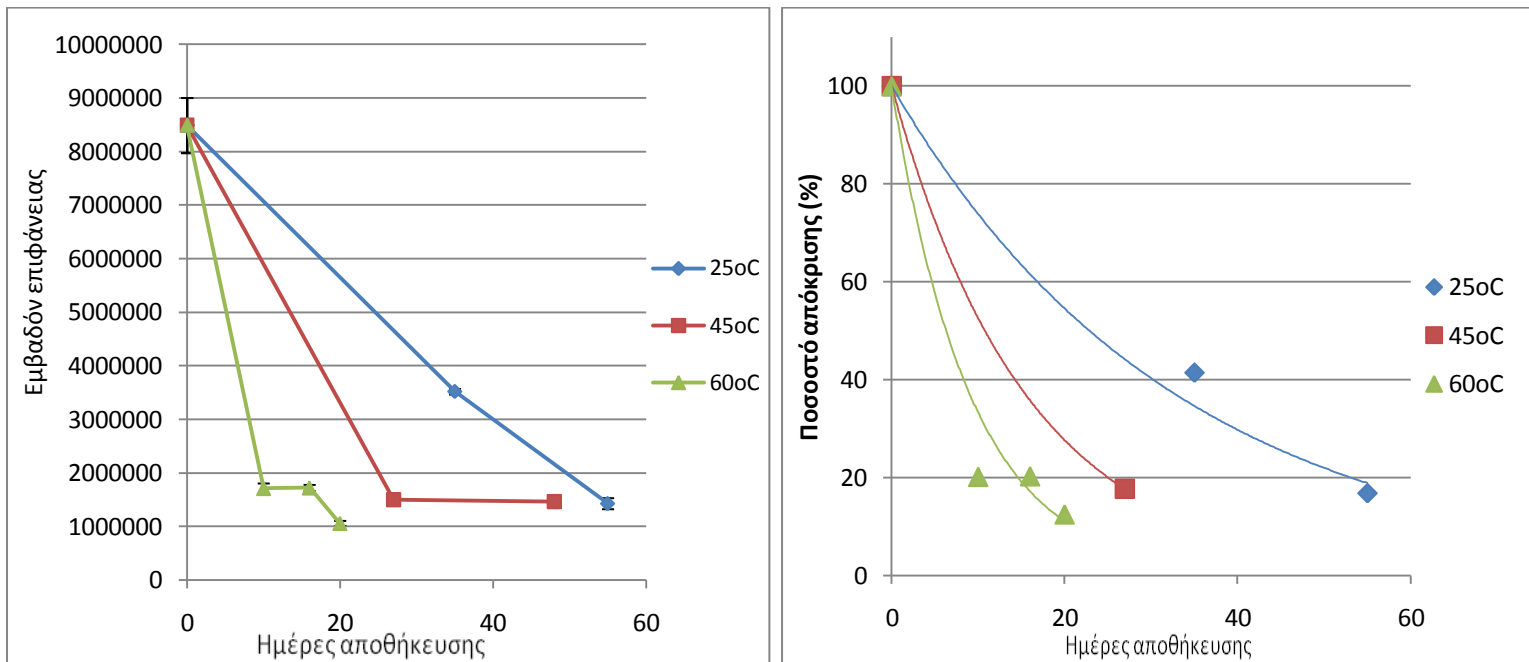
Η συγκεκριμένη πτητική ουσία υποβαθμίζεται με εκθετικό τρόπο (κινητική πρώτης τάξης - εξίσωση 6.4). Στον παρακάτω Πίνακα 6.24 παρουσιάζονται οι ρυθμοί υποβάθμισης  $k_{volatile}$  της ουσίας διμέθυλο πυραζίνη για κάθε θερμοκρασία αποθήκευσης.

Πίνακας 6.24: Ρυθμοί υποβάθμισης για την ουσία διμέθυλο πυραζίνη

| T (°C) | $k_{volatile}$ (d <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|--------|-----------------------------------|----------------|
| 25     | 0,033                             | 0,99           |
| 45     | 0,056                             | 1              |
| 60     | 0,090                             | 0,98           |

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, οι ρυθμοί υποβάθμισης παρουσιάζουν μια σχετικά αναλογική αύξηση με τη θερμοκρασία. Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 6,33, τη χρονική στιγμή των 30 ημερών στους 25 °C η ουσία έχει απώλειες της τάξης του 60% ενώ για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα οι απώλειες στους 45 °C και 60 °C έχουν ξεπεράσει το 80%.

## 6.4.2.3 Ουσία φουρφουράλη



Σχήμα 6.34: Ποσοτική και ποσοστιαία (%) υποβάθμιση της ουσίας φουρφουράλη ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες)

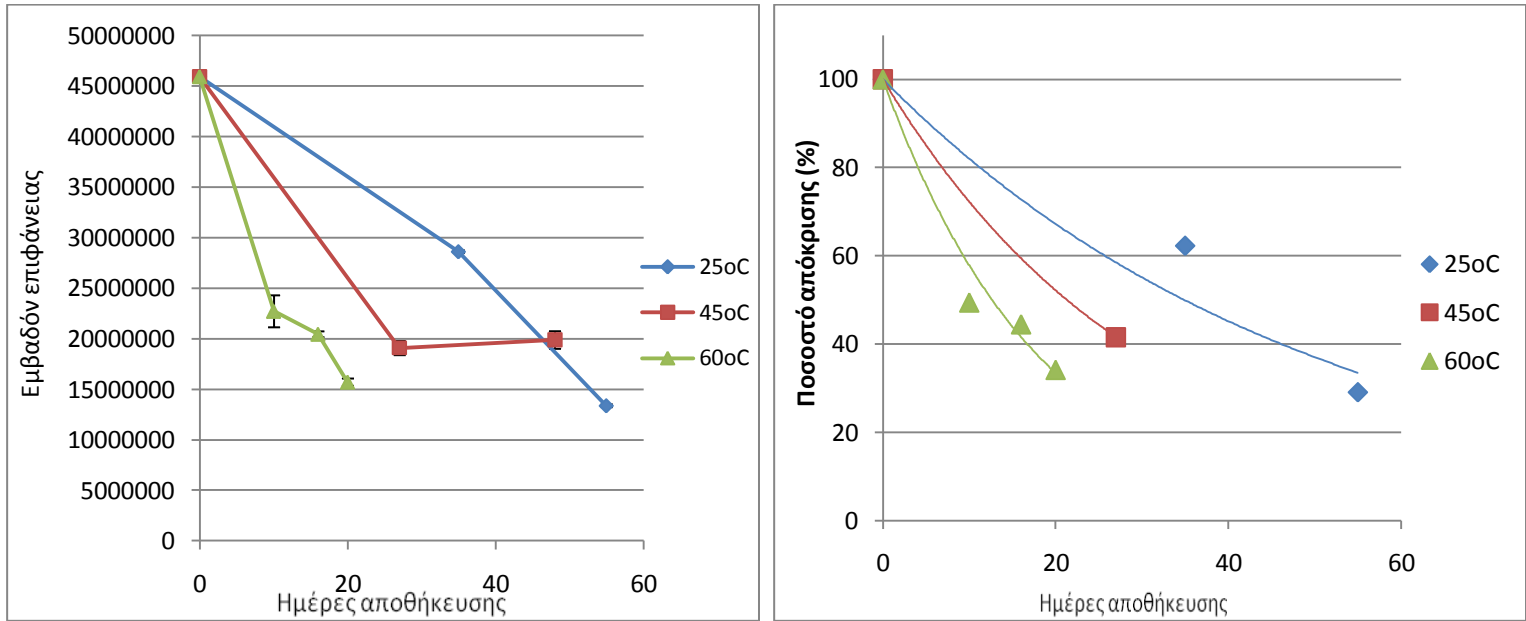
Η φουρφουράλη υποβαθμίζεται επίσης με εκθετικό τρόπο ακολουθώντας κινητική πρώτης τάξης (εξίσωση 6.4). Στον παρακάτω Πίνακα 6.25 παρουσιάζονται οι ρυθμοί υποβάθμισης  $k_{volatile}$  της συγκεκριμένης ουσίας για κάθε θερμοκρασία αποθήκευσης.

Πίνακας 6.25: Ρυθμοί υποβάθμισης για την ουσία φουρφουράλη

| T (°C) | $k_{volatile}$ (d <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|--------|-----------------------------------|----------------|
| 25     | 0,030                             | 0,97           |
| 45     | 0,064                             | 1              |
| 60     | 0,110                             | 0,88           |

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, οι ρυθμοί υποβάθμισης στους 45 °C και 60 °C είναι σχετικά συγκρίσιμοι με το ρυθμό υποβάθμισης στους 25 °C. Το γεγονός αυτό συμπεραίνεται και από το Σχήμα 6,34, όπου τη χρονική στιγμή των 30 ημερών στους 25 °C η ουσία έχει απώλειες της τάξης του 60% ενώ για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα οι απώλειες στους 45 °C και 60 °C είναι της τάξης του 80%.

## 6.4.2.4 Ουσία φουρφουρλική αλκοόλη



Σχήμα 6.35: Ποσοτική και ποσοστιαία (%) υποβάθμιση της ουσίας φουρφουρλική αλκοόλη ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες)

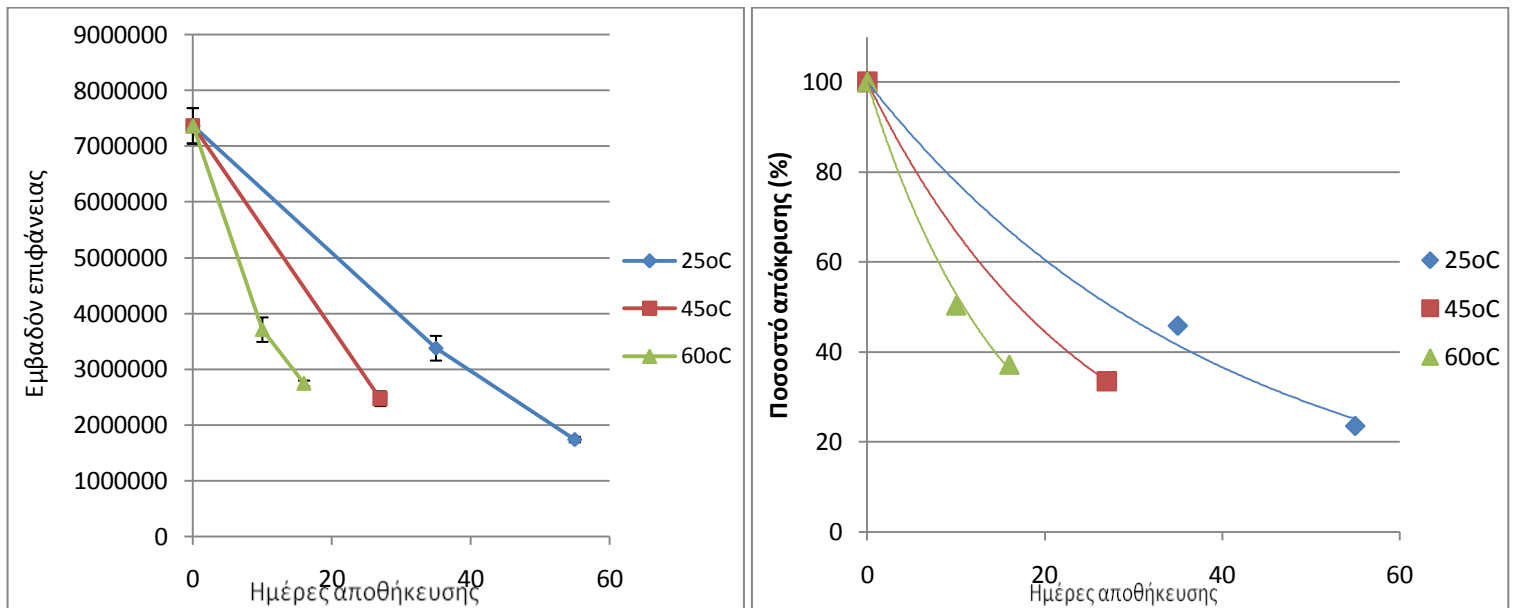
Για τη φουρφουρλική αλκοόλη ο ρυθμός υποβάθμισης του αρώματός της ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (εξίσωση 6.4). Στον παρακάτω Πίνακα 6.26 παρουσιάζονται οι ρυθμοί υποβάθμισης  $k_{volatile}$  της συγκεκριμένης ουσίας για κάθε θερμοκρασία αποθήκευσης.

Πίνακας 6.26: Ρυθμοί υποβάθμισης για την ουσία φουρφουρλική αλκοόλη

| T (°C) | $k_{volatile}$ (d <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|--------|-----------------------------------|----------------|
| 25     | 0,020                             | 0,91           |
| 45     | 0,033                             | 1              |
| 60     | 0,055                             | 0,95           |

Οι ρυθμοί υποβάθμισης για τη φουρφουρλική αλκοόλη προέκυψαν σχετικά συγκρίσιμοι μεταξύ τους, κάτι που διαπιστώνεται και από το Σχήμα 6,35, όπου τη χρονική στιγμή των 30 ημερών στους 25 °C η ουσία έχει απώλειες της τάξης του 40% ενώ για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα οι απώλειες στους 45 °C και 60 °C οι απώλειες είναι της τάξης του 60%.

## 6.4.2.5 Ουσία μέθυλο φουρφουράλη



Σχήμα 6.36: Ποσοτική και ποσοστιαία (%) υποβάθμιση της ουσίας μέθυλο φουρφουράλη ως προς το χρόνο αποθήκευσης (ημέρες)

Με προσαρμογή των ποσοστών των αποκρίσεων για τη συγκεκριμένη πτητική ουσία ο ρυθμός υποβάθμισης υπολογίστηκε ότι ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (εξίσωση 6.4). Στον παρακάτω Πίνακα 6.27 παρουσιάζονται οι ρυθμοί υποβάθμισης  $k_{\text{volatile}}$  της συγκεκριμένης ουσίας για κάθε θερμοκρασία.

Πίνακας 6.27: Ρυθμοί υποβάθμισης για την ουσία μέθυλο φουρφουράλη

| T (°C) | $k_{\text{volatile}}$ (d <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|--------|--|----------------|
| 25     | 0,025                                    | 0,99           |
| 45     | 0,040                                    | 1              |
| 60     | 0,064                                    | 0,99           |

Στην περίπτωση της μέθυλο φουρφουράλης, οι ρυθμοί υποβάθμισης στους 45 °C και 60 °C είναι της ίδιας τάξης με το ρυθμό υποβάθμισης στους 25 °C. Παρατηρώντας και το Σχήμα 6,36, διαπιστώνεται ότι τη χρονική στιγμή των 30 ημερών στους 25 °C η ουσία έχει απώλειες της τάξης του 50% ενώ για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα οι απώλειες στους 45 °C και 60 °C είναι στο 70%.

#### 6.4.2.6 Μελέτη εξάρτησης από τη θερμοκρασία

Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στο ρυθμό υποβάθμισης της ποιότητας, όπως προέκυψε από τις ενόργανες αναλύσεις, περιγράφεται ικανοποιητικά από την εξίσωση Arrhenius. Προσαρμόζοντας τα δεδομένα για τους ρυθμούς υποβάθμισης ως προς τη θερμοκρασία σε αυτήν (Π.1.19-1.23), καταλήγουμε στις τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης κάθε ουσίας, όπως αυτές παρουσιάζονται παρακάτω (αύξουσα σειρά):

**Πίνακας 6.28: Ενέργειες ενεργοποίησης και σημεία ζέσεως κάθε ουσίας**

|                              | Ea (kJ/mol) | R <sup>2</sup> | boil. Point |
|------------------------------|-------------|----------------|-------------|
| <b>Μέθυλο φουρφουράλη</b>    | 21,2        | 0,99           | 187         |
| <b>Φουρφουρυλική αλκοόλη</b> | 22,7        | 0,98           | 169         |
| <b>Διμέθυλο πυραζίνη</b>     | 22,9        | 0,99           | 154         |
| <b>Μέθυλο πυραζίνη</b>       | 27,9        | 0,99           | 136         |
| <b>Φουρφουράλη</b>           | 30,5        | 0,99           | 162         |

Στον παραπάνω Πίνακα 6.28 γίνεται συσχετισμός μεταξύ της ενέργειας ενεργοποίησης που υπολογίστηκε και του σημείου ζέσεως για κάθε ουσία ξεχωριστά. Παρατηρείται ότι υπάρχει πολύ χαμηλή εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης από την πτητικότητα της κάθε ουσίας (σημείο ζέσεως), δεδομένου ότι όλες οι τιμές Ea κυμαίνονται σε μια πολύ περιορισμένη περιοχή τιμών μεταξύ 21 και 30 kJ/mol. Δηλαδή εμφανίζουν εύρος τιμών 9 kJ/mol. Συνεπώς κάθε ουσία εμφανίζει παρόμοια εξάρτηση απώλειας με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Η παραπάνω διαπίστωση έρχεται σε αντίθεση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα του κλασικού ελληνικού καφέ που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 6.21. Στον κλασικό ελληνικό καφέ οι τιμές Ea κάθε ουσίας είναι πολλαπλάσιες σε σχέση με τις ίδιες ουσίες του στιγμιαίου, για παράδειγμα η μέθυλο πυραζίνη έχει 2,4 φορές υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης (Ea=66,4 kJ/mol) και η φουρφουρυλική αλκοόλη πενταπλάσια (Ea=112,9 kJ/mol). Επίσης, στον κλασικό ελληνικό το εύρος των τιμών Ea των ουσιών είναι υψηλότερο και ανέρχεται σε 46,5 kJ/mol. Οι παραπάνω συγκρίσεις καταδεικνύουν τη διαφορετικότητα στους μηχανισμούς απώλειας των βασικών αρωματικών συστατικών στα δυο είδη καφέ και κατ' επέκταση τελικά τη διαφορετικότητα της φύσης του κλασικού ελληνικού και του ενισχυμένου στιγμιαίου. Οι χαμηλότερες τιμές Ea στον ενισχυμένο στιγμιαίο καφέ αποτελούν ένδειξη ότι η θερμοκρασία δεν παίζει τόσο σημαντικό ρόλο, όσο στον κλασικό ελληνικό, για την αποδέσμευση-απώλεια των ουσιών. Ήδη από την παράγραφο 6.3.1 έχει γίνει μια βασική υπόθεση για τη διαφοροποίηση της κατανομής των ουσιών στο πλέγμα του κόκκου σκόνης του κάθε προϊόντος καφέ· η παραπάνω διαπίστωση συνηγορεί υπέρ στη θεώρηση ότι στον κόκκο του ενισχυμένου στιγμιαίου καφέ οι αρωματικές ουσίες έχουν

μια επιφανειακή κατανομή, οπότε και χάνονται ευκολότερα, ενώ στον κλασικό η αύξηση της θερμοκρασίας είναι ο σημαντικότερος παράγοντας για την αποδέσμευση των ουσιών που είναι εγκλωβισμένες στη μικροδομή του κόκκου.

**Πίνακας 6.29: Ρυθμοί υποβάθμισης και αναλογία αυτών ως προς την ουσία φουρφουρυλική αλκοόλη**

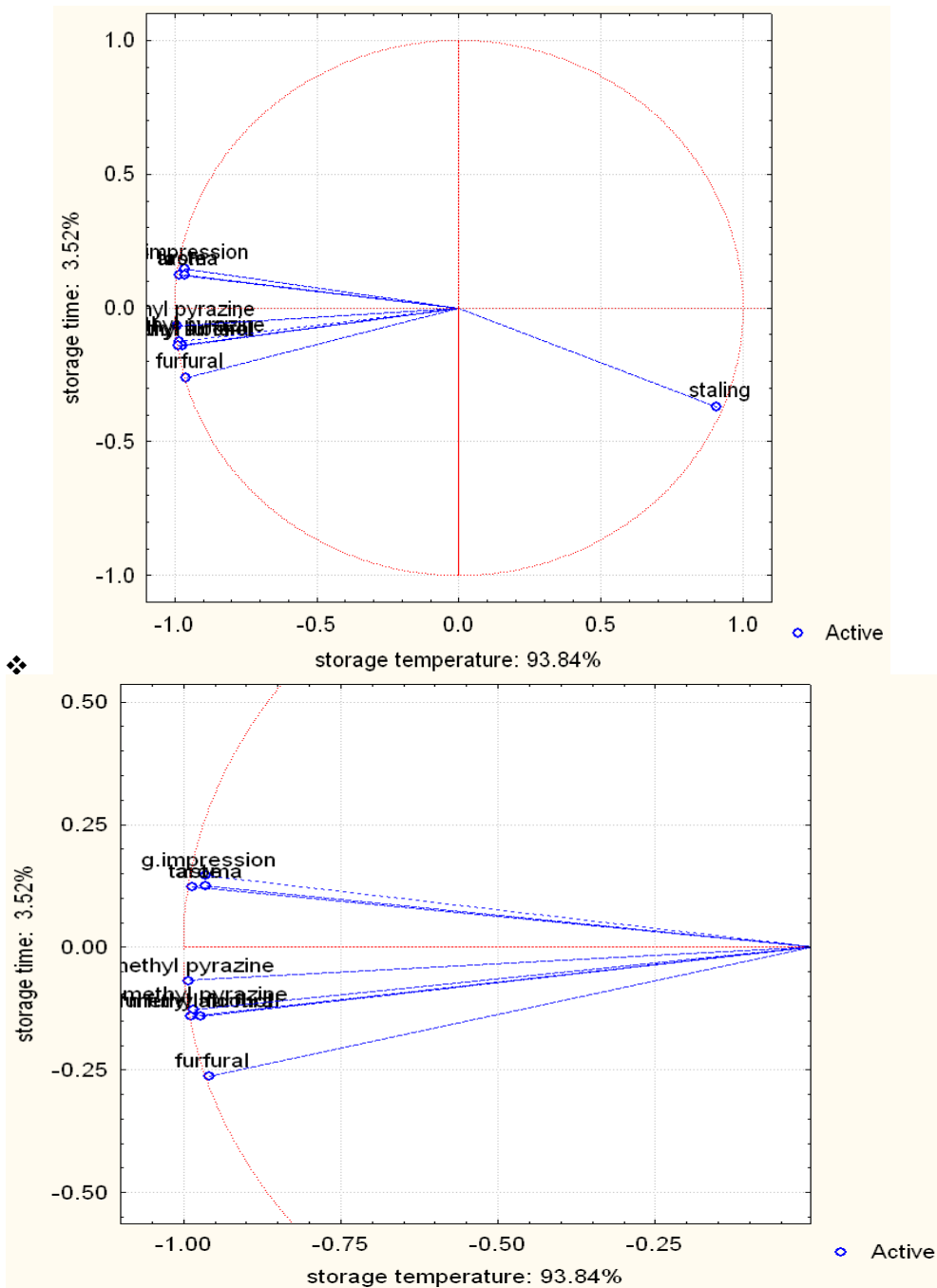
|                              | <b>k 25°C</b> | <b>k<sub>i</sub>/k<sub>falc</sub></b> | <b>k 45°C</b> | <b>k<sub>i</sub>/k<sub>falc</sub></b> | <b>k 60°C</b> | <b>k<sub>i</sub>/k<sub>falc</sub></b> |
|------------------------------|---------------|---------------------------------------|---------------|---------------------------------------|---------------|---------------------------------------|
| <b>Μέθυλο φουρφουράλη</b>    | 0,025         | 1,25                                  | 0,040         | 1,21                                  | 0,064         | 1,16                                  |
| <b>Φουρφουρυλική αλκοόλη</b> | 0,020         | 1,00                                  | 0,033         | 1,00                                  | 0,055         | 1,00                                  |
| <b>Διμέθυλο πυραζίνη</b>     | 0,033         | 1,65                                  | 0,056         | 1,70                                  | 0,090         | 1,64                                  |
| <b>Μέθυλο πυραζίνη</b>       | 0,038         | 1,90                                  | 0,075         | 2,27                                  | 0,126         | 2,29                                  |
| <b>Φουρφουράλη</b>           | 0,030         | 1,50                                  | 0,064         | 1,94                                  | 0,110         | 2,00                                  |

Στον παραπάνω Πίνακα 6.29 παρουσιάζεται η αναλογία του ρυθμού υποβάθμισης κάθε πτητικής ουσίας  $k_i$  ως προς το ρυθμό υποβάθμισης για τη φουρφουρυλική αλκοόλη  $k_{falc}$ . Για τους 25 °C παρατηρείται ότι για όλες τις πτητικές ενώσεις η απώλεια του αρώματός τους είναι συγκρίσιμη με την απώλεια του αρώματος της φουρφουρυλικής αλκοόλης. Όμοιο συμπέρασμα προκύπτει και για τους 45 °C και τους 60 °C. Ειδικά για τους 25°C, που όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 6.4.1.6 αποτελεί την πλέον ρεαλιστική συνθήκη οικιακής υποβάθμισης του καφέ, διαπιστώνεται ότι το μπαγιάτεμα του ενισχυμένου στιγμιαίου καφέ βασίζεται στην περίπου ομοιόμορφη απώλεια συστατικών αρώματος. Άρα, το μπαγιάτεμα σε αυτό το είδος καφέ ταυτίζεται με τη μείωση της έντασης του αρώματος, θεμελιώδης διαφοροποίηση από το μπαγιάτεμα του κλασικού ελληνικού καφέ (στους 25°C), το οποίο όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 6.4.1.6 βασίζεται στη μεταβολή/αλλοίωση του αρωματικού χαρακτήρα του.

### 6.5 Συσχέτιση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών με τα αρωματικά συστατικά των προϊόντων καφέ (δείγμα αναφοράς – προϊόν στιγμιαίου IG)

Η συσχέτιση των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης των κύριων αρωματικών ουσιών (μέθυλο-, διμέθυλο πυραζίνη, φουρφουράλη, φουρφουρυλική αλκοόλη, μέθυλο φουρφουράλη) με τις οργανοληπτικές ιδιότητες των προϊόντων που μελετήθηκαν στην παράγραφο 6.3 (συνολική αρέσκεια, παλαιότητα, γεύση, άρωμα) είναι δυνατή με τη χρήση της μεθόδου της παραγοντικής ανάλυσης κύριων συνιστωσών (PCA).

#### ❖ Προϊόν κλασικού ελληνικού



❖ Σχήμα 6.37: Αποτελέσματα παραγοντικής ανάλυσης για το προϊόν του κλασικού

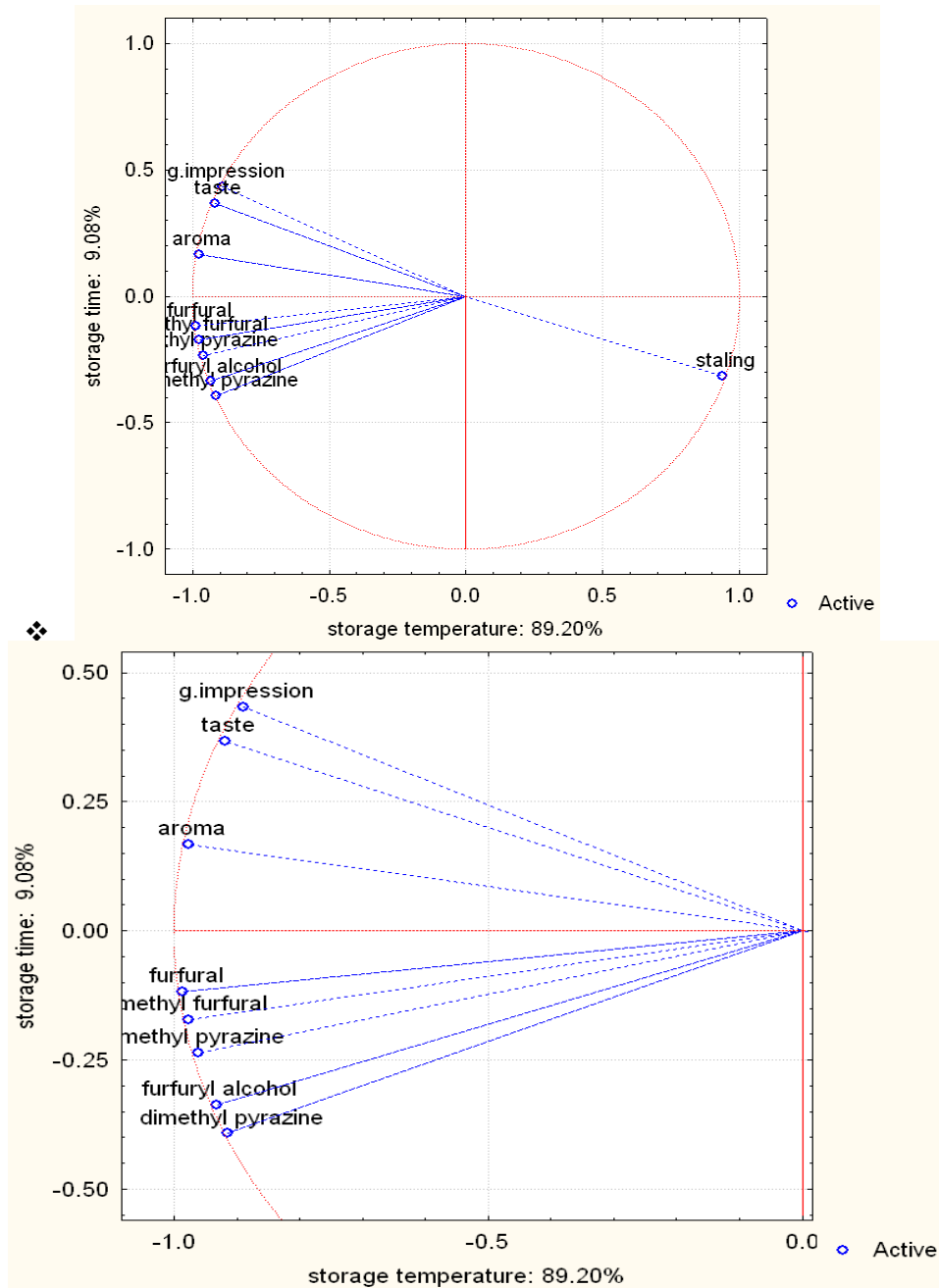
Από το παραπάνω σχήμα παρατηρείται το πώς επηρεάζει η μία μεταβλητή την άλλη. Ο άξονας x αποτελεί τη συνιστώσα της θερμοκρασίας αποθήκευσης, ενώ ο άξονας y αποτελεί τη συνιστώσα του χρόνου αποθήκευσης. Η συνεισφορά της θερμοκρασίας αποθήκευσης στην ολική διακύμανση φαίνεται να είναι αρκετά μεγάλη (93,84%). Τόσο οι οργανοληπτικές ιδιότητες της συνολικής αρέσκειας, της γεύσης και του αρώματος, όσο και οι πτητικές ουσίες βρίσκονται κοντά στον άξονα x. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ισχυρή συσχέτιση με τη θερμοκρασία αποθήκευσης τόσο των αντικειμενικών όσο και των οργανοληπτικών δεδομένων.

Οι παράμετροι που απέχουν ελάχιστα μεταξύ τους, αυτές επηρεάζουν το μοντέλο με παρόμοιο τρόπο. Συνεπώς, οι οργανοληπτικές ιδιότητες συνολική αρέσκεια, γεύση και άρωμα έχουν την ίδια επίδραση, όπως και οι ουσίες διμέθυλο πυραζίνη – φουρφουράλη – μέθυλο φουρφουράλη. Αυτό σημαίνει ότι, όταν το άρωμα είναι αρεστό και λαμβάνει μεγάλη βαθμολογία, το ίδιο θα συμβαίνει και με τη γεύση και με τη συνολική αρέσκεια. Αντίστοιχα, τη συμπεριφορά που παρουσιάζει η ουσία διμέθυλο πυραζίνη, την ίδια συμπεριφορά θα παρουσιάζουν και οι ουσίες φουρφουράλη και μέθυλο φουρφουράλη.

Όλες οι παράμετροι, τόσο οι οργανοληπτικές όσο και οι αντικειμενικές έχουν πολύ μεγάλη επίδραση κατά τη διεξαγωγή του μοντέλου. Η παλαιότητα (μπαγιάτεμα) συσχετίζεται ισχυρά θετικά με το χρόνο αποθήκευσης, ενώ σε σχέση με τις υπόλοιπες οργανοληπτικές ιδιότητες συσχετίζεται αρνητικά, κάτι που υποδεικνύει πως όσο μεγαλύτερη βαθμολογία λαμβάνει το προϊόν του κλασικού ως προς τη συνολική αρέσκεια, τη γεύση και το άρωμα, τόσο μικρότερη βαθμολογία θα λαμβάνει ως προς την παλαιότητα, δηλαδή τόσο πιο φρέσκο είναι. Αντίστοιχα, η θερμοκρασία αποθήκευσης συσχετίζεται αρνητικά σε σχέση με τις πτητικές ουσίες, κάτι που υποδεικνύει αντίθετη συμπεριφορά των δυο μεταβλητών: όσο η θερμοκρασία αυξάνει, τόσο η συγκέντρωση κάθε ουσίας μειώνεται.



## ❖ Προϊόν στιγμιαίου προϊόντος IG



❖ Σχήμα 6.38: Αποτελέσματα παραγοντικής ανάλυσης για το στιγμιαίο προϊόν IG

Η συνεισφορά της θερμοκρασίας αποθήκευσης στην ολική διακύμανση φαίνεται να είναι μεγάλη (89,2%). Στη συγκεκριμένη περίπτωση, η οργανοληπτική ιδιότητα του αρώματος και οι πτητικές ουσίες φουρφουράλη, φουρφουρυλική αλκοόλη και μέθυλο πυραζίνη βρίσκονται κοντά στον άξονα x. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ισχυρή συσχέτιση με τη θερμοκρασία αποθήκευσης τόσο των αντικειμενικών όσο και των οργανοληπτικών δεδομένων.

Οι οργανοληπτικές ιδιότητες συνολική αρέσκεια και γεύση έχουν την ίδια επίδραση, καθώς και οι ουσίες μέθυλο φουρφουράλη – διμέθυλο πυραζίνη και οι ουσίες φουρφουρική αλκοόλη – φουρφουράλη – μέθυλο πυραζίνη. Όταν η γεύση είναι αρεστή και λαμβάνει μεγάλη βαθμολογία, το ίδιο θα συμβαίνει και με τη συνολική αρέσκεια. Αντίστοιχα, τη συμπεριφορά που παρουσιάζει η ουσία μέθυλο πυραζίνη, την ίδια συμπεριφορά θα παρουσιάζουν και οι ουσίες φουρφουράλη και φουρφουρική αλκοόλη.

Όλες οι παράμετροι, τόσο οι οργανοληπτικές όσο και οι αντικειμενικές έχουν πολύ μεγάλη επίδραση κατά τη διεξαγωγή του μοντέλου. Σε αυτό το προϊόν, η συνολική αρέσκεια και η γεύση συσχετίζονται ισχυρά θετικά με τη θερμοκρασία αποθήκευσης. Σε σχέση με την ιδιότητα της παλαιότητας συσχετίζονται αρνητικά, κάτι που υποδεικνύει πως όσο μεγαλύτερη βαθμολογία λαμβάνει το προϊόν του στιγμιαίου προϊόντος ως προς τη συνολική αρέσκεια, και τη γεύση, τόσο μικρότερη βαθμολογία θα λαμβάνει ως προς την παλαιότητα, δηλαδή τόσο πιο φρέσκο είναι.

## 6.6 Αποτελέσματα μετρήσεων χρώματος

Για κάθε δείγμα που παραλήφθηκε πραγματοποιήθηκε μέτρηση του χρώματος με βάση την κλίμακα L,a,b. Τα δείγματα στο χρόνο μηδέν δεν παρουσίασαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ τους ( $F < F_{crit}$ ) (Π.3.1-3.15). Η ίδια παρατήρηση ισχύει και για όλες τις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν για το σύνολο των προϊόντων. Παρακάτω παρουσιάζονται οι αρχικές μετρήσεις χρώματος (παράμετροι L,a,b) για τα τρία δείγματα καφέ:

**Πίνακας 6.30: Μετρήσεις χρώματος για τα τρία προϊόντα σε χρόνο μηδέν (έναρξη της αποθήκευσης)**

|          | ISL   | Κλασικός | IG    |
|----------|-------|----------|-------|
| <b>L</b> | 51,25 | 52,09    | 51,25 |
| <b>A</b> | -0,20 | 0,60     | 0,19  |
| <b>b</b> | -6,13 | -5,24    | -6,48 |

Μέσω των παραμέτρων L, a και b μπορούν να υπολογιστούν οι παράμετροι για το ολικό χρώμα, με τη χρήση κατάλληλων εξισώσεων που φαίνονται παρακάτω:

$$DE = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \quad (\text{εξίσωση 5.1})$$

$$DC = \sqrt{(a - ao)^2 + (b - bo)^2} \quad (\text{εξίσωση 5.2})$$

Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο μέσος όρος των μετρήσεων χρώματος (παράμετροι L,a,b) για τα τρία δείγματα στους 25°C, 45 °C και 60 °C καθώς και οι παράμετροι ολικού χρώματος DE και DC, όπως αυτές προέκυψαν μετά το πέρας των δειγματοληψιών (Πίνακας 6.1).

**Πίνακας 6.31: μέσος όρος μετρήσεων χρώματος για τα τρία προϊόντα σε θερμοκρασία αποθήκευσης 25 °C**

|           | ISL   | Κλασικός | IG    |
|-----------|-------|----------|-------|
| <b>L</b>  | 51,27 | 51,85    | 51,66 |
| <b>a</b>  | -0,11 | 0,70     | 0,42  |
| <b>b</b>  | -6,24 | -5,18    | -5,68 |
| <b>DC</b> | 0,17  | 0,24     | 0,83  |
| <b>DE</b> | 0,22  | 0,54     | 0,94  |

**Πίνακας 6.32: Μέσος όρος μετρήσεων χρώματος για τα τρία προϊόντα σε θερμοκρασία αποθήκευσης 45 °C**

|           | ISL   | Κλασικός | IG    |
|-----------|-------|----------|-------|
| <b>L</b>  | 51,06 | 52,33    | 51,57 |
| <b>a</b>  | -0,12 | 0,63     | 0,37  |
| <b>b</b>  | -6,38 | -5,17    | -5,96 |
| <b>DC</b> | 0,17  | 0,24     | 0,83  |
| <b>DE</b> | 0,22  | 0,54     | 0,94  |

**Πίνακας 6.33: Μέσος όρος μετρήσεων χρώματος για τα τρία προϊόντα σε θερμοκρασία αποθήκευσης 60 °C**

|           | ISL   | Κλασικός | IG    |
|-----------|-------|----------|-------|
| <b>L</b>  | 51,40 | 52,31    | 51,41 |
| <b>a</b>  | -0,29 | 0,62     | 0,25  |
| <b>b</b>  | -6,56 | -5,13    | -6,15 |
| <b>DC</b> | 0,17  | 0,24     | 0,83  |
| <b>DE</b> | 0,22  | 0,54     | 0,94  |

Τα δείγματα δεν παρουσίασαν σημαντικές μεταβολές στο χρώμα τόσο μεταξύ τους όσο και μεταξύ των διαφορετικών δειγματοληψιών. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και όλοι οι δοκιμαστές κατά τη διεξαγωγή των οργανοληπτικών δοκιμών ως προς το χρώμα και την εμφάνιση των δειγμάτων (Π.2.6-2.14). Γι' αυτό το λόγο, τα δυο αυτά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά δεν μπορούν να αποτελέσουν δείκτη ποιότητας για τον καφέ.

## ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

### ● Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Ο ελληνικός καφές αποτελεί ένα προϊόν με έντονο άρωμα, το οποίο οφείλεται στο έλαιό του και αποτελείται από ένα σύνθετο μίγμα πτητικών ενώσεων. Το έλαιο αυτό, μπορεί να απομονωθεί μέσω διαδικασίας εκχύλισης και στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο σε ουδέτερες αφυδατωμένες βάσεις. Η παρασκευή στιγμιαίου ελληνικού καφέ που να προσεγγίζει σε μεγάλο βαθμό τη γεύση και το άρωμα του κλασικού ελληνικού καφέ αποτελεί μια διεργασία που κερδίζει ολοένα και περισσότερο ενδιαφέρον.

Η παρασκευή ενός νέου προϊόντος απαιτεί και τη μελέτη της διατηρησιμότητας αυτού. Ο καφές είναι ένα σταθερό προϊόν ως προς τις ενζυμικές και μικροβιακές αλλοιώσεις, όχι όμως και ως προς φυσικοχημικές μεταβολές που προκαλούνται μακροπρόθεσμα. Τέτοιες μεταβολές μπορεί να επιταχυνθούν με μεταβολή των συνθηκών αποθήκευσης, όπως είναι η θερμοκρασία. Συνεπώς, η γνώση της διατηρησιμότητας του καφέ και των προϊόντων καφέ ως προς αυτή την παράμετρο είναι απαραίτητη.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία σε πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε η απομόνωση του ελαίου του ελληνικού καφέ μέσω ψυχρής εκχύλισης, με χρήση του εξανίου ως διαλύτη. Το ακατέργαστο έλαιο που προέκυψε παρουσίαζε υψηλή περιεκτικότητα σε πυραζίνες, ουσίες οι οποίες προσδίδουν την αίσθηση του καμμένου. Το έλαιο στη συνέχεια υπέστη εκχύλιση με μίγμα διαλυτών εξανίου και αιθανόλης σε διαφορετικές αναλογίες (0:1, 1:9, 2:8), έτσι ώστε να μειωθούν οι πυραζίνες και να βελτιωθεί η ποιότητά του. Τα κατεργασμένα έλαια, όπως και το αρχικό ακατέργαστο έλαιο αναλύθηκαν ως προς τα αρωματικά τους συστατικά στη συσκευή P&T – GC-MS. Τα αρωματικά προφίλ όλων των ελαίων, εκφρασμένα σε ποσοστά ως προς το αρχικό ακατέργαστο έλαιο, φαίνονται συγκεντρωτικά στον **Πίνακα 1**:

**Πίνακας 1: Σύγκριση των αρωματικών προφίλ των κατεργασμένων ελαίων ως προς το αρχικό ακατέργαστο έλαιο**

| ΟΥΣΙΑ                | ακατέργαστο έλαιο | έλαιο + αιθανόλη | έλαιο + μίγμα εξανίου αιθανόλης (1:9) | έλαιο + μίγμα εξανίου αιθανόλης (2:8) |
|----------------------|-------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| μέθυλο πυραζίνη      | 100               | 44,00            | 22,67                                 | 42,73                                 |
| διμέθυλο πυραζίνη    | 100               | 56,76            | 28,47                                 | 42,32                                 |
| φουρφουράλη          | 100               | 56,78            | 25,95                                 | 44,36                                 |
| φουρφουρλική αλκοόλη | 100               | 77,68            | 25,20                                 | 51,97                                 |
| μέθυλο φουρφουράλη   | 100               | 58,03            | 24,98                                 | 45,24                                 |

Τα κατεργασμένα έλαια χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα σε αφυδατωμένες βάσεις στιγμιαίου καφέ, προς βελτίωση του προκύπτοντος ροφήματος. Χρησιμοποιήθηκαν δυο βάσεις: μια βάση στιγμιαίου ελληνικού καφέ (IG) και μια βάση στιγμιαίου καφέ βιομηχανικής προέλευσης (ISL). Εκτός από τα έλαια, στις βάσεις προστέθηκε και σκόνη αφριστικού, ένα πρόσθετο που γενικά βρίσκει χρήση σε ζεστά στιγμιαία ροφήματα, καθώς σχηματίζει ένα στρώμα από φυσαλίδες αέρα, για τη βελτίωση της υψής του ροφήματος. Όλα τα ροφήματα στιγμιαίου καφέ παρασκευάζονταν με την προσθήκη ζεστού νερού στο μίγμα βάσης – ελαίου – αφριστικού και στη συνέχεια με ανάδευση του προκύπτοντος ροφήματος με ένα μίξερ χειρός.

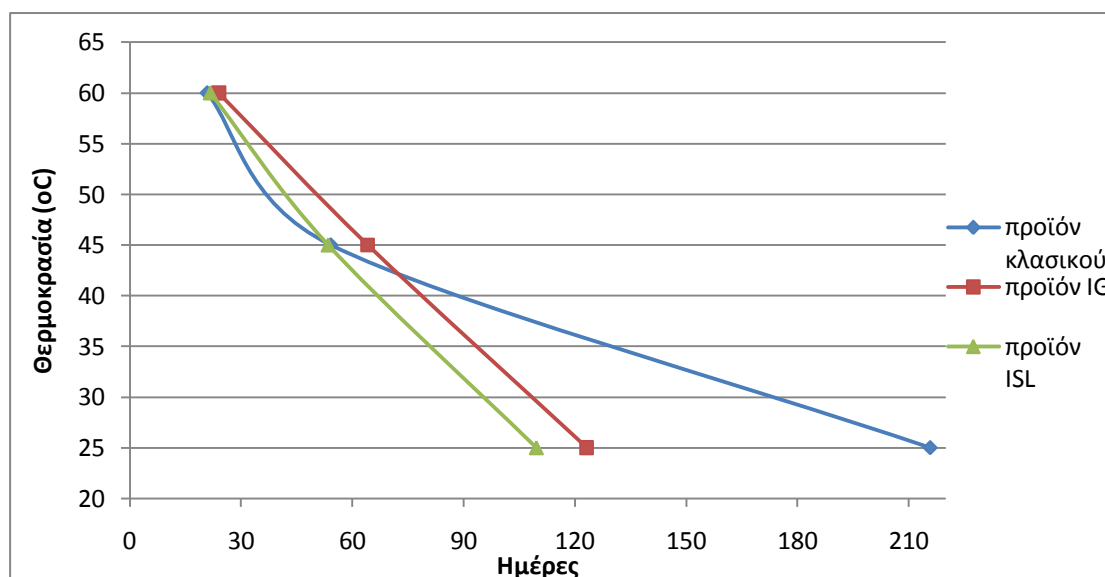
Τα κατεργασμένα έλαια προστέθηκαν στις υδατοδιαλυτές βάσεις και μελετήθηκαν ως προς τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά. Από τα αποτελέσματα των οργανοληπτικών δοκιμών προέκυψε το βέλτιστο έλαιο, το οποίο συγκέντρωσε την υψηλότερη βαθμολογία. Οι δοκιμαστές έκριναν ως πιο αποδεκτό το έλαιο το οποίο είχε εκχυλιστεί με μίγμα εξανίου και αιθανόλης σε αναλογία 2:8. Το έλαιο αυτό προσέδωσε στη βάση την αίσθηση του καβουρδισμένου, σε ικανοποιητικό βαθμό. Η συγκεκριμένη κατεργασία, όπως φαίνεται και από τον **Πίνακα 1**, μείωσε την περιεκτικότητα σε πυραζίνες πάνω από 50% σε σύγκριση με το αρχικό έλαιο.

Οργανοληπτικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν και κατά την προσθήκη της σκόνης αφριστικού στο μίγμα βάσης-ελαίου. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν υπέδειξαν ότι η προσθήκη αυτή βελτιώνει τόσο την εμφάνιση, λόγω σχηματισμού αφρού στην κορυφή του ροφήματος, όσο και τη συνολική αρέσκεια, καθώς προσδίδεται μια ήπια κρεμώδης αίσθηση στο ρόφημα.

Με βάση τα αποτελέσματα όλων των προαναφερθέντων οργανοληπτικών δοκιμών υπολογίστηκε τελικά η σύσταση των τελικών προϊόντων στιγμιαίου καφέ. Οι αναλογίες συστατικών που προέκυψαν ήταν οι εξής: **74,41%** υδατοδιαλυτή βάση, **18,15%** έλαιο κατεργασμένο με μίγμα εξανίου-αιθανόλης (αναλογία 2:8), **7,44%** σκόνη αφριστικού. Ακολούθησε η μελέτη της διατηρησιμότητας των τελικών προϊόντων στιγμιαίου καφέ. Εκτός από τα προϊόντα αυτά, χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς και ένα προϊόν κλασικού ελληνικού καφέ, το οποίο προέκυψε μετά από ανάμιξη του ελληνικού καφέ με τη σκόνη αφριστικού έτσι ώστε να προσεγγίζει περισσότερο τις οργανοληπτικές ιδιότητες των προϊόντων στιγμιαίου καφέ.

Η διατηρησιμότητα των τελικών προϊόντων μελετήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, στους 25, 45 και 60 °C. Τα δείγματα στους 25 °C παρέμειναν αποθηκευμένα για συνολικά 73 ημέρες. Τα δείγματα στους 45 και 60 °C παρέμειναν αποθηκευμένα για 48 και 20 ημέρες αντίστοιχα. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα

λαμβάνονταν δείγματα από κάθε θερμοκρασία. Για κάθε σειρά δειγμάτων που παραλαμβάνονταν πραγματοποιούνταν οργανοληπτικές δοκιμές αρεσκείας και αξιολόγησης με κλίμακες (1-9) προκειμένου να εξακριβωθεί τελικά ο χρόνος ζωής του κάθε προϊόντος αλλά και η υποβάθμιση της ποιότητας του με την πάροδο του χρόνου. Τα δεδομένα ως προς τη συνολική αρέσκεια προσαρμόστηκαν ικανοποιητικά ( $R^2=0,83-0,99$ ) σε γραμμική εξίσωση της μορφής:  $B = -ksens \cdot t + B_0$  (**εξίσωση 6.1**), από όπου και υπολογίστηκαν οι χρόνοι ζωής για κάθε προϊόν, σε κάθε θερμοκρασία αποθήκευσης (**Σχήμα 1**).



**Σχήμα 1: Σύγκριση των χρόνων ζωής (ημέρες) κάθε προϊόντος σε κάθε θερμοκρασία αποθήκευσης (25, 45, 60 °C)**

Τα δυο προϊόντα στιγμιαίου καφέ παρουσίασαν παρόμοιους χρόνους ζωής σε όλες τις θερμοκρασίες αποθήκευσης. Ως προς το δείγμα αναφοράς, οι χρόνοι ζωής ήταν παρόμοιοι στην περίπτωση των 45 και 60°C, ενώ στη θερμοκρασία περιβάλλοντος το δείγμα αναφοράς παρουσίασε σημαντικά μεγαλύτερο χρόνο ζωής.

Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στην ποιότητα των προϊόντων (συνολική αρέσκεια) περιγράφηκε από την εξίσωση Arrhenius:  $lnksens = lnksens[ref] + \frac{Ea}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)$  (**εξίσωση 6.2**), μέσω της οποίας υπολογίστηκαν οι τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης κάθε προϊόντος (**Πίνακας 2**). Το δείγμα αναφοράς παρουσίασε μεγαλύτερη εξάρτηση από τη μεταβολή της θερμοκρασίας, κάτι που δικαιολογείται και από τους χρόνους ζωής του προϊόντος. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ο κλασικός ελληνικός είχε διάρκεια ζωής πάνω από 200 ημέρες, ενώ καθώς οι θερμοκρασία αποθήκευσης αυξήθηκε στους 45 και 60 °C, η διάρκεια ζωής του μειώθηκε δραματικά, στις 60 και 30 ημέρες αντίστοιχα. Τα προϊόντα στιγμιαίου καφέ υπέδειξαν μικρότερη

εξάρτηση από τη μεταβολή της θερμοκρασίας, η αύξηση της οποίας επέφερε σχεδόν υποδιπλασιασμό του χρόνου ζωής τους.

**Πίνακας 2: Τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης κάθε προϊόντος με βάση τη συνολική αρέσκεια**

| προϊόν   | Ea (kJ/mol) |
|----------|-------------|
| Κλασικός | 54,7        |
| IG       | 35,2        |
| ISL      | 35,5        |

Όσον αφορά τα επιμέρους οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, για την μεν παλαιότητα τα δεδομένα προσαρμόστηκαν στη γραμμική εξίσωση 6.1, ενώ για τη γεύση και το άρωμα τα δεδομένα είχαν πιο ικανοποιητική προσαρμογή σε εκθετική εξίσωση της μορφής:  $B = B_0 \cdot e^{-kt}$  (**εξίσωση 6.3**). Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στην ποιότητα των προϊόντων περιγράφηκε επίσης από την εξίσωση Arrhenius, μέσω της οποίας υπολογίστηκαν οι τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης κάθε προϊόντος. Και πάλι το δείγμα αναφοράς παρουσίασε τη μεγαλύτερη εξάρτηση από τη μεταβολή της θερμοκρασίας με τις τιμές για την ενέργεια ενεργοποίησης να κυμαίνονται μεταξύ **37,2-62,9 kJ/mol**, έναντι των τιμών **22,1-30,1 kJ/mol** για το προϊόν του στιγμιαίου IG και **24,4-29,9 kJ/mol** για το προϊόν του στιγμιαίου ISL.

Η διατηρησιμότητα των τελικών προϊόντων μελετήθηκε και μέσω της υποβάθμισης των αρωματικών τους συστατικών με τη βοήθεια της συσκευής GC-MS. Τα προϊόντα που υποβλήθηκαν σε ανάλυση ήταν το προϊόν του κλασικού ελληνικού καφέ και το προϊόν του στιγμιαίου ελληνικού καφέ IG. Για τα προϊόντα αυτά έγινε μελέτη της υποβάθμισης των αρωματικών τους συστατικών και συγκεκριμένα των πυραζινών και των φουρανικών παραγώγων. Οι αποκρίσεις των αναλύσεων προσαρμόστηκαν σε εκθετική εξίσωση της μορφής  $F = \exp(-k \cdot t)$  (**εξίσωση 6.4**), από όπου και υπολογίστηκαν οι ρυθμοί υποβάθμισης για κάθε πτητική ουσία. Μελετήθηκε επίσης η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στην ποιότητα των προϊόντων μέσω της εξίσωσης Arrhenius, από όπου και υπολογίστηκαν οι τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης κάθε ουσίας. Στον **Πίνακα 3** δίνονται όλες οι τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης, για κάθε ουσία που μελετήθηκε και για κάθε προϊόν.

**Πίνακας 3: Σύγκριση των τιμών για τις ενέργειες ενεργοποίησης του κλασικού ελληνικού και του στιγμιαίου προϊόντος IG**

|                              | Ea (kJ/mol)                       |           | boil. Point |
|------------------------------|-----------------------------------|-----------|-------------|
|                              | Προϊόν κλασικού – δείγμα αναφοράς | Προϊόν IG |             |
| <b>Μέθυλο πυραζίνη</b>       | 66,4                              | 27,9      | 136         |
| <b>Διμέθυλο πυραζίνη</b>     | 77,9                              | 22,9      | 154         |
| <b>Μέθυλο φουρφουράλη</b>    | 86,6                              | 21,2      | 187         |
| <b>Φουρφουράλη</b>           | 112,2                             | 30,5      | 162         |
| <b>Φουρφουρυλική αλκοόλη</b> | 112,9                             | 22,7      | 169         |

Στην περίπτωση του στιγμιαίου προϊόντος κάθε ουσία εμφανίζει παρόμοια εξάρτηση απώλειας με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, καθώς οι ενέργειες ενεργοποίησης εμφανίζουν μικρό εύρος τιμών (9 kJ/mol). Η παραπάνω διαπίστωση έρχεται σε αντίθεση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τον κλασικό ελληνικό καφέ όπου υπάρχει ισχυρή εξάρτηση από τη μεταβολή της θερμοκρασίας και το εύρος τιμών είναι πολύ μεγαλύτερο (46,5 kJ/mol). Στον κλασικό ελληνικό καφέ οι τιμές Ea κάθε ουσίας είναι πολλαπλάσιες σε σχέση με τις ίδιες ουσίες του στιγμιαίου, για παράδειγμα η μέθυλο πυραζίνη έχει 2,4 φορές υψηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης (Ea=66,4 kJ/mol) και η φουρφουρυλική αλκοόλη πενταπλάσια (Ea=112,9 kJ/mol).

### ● Συμπεράσματα

Οι παραπάνω συγκρίσεις καταδεικνύουν τη διαφορετικότητα στους μηχανισμούς απώλειας των βασικών αρωματικών συστατικών στα δυο είδη καφέ και κατ' επέκταση τελικά τη διαφορετικότητα της φύσης του κλασικού ελληνικού και του ενισχυμένου στιγμιαίου. Οι χαμηλότερες τιμές Ea στον ενισχυμένο στιγμιαίο καφέ αποτελούν ένδειξη ότι η θερμοκρασία δεν παίζει τόσο σημαντικό ρόλο, όσο στον κλασικό ελληνικό, για την αποδέσμευση-απώλεια των ουσιών. Η συγκεκριμένη διαπίστωση συνηγορεί υπέρ στη θεώρηση ότι στον κόκκο του ενισχυμένου στιγμιαίου καφέ οι αρωματικές ουσίες έχουν μια επιφανειακή κατανομή, οπότε και χάνονται ευκολότερα, ενώ στον κλασικό η αύξηση της θερμοκρασίας είναι ο σημαντικότερος παράγοντας για την αποδέσμευση των ουσιών που είναι εγκλωβισμένες στη μικροδομή του κόκκου.

Ο συσχετισμός της συμπεριφοράς των αρωματικών ουσιών με τις οργανοληπτικές ιδιότητες μελετήθηκε με χρήση της μεθόδου της ανάλυσης των κύριων συνιστωσών (PCA) για το δείγμα αναφοράς και για το στιγμιαίο καφέ IG. Και για τα δύο προϊόντα η συσχέτιση οργανοληπτικών και αντικειμενικών δεδομένων ήταν ισχυρή ως προς τη θερμοκρασία αποθήκευσης. Επίσης, το οργανοληπτικό χαρακτηριστικό της



παλαιότητας παρουσίασε αρνητική επίδραση με τα υπόλοιπα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Οι πτητικές ενώσεις όμως, συσχετίστηκαν με διαφορετικό τρόπο στα δυο προϊόντα. Συγκεκριμένα, για την περίπτωση του προϊόντος του κλασικού, η ανάλυση κατέδειξε ότι οι ουσίες διμέθυλο πυραζίνη – φουρφουράλη – μέθυλο φουρφουράλη επηρεάζονται με τον ίδιο τρόπο, όπως και οι ουσίες μέθυλο πυραζίνη – φουρφουρική αλκοόλη. Αντίθετα, για την περίπτωση του στιγμιαίου προϊόντος IG η ανάλυση κατέδειξε ότι οι ουσίες φουρφουρική αλκοόλη – φουρφουράλη – μέθυλο πυραζίνη είναι εκείνες που επηρεάζονται με παρόμοιο τρόπο και αντίστοιχα οι διμέθυλο πυραζίνη – μέθυλο φουρφουράλη.

Για κάθε προϊόν και κάθε δείγμα που παραλαμβάνονταν γίνονταν και μετρήσεις του χρώματος. Ως προς τη μεταβολή του χρώματος, τα δείγματα δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές ούτε μεταξύ τους ούτε με την πάροδο του χρόνου αποθήκευσης. Άρα, διαπιστώθηκε ότι το χρώμα δεν θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης ποιότητας στα προϊόντα του καφέ.

### ● Προτάσεις

- ✓ Το στιγμιαίο προϊόν ISL δεν έδωσε επαναλήψιμα αποτελέσματα κατά την ενόργανη ανάλυση, κάτι που οφείλεται στη δομή του, καθώς παρουσίαζε μεγαλύτερους κόκκους σε σχέση με τα άλλα δυο προϊόντα. Η μη επαναλήψιμη εκχύλιση ενδεχομένως να οφείλεται στην ανεπαρκή διαβροχή των μεγαλύτερων αυτών κόκκων από το μη συμβατό διαλύτη του εξανίου. Το προϊόν αυτό θα μπορούσε να μελετηθεί περαιτέρω, με τη χρήση κάποιου άλλου διαλύτη, ο οποίος να έχει την ικανότητα να διαβρέξει σε ικανοποιητικό βαθμό τους κόκκους και να επιτύχει με αυτό τον τρόπο την επαναλήψιμη εκχύλιση.
- ✓ Η παρούσα εργασία αποτελεί μια πρώτη προσέγγιση ως προς τη μελέτη της διατηρησιμότητας των προϊόντων στιγμιαίου καφέ. Με βάση τα αποτελέσματα που συγκεντρώθηκαν θα μπορούσε να σχεδιαστεί εκ νέου η ίδια μελέτη, η οποία όμως θα αποτελείται από περισσότερες δειγματοληψίες κατά τα χρονικά διαστήματα στα οποία παρατηρούνται οι μεγαλύτερες απώλειες αρωματικών συστατικών. Για παράδειγμα θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι στην περίπτωση της θερμοκρασίας των 60°C η κρίσιμη περίοδος όπου χάνεται το μεγαλύτερο μέρος του αρώματος είναι οι 5 ημέρες.
- ✓ Ως δείκτες ποιότητας των προϊόντων στιγμιαίου καφέ βρέθηκαν οι πυραζίνες (μέθυλο- και διμέθυλο-) καθώς και τα φουρανικά παράγωγα (φουρφουράλη, φουρφουρική αλκοόλη και μέθυλο φουρφουράλη). Με βελτιστοποίηση των συνθηκών της αναλυτικής μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε (GC-MS) ίσως θα μπορούσε να γίνει

συσχέτιση της ποιότητας των προϊόντων στιγμιαίου καφέ και με άλλες πτητικές ουσίες, εξίσου σημαντικές για το άρωμα του καφέ, όπως είναι οι θειούχες ενώσεις.

- ✓ Τα στιγμιαία προϊόντα καφέ IG και ISL παρασκευάζονταν και καταναλώνονταν ως ζεστά ροφήματα. Θα είχε ενδιαφέρον μια μελέτη που να εξετάζει την αποδεκτότητα των συγκεκριμένων προϊόντων κατά την κατανάλωσή τους ως κρύα ροφήματα.
- ✓ Η μελέτη της διατηρησιμότητας στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία επέδειξε τιμές ενεργότητας νερού σε ένα εύρος από 0,15-0,35. Θα αποτελούσε όμως μια ενδιαφέρουσα ερευνητικά πρόταση η μελέτη της επίδρασης της ενεργότητας νερού, όταν αυτή παραμένει σταθερή σε μεγαλύτερες τιμές (>0,4).
- ✓ Η μελέτη του στιγμιαίου προϊόντος IG μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου θα μπορούσε να δώσει σημαντικές πληροφορίες ως προς την επακριβή δομή του προϊόντος. Έτσι, θα προέκυπταν πιο ολοκληρωμένα συμπεράσματα σε σχέση με την υπόθεση που έγινε παραπάνω, ότι στον κόκκο του ενισχυμένου στιγμιαίου καφέ οι αρωματικές ουσίες έχουν μια επιφανειακή κατανομή, οπότε και χάνονται ευκολότερα. Οπότε, θα μπορούσε να προκύψει και μια μέθοδος για τον εγκλωβισμό των ουσιών στη μικροδομή του κόκκου.
- ✓ Το πειραματικό προϊόν του στιγμιαίου ελληνικού καφέ που αποτέλεσε το αντικείμενο μελέτης της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, έχει τη δυνατότητα βιομηχανικής εφαρμογής. Θεωρείται λοιπόν σκόπιμη η περαιτέρω αύξηση της διατηρησιμότητας και η βελτίωση των οργανοληπτικών του χαρακτηριστικών, ώστε το καινοτόμο αυτό προϊόν να προσεγγίσει ακόμα περισσότερο τις αντίστοιχες ιδιότητες του κλασικού ελληνικού καφέ βιομηχανικής παραγωγής.

---

## ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Alves R.M.V., Bordin M.R. (1998). Shelf life prediction of instant coffee by mathematical method, *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, 18: 19-24
2. Amerine M.A., Pangborn R.M., Roessler E.B. (1965). *Principles of Sensory Evaluation of Food*, New York: Academic Press
3. Andriot I., Le Qere J.L., Guichard E. (2004). Interactions between coffee melanoidins and flavor compounds: impact of freeze-drying (method and time) and roasting degree of coffee on melanoidins retention capacity, *Food Chemistry*, 85 (2): 289-294
4. Anese A., Nicoli M.C. (2003). Antioxidant properties of ready-to-drink coffee beverages, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 942-946
5. Anese A., Manzocco L., Malfini E. (2005). Effect of coffee physical structure on volatile release, *Eur food Res technol*, 221: 434-438
6. Balzer H.H. (2001). Acids in coffee. In: Clarke R.J., Vitzthum O.G., editors. *Coffee: Recent Developments*, p. 18-32
7. Belitz H.D., Grosch W., Schieberle P. (2004). *Food Chemistry*
8. Buffo R.A., Cardelli-Freire C. (2004). Coffee Flavor: an overview, *Flavor and Fragrance Journal*, 19 (2): 99-104
9. Calabretta P.J. (1978). Synthesis of some substituted pyrazines and their olfactive properties, *Perfum. Flavor*, 3 (3): 33-42
10. Calligaris S., Manzocco L., Conte L.S., Nicoli M.C. (2004b). Application of a modified Arrhenius equation for the evaluation of the oxidation rate of sunflower oil at subzero temperatures, *Journal of Food Science*, 69: 361-366
11. Calligaris S., Manzocco L., Nicoli M.C. (2007). Modelling the temperature dependence of oxidation rate in water-in-oil emulsions stored at sub-zero temperatures, *Food Chemistry*, 101: 1019-1024

- 
12. Calligaris S., Da Pieve S., Kravina G., Manzocco L., Nicoli M.C. (2008). Shelf life prediction of bread sticks by using oxidation indices: a validation study, *Journal of Food Science*, 73 (2): E51-E56
  13. Cardelli C., Labuza T.P. (2001). Application of Weibull hazard analysis to the determination of the shelf life of roasted and ground coffee, *Lebensm. Wiss. Technol.*, 34: 273-278
  14. Charles Bernard M., Kraehenbuehl K., Roberts D.D. (2003). Influence of coffee brew non-volatiles on coffee brew stability. In: Le Quere J.L., Etievant P., editors. *Flavour research at the dawn of the twenty-first century: proceedings of the 10<sup>th</sup> Weurman Flavour Research Symposium, Beaune, France, 24-28 June 2002*, p. 552-555
  15. Charles Bernard M., Kraehenbuehl K., Rytz A., Roberts D.D. (2005). Interactions between volatile and nonvolatile coffee components, 1. Screening of non volatile components, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (11): 4417-4425
  16. Chemisis Data base on organoleptic properties of perfume and flavor chemicals, Firmenich SA, Geneva, unpublished.
  17. Clarke R.J. (1987). Roasting and grinding. In: Clarke R.J. and Macrae R., editors. *Coffee: Volume 2 – Technology*, London: Elsevier Applied Science, p. 73-197
  18. Clarke R.J. (2003). COFFEE: Instant, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, p. 1493-1498
  19. Clarke R.J. (2003). COFFEE: Roast and Ground, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, p. 1487-1493
  20. Clifford M.N. (1985a). Chlorogenic acids, *Coffee: Chemistry*. Clarke R.J. and Macrae R. editors, Elsevier Applied Science, p. 153-202
  21. Clifford M.N. (1985b). Chemical and Physical Aspects of green coffee and coffee products, *Coffee: Botany, Biochemistry and Production of beans and beverage*. Clifford M.N. and Wilson K.C. editors, Croom Helm AVI, London, p. 305-374

- 
22. Clifford M.N., Johnson K.L., Knight S. (2003). A hierarchical scheme for LC-MS identification of chlorogenic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 2900- 2911
  
  23. Cros E., Faumy G., Goyot B., Rauly M., Vincent J.C. (1980). Changes in roasted Arabica coffee stored in four model packaging. Changes in the volatile fraction. Comparison with a control, *Café, Cacao, The*, 24: 203-225
  
  24. Cserchati T., Forgacs E. (2003). FLAVOR COMPOUNDS: Structures and Characteristics, *Encyclopedia of Food Science and Nutrition*, p. 2509-2517
  
  25. Cserchati T. (2010). *Chromatography of aroma compounds and fragrances*. Berlin: Springer – Verlag, p. 3-4
  
  26. Czerny M., Mayer F., Grosch W. (1999). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 695
  
  27. Daglia M., Papetti A., Gregotti C., Berte F., Gazzani G. (2000). In vitro antioxidant and ex vivo protective activities of green and roasted coffee, *Journal of Agricultural and Food Science*, 48 (5): 1449-1454
  
  28. Delahunty C.M. (2004). ANALYSIS: Sensory Evaluation, *Encyclopedia of Dairy Sciences*, p. 106-110
  
  29. Diez I.E., Gonzalez-Saiz J.M., Pizarro C. (2004). Prediction of sensory properties of espresso from roasted coffee samples by near infrared spectroscopy. In *Analytica chimica acta*, 525: 171-182
  
  30. Ferrari M., Ravera F., De Angelis E., Suggi Liverani F., Navarini L. (2010). Interfacial properties of coffee oils, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 365 (1-3): 79-82
  
  31. Flament I. (2002). Green Coffee: The non-volatile constituents and their contribution as precursors of the flavor of roasted coffee, *Coffee Flavor Chemistry*, p. 12-29
  
  32. Flament I. (2002). From the raw bean to the roasted coffee: Sensory Analysis - determination of qualities and defects: The staling of roasted coffee, *Coffee Flavor Chemistry*, p. 43-53

- 
33. Grosch W. (1998). Flavor of Coffee. A review, *Food/Nahrung*, 42 (6): 344-350
34. Hofmann T., Czerny M., Calligaris S., Schierberle P. (2001). Model studies on the influence of coffee melanoidins on flavor volatiles of coffee beverages, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (5): 2382-2386
35. Hofmann T., Schierberle P. (2002). Chemical interactions between odor-active thiols and melanoidins involved in the aroma staling of coffee beverages, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (1): 319-326
36. Holscher W., Vitzthum O.G., Steinhart H. (1992). Phenyl alcohol – source for odorants in roasted coffee, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40 (4): 655-658
37. Hough G., Wakeling I., Mucci A., Chambers E., Gallardo I.M., Alves L.R. (2006). Numbers of consumers necessary for sensory acceptability tests, *Food Quality Preferences*, 17 (6): 522-526
38. Huang L.F., Wu M., Zhong K.J, Sun X.J, Liang Y.Z., Huang K.L., Guo F. (2007). Fingerprint developing of coffee flavour by gas chromatography- mass spectrometry and combined chemometrics methods. *Analytica chimica acta*, 588: 216-223
39. Hubschmann H.J. (2009). *Hanbook of GC/MS: fundamentals and applications*. Weinheim: Willey-VCH GmbH & Co, KGaA, p. 31-49
40. Hughes E.B., Smith R.F. (1946). The nicotinic acid content of coffee, *Journal Soc Chem Ind*, 65: 284-286
41. Huynh T., Courtet-Compondu M.C., Fumeaux R., Pollien P. (2001). Early lipid oxidation in roasted and ground coffee, *Proceedings of the 19<sup>th</sup> International Conference on Coffee Science*, Italy
42. Illy A., Viani R. (2005). *Espresso Coffee: The Science of Quality*, p. 21-28, 203-240
43. Jaya S., Das H. (2004). Effect of maltodextrin, glycerol monostearate and tricalcium phosphate on vacuum dried mango powder properties, *Journal of Food Engineering*, 63 (2): 125-134

- 
44. Johnston W., Frey C.N. (1938). The volatile constituents of roasted coffee, *Journal of Am Chemistry Soc*, 60: 1624-1627
  45. King M.B., Bott T.R. (1993). Extraction of natural products using near-critical solvents, Blackie Academic & Professional: Glasgow, UK
  46. Krings U., Berger R.G. (2001). Antioxidant activity of some roasted foods, *Food Chemistry*, 72 (2): 223-229
  47. Labuza T.P., Heidelbaugh N.D., Silver M., Karel M. (1971). Oxidation at intermediate moisture content, *Journal Am Oil Chem Soc*, 48 (2): 86-90
  48. Labuza T.P., Cardelli C., Andersen B., Shimoni E. (2001). Physical chemistry of carbon dioxide equilibrium and diffusion in tempering and effect on shelf life of fresh roasted ground coffee, *Proc 19<sup>th</sup> ASiC Coll*, CD-ROM
  49. Leite da Silveira T.M., Tavares E., Abreu Gloria M.B. (2007). Profile and levels of bioactive amines in instant coffee, *Journal of Food Composition and Analysis*, 20 (6): 451-457
  50. Lopes de Oliveira A., Cabral F.A., Nogueira Eberlin M., Andre Bolini Cordello H.M. (2009). Sensory evaluation of black instant coffee beverage with some volatile compounds present in aromatic oil from roasted coffee, *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, 29 (1)
  51. Lopez-Galilea I., Andriot I., De Pena M.P., Cid C., Guichard E. (2008). How does Roasting Process influence the Retention of Coffee Aroma Compounds by Lyophilized Coffee Extract?, *Journal of Food Science*, 73 (3)
  52. Mannheim C.H., Liu J.X., Gilbert S.G. (1994). Control of water in foods during storage, *Journal of Food Engineering*, 22 (1-4): 509-532
  53. Manzano M., Cocolin L., Cragnolini L., Nicoli M.C., Comi G. (2000). Microbial stability in concentrated coffee brews, *Industrie Alimentari*, 7: 848-853
  54. Manzocco L., Calligaris S., Nicoli M.C. (2006). Modeling bleaching of tomato derivatives at subzero temperatures, *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 54 (4): 1302-1308

- 
55. Manzocco L., Nicoli M.C. (2007). Modeling the effect of water activity and storage temperature on chemical stability of coffee brews, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 6521-6526
56. Manzocco L., Lagazio C. (2009). Coffee brew shelf life modeling by integration of acceptability and quality data, *Food Quality and Preferences*, 20 (1): 24-29
57. Manzocco L., Calligaris S., Nicoli M.C. (2010). Method of shelf life determination and prediction, In: Decker E., McClements J., Elias R., *Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications*, Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, in press
58. Manzocco L., Calligaris S., Nicoli M.C. (2011). Food and beverage stability and shelf life: The stability and shelf life of coffee products, Kilcast D., Subramaniam P. editors, *Woodhead Publishing Ltd*, p. 615-636
59. Masuda H., Mihara S. (1986). Synthesis of alkoxy-, (alkylthio)-, phenoxy-, and (phenylthio) pyrazines and their olfactive properties, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 34: 377-381
60. Mayer F., Grosch W. (2001). Aroma simulation on the basis of the odorant composition of roasted coffee headspace, *Flavor and Fragrances Journal*, 16: 180-190
61. Mc Nair H.M., Miller J.M. (2009) *Basic Gas-Chromatography*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., p. 2
62. Meilgaard M., Civille G.V., Carr B.T. (1991). *Sensory Evaluation Techniques*, 2<sup>nd</sup> ed., CRC Press, Boca Raton
63. Mizrahi S. (2000). Accelerated shelf life tests, In: Kilcast D., Subramaniam P., *The stability and shelf life of Foods*, Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, p. 107-208
64. Mondello L., Tranchida P., Dugo P., Dugo G. (2008) *Comprehensive two-dimensional gas chromatography- mass spectrometry: a review*. Wiley Interscience, DOI 10.1002/ mas.20158
65. Mueller C., Hofmann T. (2007). Quantitative studies on the formation of phenol/2-furfurylthiol conjugates in coffee beverages: toward the



- 
- understanding of the molecular mechanisms of coffee aroma staling, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 4095-4102
- 66.** Murray J.M., Baxter I.A. (2003). SENSORY EVALUATION: Food Acceptability and Sensory Evaluation, *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, p. 5130-5136
- 67.** Nicoli M.C., Anese M., Manzocco L., Lerici C.R. (1997). Antioxidant properties of coffee brews in relation to the roasting degree, *LWT – Food Science Technology*, 30: 292-297
- 68.** Nicoli M.C., Savonitto O. (2005). Physical and chemical changes of roasted coffee during storage, In: Viani R., Illy A., *Espresso Coffee: the Science of Quality*, 2<sup>nd</sup> edition, San Diego, CA: Elsevier Academic Press, p. 230-245
- 69.** Odell G.V. (1974). The role of pyrazine compounds in the flavor of coffee. 6<sup>th</sup> Int. Colloq. Chem. Coffee (Bogota, 4-9.6.1973) (ASIC, 1974), p. 312-318
- 70.** Ortola M.D., Gutierrez C.L., Chilart A., Fito P. (1998). Kinetic study of lipid oxidation in roasted coffee, *Food Science and Technology Inter*, 4: 67-73
- 71.** Perez-Martinez M., Sopelana P., Paz de Pena M., Cid C. (2008b). Changes in volatile compounds and overall aroma profile during storage of coffee brews at 4 and 25 °C, *Journal of Agricultural and Food chemistry*, 56: 3145-3154
- 72.** Pittet A.O., Hruza D.E. (1974). Comparative study of flavor properties of thiazole derivatives, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 22: 264-269
- 73.** Prescott S.C., Emerson R.L., Peakes L.V. (1937a). The staling of coffee, *Food Res*, 2: 1-20
- 74.** Prescott S.C., Emerson R.L., Woodward R.B., Heggie R. (1937b). The staling of coffee, *Food Res*, 2: 165-173
- 75.** Ramos E., Valero E., Ibanez E., Reglero G., Tabera J. (1998). Obtention of a Brewed Coffee Aroma Extract by an Optimized Supercritical CO<sub>2</sub>-based Process, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46 (10): 4011-4016
- 76.** Ribeiro J.S., Augusto F., Salva T.J.G., Thomaziello R.A., Ferreira M.M.C. (2009). Prediction of sensory properties of Brazilian Arabica roasted coffees by

---

headspace solid phase microextraction – gas chromatography and partial least squares, *Analytica Chimica Acta*, 634 (2): 172-179

- 77.** Santos F.J, Galceran M.T. (2003). Modern developments in gas chromatography- mass spectrometry based environmental analysis. *Journal of chromatography*, 1000: 125-151
- 78.** Sanz, C., Maetzu, L., Zapalena, M.J ,(2002) Profiles of volatile compounds and sensory analysis of three blends of coffee : influence of different proportions of Arabica and Robusta and influence of roasting coffee with sugar, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 840-847
- 79.** Schuchmann H. (2009). Coffee – based Beverages, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, p. 1-19
- 80.** Semmelroch P., Grosch W. (1996). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 537
- 81.** Shimoda M., Shibamoto T. (1990). Isolation and identification of headspace volatiles from brewed coffee with an on-column GC/MS method, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38: 802-804
- 82.** Silwar R. (1986). Analytical Techniques for the investigation of coffee aroma, *Trends in Analytical Chemistry*, 5 (3): 78-81
- 83.** Silwar R., Tressl R. (1989). Gaschromatographisch-massenspektrometrische Untersuchung der in Modellsystem Cystein/Methionin/Furfural unter Reastbedingungen gebildeten Aromastoffe, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 189: 205-211
- 84.** Silwar R., Luellmann C. (1993). The aroma composition of the coffee beverage. Quantitative determination of steam-volatile aroma constituents, 15<sup>th</sup> Int. Colloq. Chem. Coffee (Montpellier, 6-11.6.1993) (ASIC, 1993), 2: 873-877
- 85.** Sinesio F. (2005). Sensory Evaluation, *Encyclopedia of Analytical Science*, p. 283-290
- 86.** Sivetz M. (1963). *Coffee processing technology*, 2

- 
87. Spandone J., Liardon R. (1989). Analytical study of the evolution of coffee aroma compounds during storage. In Trezieme Colleque Scientifique Sur le café, Paipa
88. Speer K., Kolling-Speer I. (2001). Lipids, In: Clarke R.J., Vitzthum O.G., Coffee: Recent Developments, Oxford: Blackwell Science Ltd, p. 33-49
89. Spiller M.A. (1998). The chemical components of coffee. In G.A. Spiller (Ed), Caffeine, New York: CRC press
90. Stone H., Sidel J.L. (1993). Sensory Evaluation Practices, 2<sup>nd</sup> ed., Taylor S.L. (Ed.), New York: Academic Press
91. Trugo L.C. (2003). COFFEE: Analysis of Coffee Products, Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, p. 1498-1506
92. Valentova H., Panovska Z. (2003). SENSORY EVALUATION: Taste, Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, p. 5180-5187
93. Vermeiren I., Devlieghere F., Van Beest M., De Kruif N., Debevere J. (1999). Developments in the active packaging of foods, Trends Food Sci Technol, 10: 77-86
94. Viani R., Petracco M. (2007). Coffee, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, p. 1-32
95. Walkowski A. (1981). Changes in factors determining coffee bean quality during storage, Lebensmittelindustrie, 28 (2): 75-76
96. Wang P.S., Kato H., Fujimaki M. (1969). Studies on flavor components of roasted barley. III. The major volatile basic compounds, Agric. Biol. Chem., 33: 1775-1781
97. Wasserman G.S., Bradbury A., Cruz T., Penson S. (2002). Coffee, Kirk – Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 7: 250-271
98. Waterman K.C., Adami R.C. (2005). Accelerating testing: prediction of chemical stability of pharmaceuticals, Int J Pharm, 293: 101-125

99. Yamanashi H., Mizuno C., Yoshida K. (1992). Relationship between fresh – roasted flavor and titrable acidity of stored ground coffee, Japanese Society of Food Science and Technology, 39 (7): 615-619
100. York R., Vaisey-Genser M. (2003). SENSORY EVALUATION: Sensory Characteristics of Human Foods, Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, p. 5125-5130
101. Zellner B., Dugo P., Dugo G., Mondello L. (2007). Gas chromatography –olfactometry in food flavour analysis. Journal of chromatography 1186:123-143

### **ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. Γεωργάκης Σ.Α. (1986). Ποιοτικός έλεγχος τροφίμων, University Studio Press, Θεσσαλονίκη
2. Ταούκης Π., Ωραιοπούλου Β. (2006). Εφαρμοσμένη μικροβιολογία, χημεία και μηχανική διεργασιών τροφίμων, ΕΜΠ, σελ. 79
3. Ταούκης Π., Ωραιοπούλου Β. (2009). Επιστήμη και μηχανική διεργασιών τροφίμων, σελ. 131
4. Αγγελικάκη Φ. (2010). Εκχύλιση αρωματικών ελαίων του καφέ και εφαρμογή στην παραγωγή στιγμιαίου ελληνικού καφέ, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα
5. Μακρή Ε. (2011). Μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας και της ενεργότητας νερού στις αρωματικές ενώσεις ελληνικού καφέ, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### Π-1. Αποτελέσματα ενόργανων αναλύσεων

Στο **Σχήμα Π.1.1** παρουσιάζονται οι ουσίες που ανιχνεύτηκαν στον ελληνικό καφέ, οι χρόνοι έκλουσής τους και το βασικό ιόν.

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

Π.1.1

• Προϊόν κλασικού ελληνικού καφέ

| methyl pyrazine |         |       |      |         |       |      |         |       |
|-----------------|---------|-------|------|---------|-------|------|---------|-------|
| days            | 25oC    |       | Days | 45oC    |       | days | 60oC    |       |
| 0               | 6650290 | 100   | 0    | 6650290 | 100   | 0    | 6650290 | 100   |
| 35              | 5665070 | 85,19 | 14   | 4309263 | 64,80 | 5    | 4957828 | 74,55 |
| 73              | 4766272 | 71,67 | 27   | 2068880 | 31,11 | 14   | 2360162 | 35,49 |
|                 |         |       | 40   | 2081682 | 31,30 | 20   | 1247431 | 18,76 |
|                 |         |       | 48   | 2030174 | 30,53 |      |         |       |

| dimethyl pyrazine |          |       |      |          |       |      |          |       |
|-------------------|----------|-------|------|----------|-------|------|----------|-------|
| days              | 25oC     |       | Days | 45oC     |       | days | 60oC     |       |
| 0                 | 14649638 | 100   | 0    | 14649638 | 100   | 0    | 14649638 | 100   |
| 35                | 13559134 | 92,56 | 14   | 11906577 | 81,28 | 5    | 12372919 | 84,46 |
| 73                | 12325917 | 84,14 | 27   | 7180032  | 49,01 | 14   | 8091893  | 55,24 |
|                   |          |       | 40   | 6631705  | 45,27 | 20   | 5936583  | 40,52 |
|                   |          |       | 48   | 6767812  | 46,20 |      |          |       |

| methyl furfural |         |       |      |         |       |      |         |       |
|-----------------|---------|-------|------|---------|-------|------|---------|-------|
| days            | 25oC    |       | Days | 45oC    |       | days | 60oC    |       |
| 0               | 5502704 | 100   | 0    | 5502704 | 100   | 0    | 5502704 | 100   |
| 35              | 5227291 | 94,99 | 14   | 4389401 | 79,77 | 5    | 4698743 | 85,39 |
| 73              | 4990845 | 90,70 | 27   | 3311948 | 60,19 | 14   | 3302047 | 60,01 |
|                 |         |       | 40   | 3248910 | 59,04 | 20   | 2905162 | 52,80 |
|                 |         |       | 48   | 3317253 | 60,28 |      |         |       |

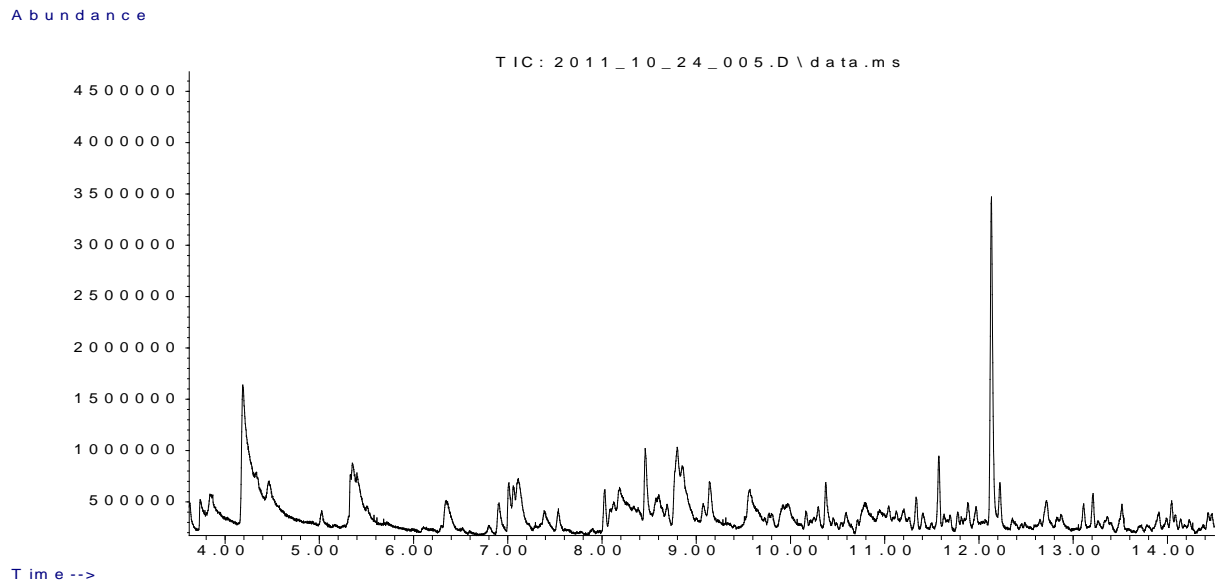
| Furfural |         |       |      |         |       |      |         |       |
|----------|---------|-------|------|---------|-------|------|---------|-------|
| days     | 25oC    |       | Days | 45oC    |       | days | 60oC    |       |
| 0        | 4673497 | 100   | 0    | 4673497 | 100   | 0    | 4673497 | 100   |
| 35       | 4596347 | 98,35 | 14   | 3912972 | 83,73 | 5    | 3554804 | 76,06 |
| 73       | 4477400 | 95,80 | 27   | 2246175 | 48,06 | 14   | 2536900 | 54,28 |
|          |         |       | 40   | 2315385 | 49,54 | 20   | 1514659 | 32,41 |
|          |         |       | 48   | 2538021 | 54,31 |      |         |       |

| furfuryl alcohol |          |       |      |          |       |      |          |       |
|------------------|----------|-------|------|----------|-------|------|----------|-------|
| days             | 25oC     |       | Days | 45oC     |       | days | 60oC     |       |
| 0                | 20910175 | 100   | 0    | 20910175 | 100   | 0    | 20910175 | 100   |
| 35               | 20666924 | 98,84 | 14   | 15403710 | 73,67 | 5    | 18796604 | 89,89 |
| 73               | 20362156 | 97,38 | 27   | 11946473 | 57,13 | 14   | 13452928 | 64,34 |
|                  |          |       | 40   | 11981784 | 57,30 | 20   | 10791104 | 51,61 |
|                  |          |       | 48   | 11376914 | 54,41 |      |          |       |

Π.1.2: αποκρίσεις ποσοτικές και ποσοστιαίες (%) των κύριων πτητικών συστατικών για κάθε θερμοκρασία και χρόνο αποθήκευσης

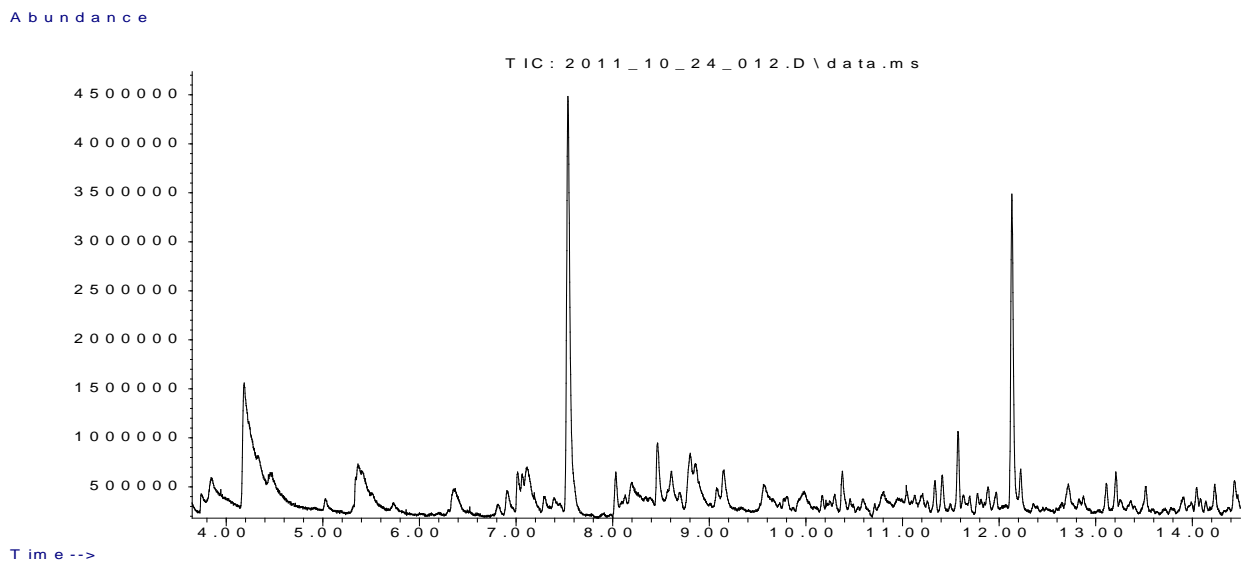
**Π.1.3-Π.1.6: Ενδεικτικά χρωματογραφήματα για το προϊόν του κλασικού ελληνικού**

**ΧΡΟΝΟΣ ΜΗΔΕΝ**



**Π.1.3**

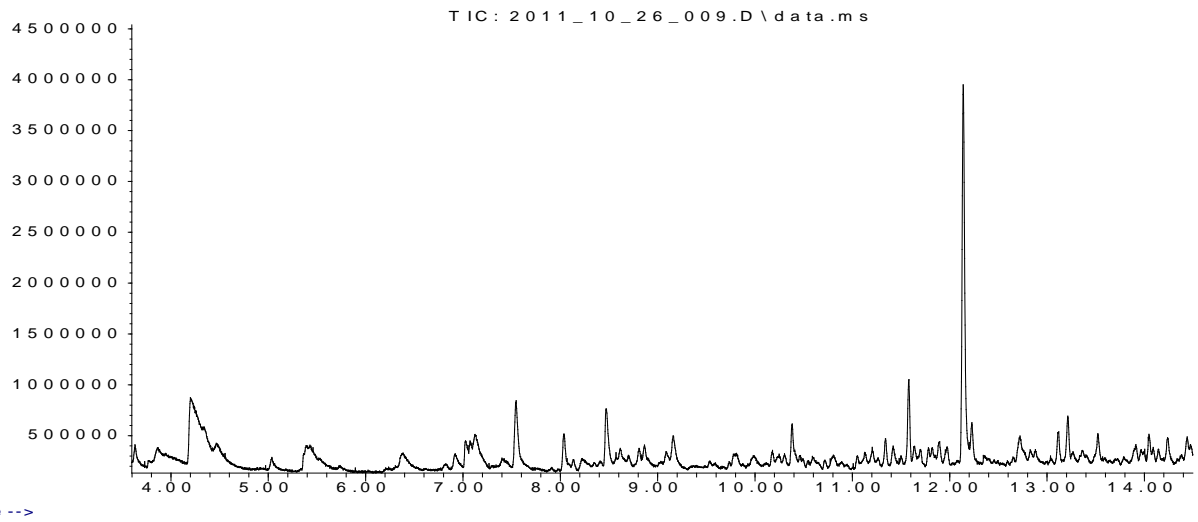
**ΧΡΟΝΟΣ 73 ΗΜΕΡΕΣ (25°C)**



**Π.1.4**

**ΧΡΟΝΟΣ 48 ΗΜΕΡΕΣ (45°C)**

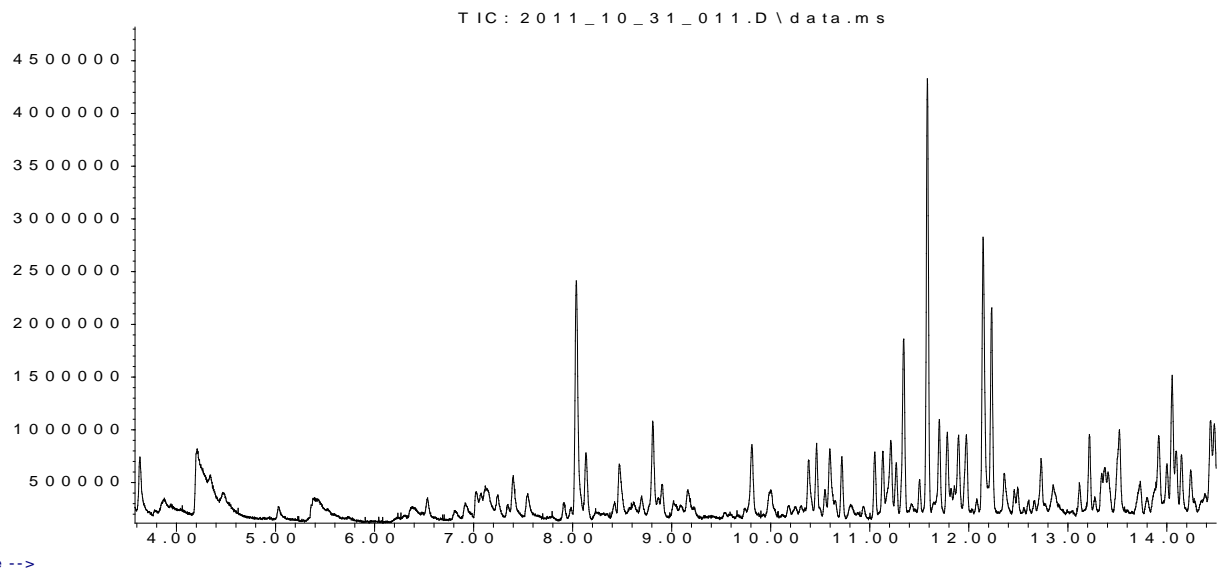
Abundance



**Π.1.5**

**ΧΡΟΝΟΣ 20 ΗΜΕΡΕΣ (60°C)**

Abundance



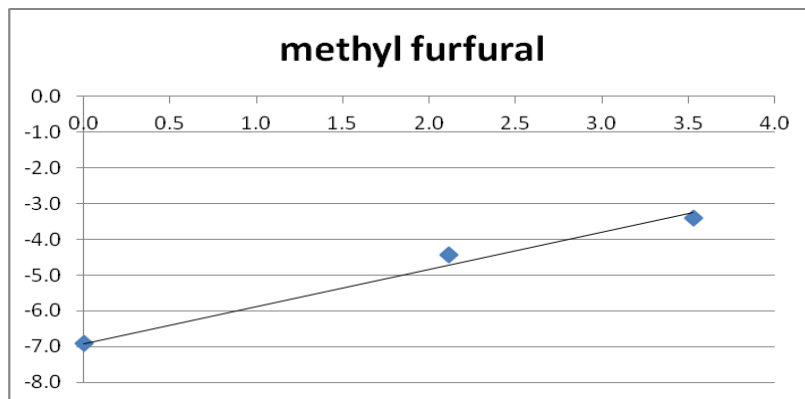
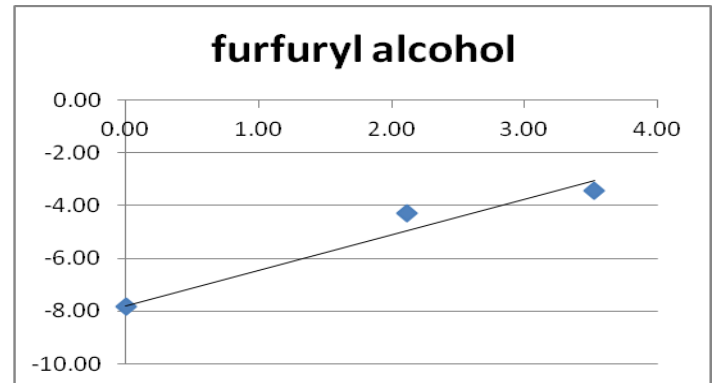
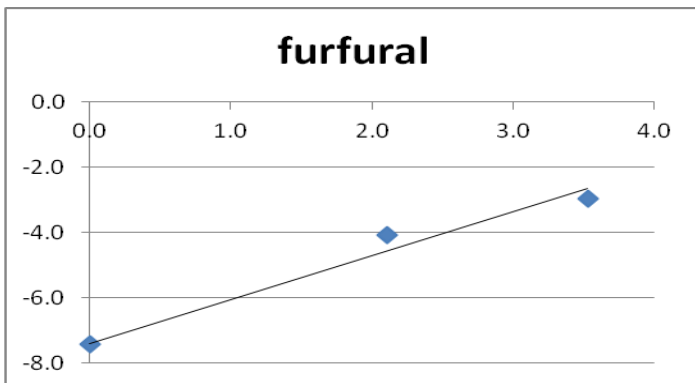
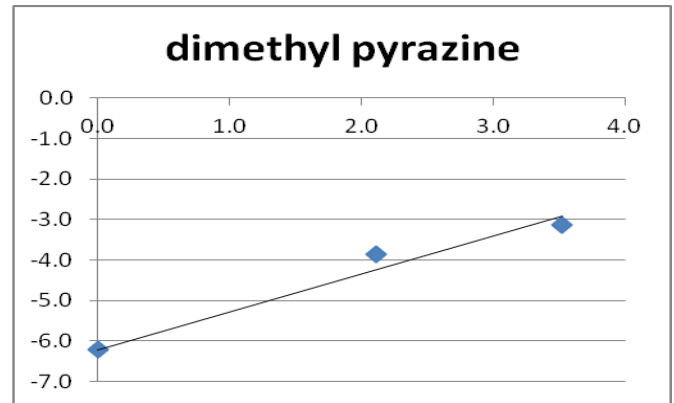
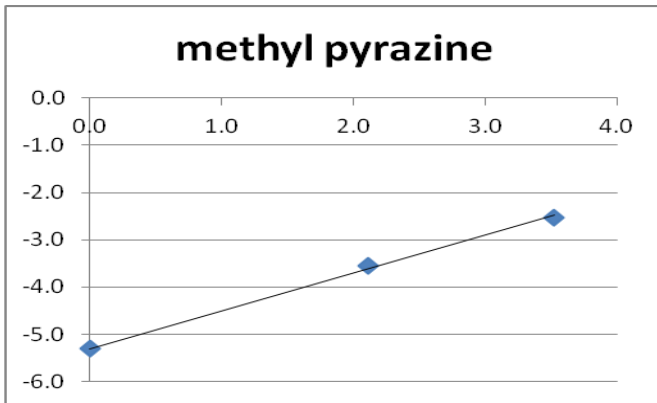
**Π.1.6**



Π.1.7-Π.1.12: Κατασκευή διαγραμμάτων Arrhenius

| T (K) | $(1/T_{ref} - 1/T) \cdot 10^4$ | methyl pyrazine    |               | dimethyl pyrazine  |               | furfural           |               | furfuryl alcohol   |               | methyl furfural    |               |
|-------|--------------------------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|---------------|
|       |                                | $k_{vol} (d^{-1})$ | $\ln k_{vol}$ | $k_{vol} (d^{-1})$ | $\ln k_{vol}$ | $k_{vol} (d^{-1})$ | $\ln k_{vol}$ | $k_{vol} (d^{-1})$ | $\ln k_{vol}$ | $k_{vol} (d^{-1})$ | $\ln k_{vol}$ |
| 298   | 0,00                           | 0,005              | -5,30         | 0,002              | -6,21         | 0,0006             | -7,42         | 0,0004             | -7,82         | 0,001              | -6,91         |
| 318   | 2,11                           | 0,029              | -3,54         | 0,021              | -3,86         | 0,017              | -4,07         | 0,014              | -4,27         | 0,012              | -4,42         |
| 333   | 3,53                           | 0,08               | -2,53         | 0,044              | -3,12         | 0,052              | -2,96         | 0,032              | -3,44         | 0,033              | -3,41         |

Π.1.7



Π.1.8-Π.1.12

- Προϊόν στιγμιαίου ελληνικού καφέ

| methyl pyrazine |          |       |      |          |       |      |          |       |
|-----------------|----------|-------|------|----------|-------|------|----------|-------|
| days            | 25oC     |       | Days | 45oC     |       | days | 60oC     |       |
| 0               | 13065152 | 100   | 0    | 13065152 | 100   | 0    | 13065152 | 100   |
| 35              | 3828280  | 29,3  | 27   | 1702855  | 13,03 | 10   | 1157880  | 8,86  |
| 55              | 1565765  | 11,98 | 48   | 2000162  | 15,31 | 16   | 1311530  | 10,04 |
|                 |          |       |      |          |       | 20   | 1305025  | 9,99  |

| dimethyl pyrazine |          |       |      |          |       |      |          |       |
|-------------------|----------|-------|------|----------|-------|------|----------|-------|
| days              | 25oC     |       | Days | 45oC     |       | days | 60oC     |       |
| 0                 | 15189581 | 100   | 0    | 15189581 | 100   | 0    | 15189581 | 100   |
| 35                | 4369268  | 28,76 | 27   | 3310167  | 21,79 | 10   | 5455814  | 35,92 |
| 55                | 2599424  | 17,11 | 48   | 5631423  | 37,07 | 16   | 3856050  | 25,39 |
|                   |          |       |      |          |       | 20   | 6512075  | 42,87 |

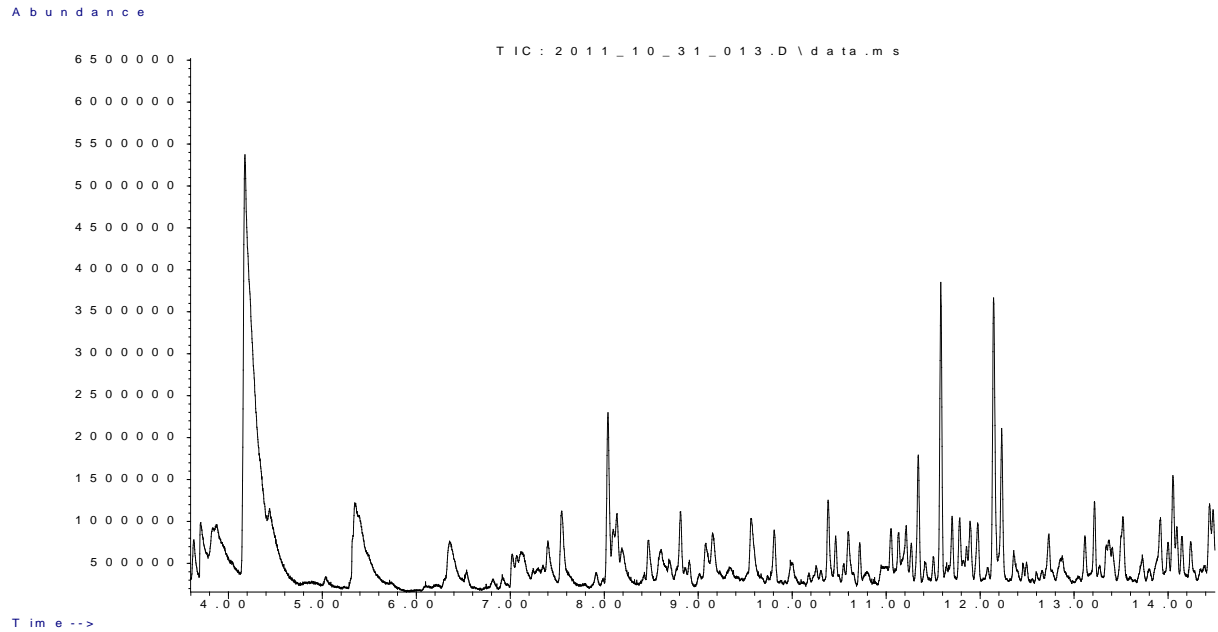
| methyl furfural |         |       |      |         |       |      |         |       |
|-----------------|---------|-------|------|---------|-------|------|---------|-------|
| days            | 25oC    |       | Days | 45oC    |       | days | 60oC    |       |
| 0               | 7370922 | 100   | 0    | 7370922 | 100   | 0    | 7370922 | 100   |
| 35              | 3378790 | 45,84 | 27   | 2472758 | 33,55 | 10   | 3712517 | 50,37 |
| 55              | 1740086 | 23,61 | 48   | 3339790 | 45,31 | 16   | 2746021 | 37,25 |
|                 |         |       |      |         |       | 20   | 3652076 | 49,55 |

| Furfural |         |       |      |         |       |      |         |       |
|----------|---------|-------|------|---------|-------|------|---------|-------|
| days     | 25oC    |       | Days | 45oC    |       | days | 60oC    |       |
| 0        | 8488795 | 100   | 0    | 8488795 | 100   | 0    | 8488795 | 100   |
| 35       | 3519669 | 41,46 | 27   | 1497732 | 17,64 | 10   | 1712551 | 20,17 |
| 55       | 1429613 | 16,84 | 48   | 1467066 | 17,28 | 16   | 1722498 | 20,29 |
|          |         |       |      |         |       | 20   | 1061465 | 12,5  |

| furfuryl alcohol |          |       |      |          |       |      |          |       |
|------------------|----------|-------|------|----------|-------|------|----------|-------|
| days             | 25oC     |       | Days | 45oC     |       | days | 60oC     |       |
| 0                | 45959004 | 100   | 0    | 45959004 | 100   | 0    | 45959004 | 100   |
| 35               | 28627298 | 62,29 | 27   | 19091863 | 41,54 | 10   | 22730978 | 49,46 |
| 55               | 13383503 | 29,12 | 48   | 19888911 | 43,28 | 16   | 20461097 | 44,52 |
|                  |          |       |      |          |       | 20   | 15717559 | 34,2  |

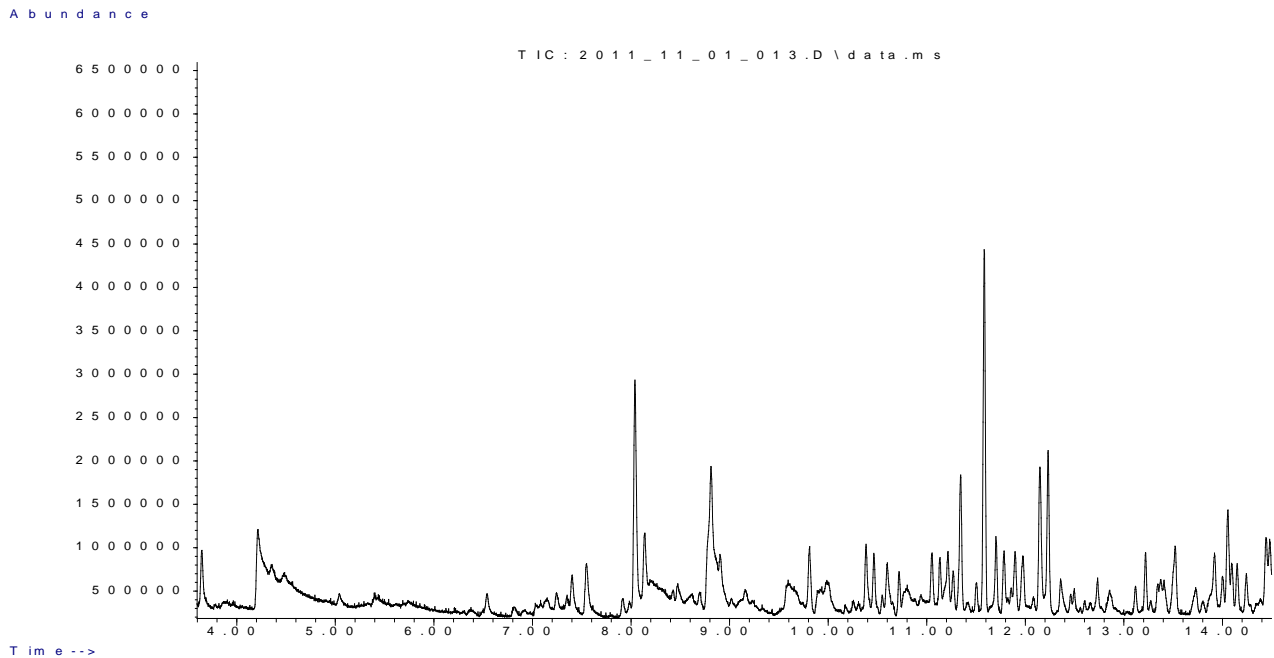
**Π.1.13: αποκρίσεις ποσοτικές και ποσοστιαίες (%) των κύριων πτητικών συστατικών για κάθε θερμοκρασία και χρόνο αποθήκευσης**

**Π.1.14-Π.1.17: Ενδεικτικά χρωματογραφήματα για το προϊόν του στιγμιαίου ελληνικού  
ΧΡΟΝΟΣ ΜΗΔΕΝ**



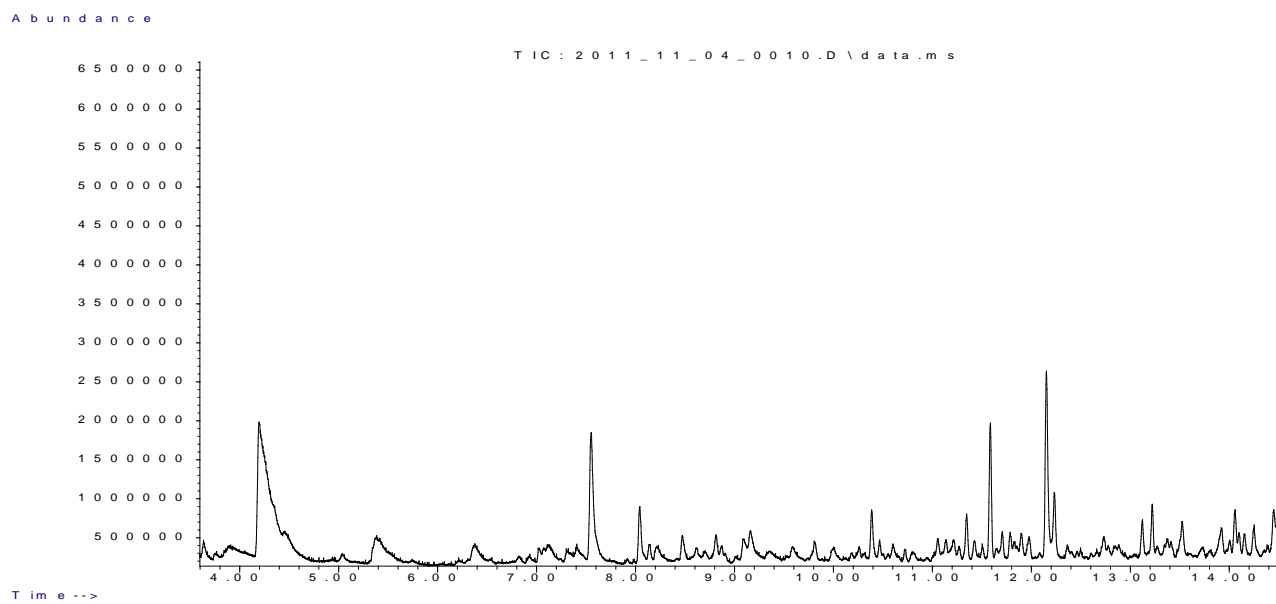
**Π.1.14**

**ΧΡΟΝΟΣ 55 ΗΜΕΡΕΣ (25°C)**



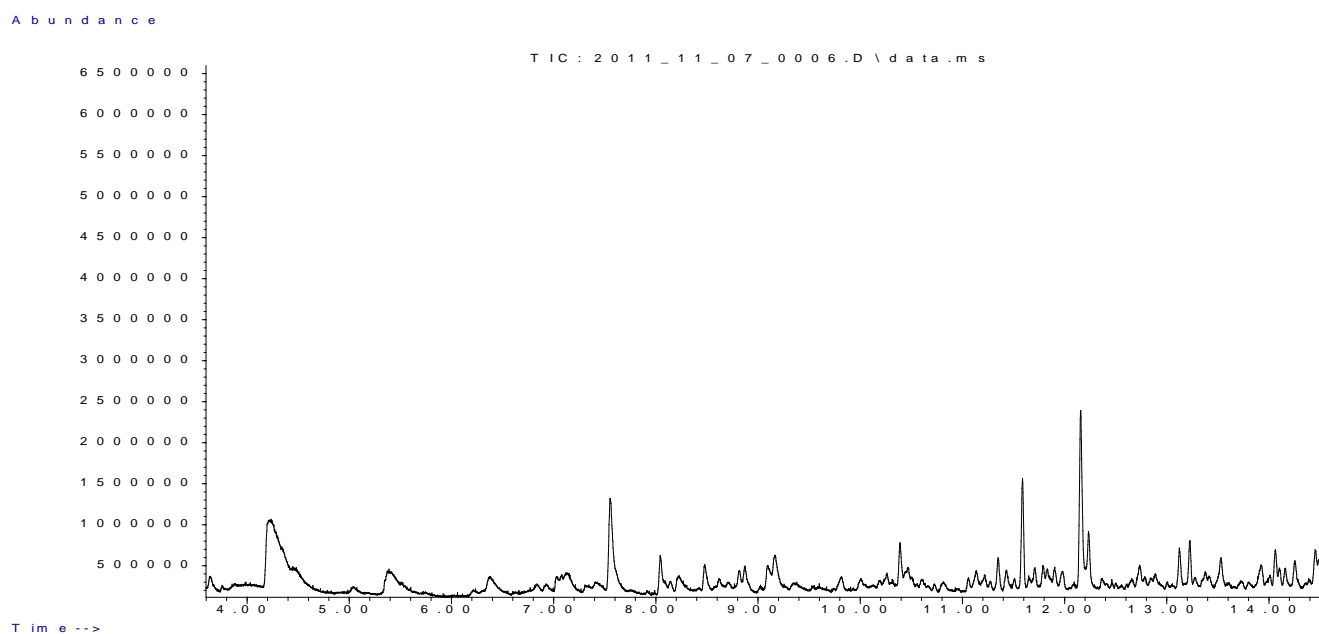
**Π.1.15**

**ΧΡΟΝΟΣ 48 ΗΜΕΡΕΣ (45°C)**



**Π.1.16**

**ΧΡΟΝΟΣ 20 ΗΜΕΡΕΣ (60°C)**

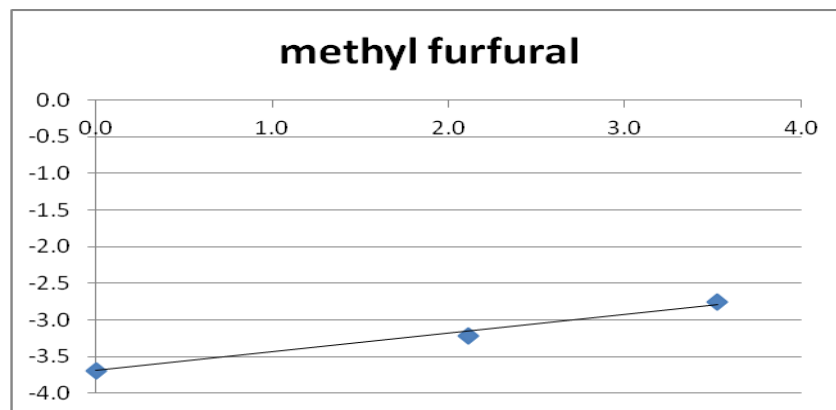
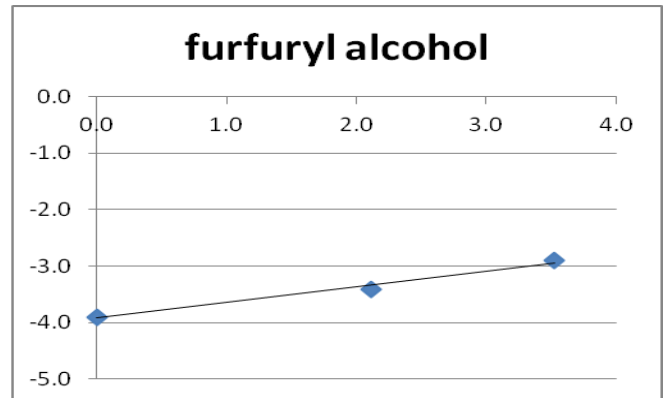
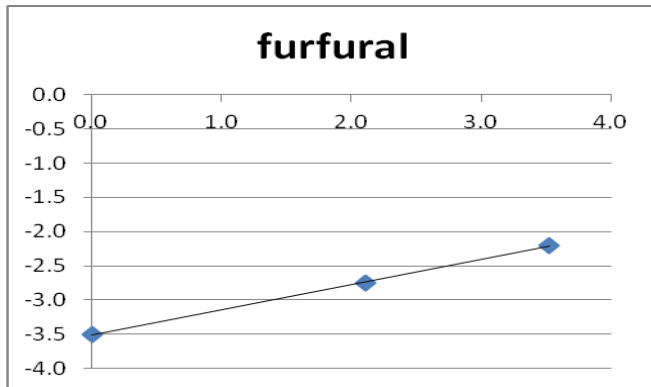
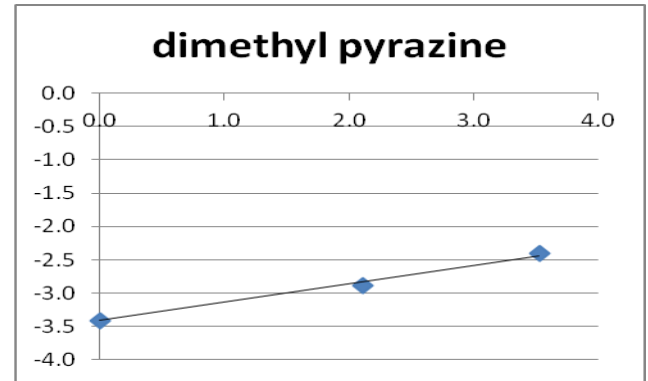
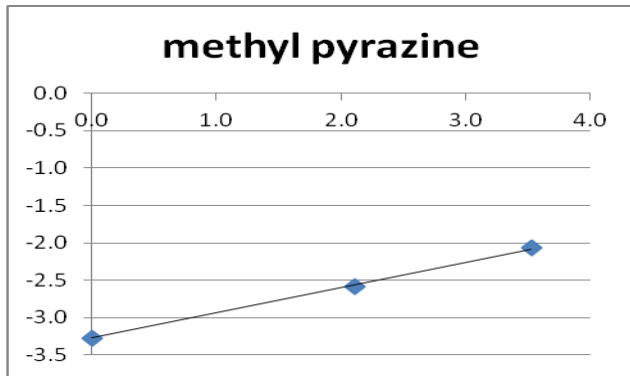


**Π.1.17**

Π.1.18-Π.1.23: Κατασκευή διαγραμμάτων Arrhenius

| T (K) | $(1/T_{ref} - 1/T)$<br>(1/K)*10 <sup>-4</sup> | methyl pyrazine                     |                    | dimethyl pyrazine                   |                    | furfural                            |                    | furfuryl alcohol                    |                    | methyl furfural                     |                    |
|-------|---|-------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|--------------------|
|       |   | k <sub>vol</sub> (d <sup>-1</sup> ) | lnk <sub>vol</sub> | k <sub>vol</sub> (d <sup>-1</sup> ) | lnk <sub>vol</sub> | k <sub>vol</sub> (d <sup>-1</sup> ) | lnk <sub>vol</sub> | k <sub>vol</sub> (d <sup>-1</sup> ) | lnk <sub>vol</sub> | k <sub>vol</sub> (d <sup>-1</sup> ) | lnk <sub>vol</sub> |
| 298   | 0,00  | 0,038                               | -3,27              | 0,033                               | -3,41              | 0,03                                | -3,51              | 0,02                                | -3,91              | 0,025                               | -3,69              |
| 318   | 2,11  | 0,075                               | -2,59              | 0,056                               | -2,88              | 0,064                               | -2,75              | 0,033                               | -3,41              | 0,04                                | -3,22              |
| 333   | 3,53  | 0,126                               | -2,07              | 0,09                                | -2,41              | 0,11                                | -2,21              | 0,055                               | -2,90              | 0,064                               | -2,75              |

Π.1.18



Π.1.19-1.23

## Π-2: Αποτελέσματα οργανοληπτικών δοκιμών

- Αρχικές οργανοληπτικές δοκιμές

| Χαρακτηριστικό     | Βαθμολογία |              |
|--------------------|------------|--------------|
|                    | ΒΑΣΗ SL    | ΒΑΣΗ instant |
| Άρωμα (οσμή/γεύση) | 5,58       | 6,17         |
| Μετάγευση          | 5,50       | 5,17         |
| Off taste          | 4,17       | 2,83         |

Π.2.1: πρώτη οργανοληπτική δοκιμή

| Χαρακτηριστικό     | Βαθμολογία          |                          |
|--------------------|---------------------|--------------------------|
|                    | ΒΑΣΗ SL+ΕΛΑΙΟ 1:1.5 | ΒΑΣΗ instant+ΕΛΑΙΟ 1:1.5 |
| Άρωμα (οσμή/γεύση) | 6,08                | 6,92                     |
| Μετάγευση          | 6,17                | 7,33                     |
| Off taste          | 3,83                | 2,83                     |

Π.2.2: δεύτερη οργανοληπτική δοκιμή

| Χαρακτηριστικό     | Βαθμολογία |                         |                         |                         |
|--------------------|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                    | ΚΛΑΣΙΚΟΣ   | ΒΑΣΗ SL+ΕΛΑΙΟ (0.666 g) | ΒΑΣΗ SL+ΕΛΑΙΟ (0.999 g) | ΒΑΣΗ SL+ΕΛΑΙΟ (0.333 g) |
| Άρωμα (οσμή/γεύση) | 6,75       | 5,25                    | 5,58                    | 4,33                    |
| Μετάγευση          | 7,25       | 4,00                    | 5,67                    | 3,33                    |
| Off taste          | 1,67       | 5,17                    | 2,5                     | 4,67                    |

Π.2.3: τρίτη οργανοληπτική δοκιμή

| Χαρακτηριστικό     | Βαθμολογία       |              |          |              |
|--------------------|------------------|--------------|----------|--------------|
|                    | SL+ΕΛΑΙΟ με EtOH | SL+ΕΛΑΙΟ 1:9 | ΚΛΑΣΙΚΟΣ | SL+ΕΛΑΙΟ 2:8 |
| Άρωμα (οσμή/γεύση) | 6,42             | 5,42         | 7,38     | 5,92         |
| Μετάγευση          | 4,67             | 5,00         | 5,83     | 5,33         |
| Off taste          | 4,00             | 4,17         | 2,08     | 5,00         |

Π.2.4: τέταρτη οργανοληπτική δοκιμή

| Χαρακτηριστικό     | Βαθμολογία       |              |          |              |
|--------------------|------------------|--------------|----------|--------------|
|                    | SL+ΕΛΑΙΟ με EtOH | SL+ΕΛΑΙΟ 1:9 | ΚΛΑΣΙΚΟΣ | SL+ΕΛΑΙΟ 2:8 |
| Άρωμα (οσμή/γεύση) | 6,75             | 5,88         | 7,38     | 5,96         |
| Μετάγευση          | 5,92             | 5,42         | 6,67     | 7,00         |
| Off taste          | 4,17             | 4,83         | 2,50     | 2,33         |

Π.2.5: πέμπτη οργανοληπτική δοκιμή

- Τελικές οργανοληπτικές δοκιμές

**Π.2.6: Προϊόν κλασικού ελληνικού σε θερμοκρασία αποθήκευσης 25°C**

| <b>Χρώμα</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 7,17             |
| 2            | 17                          | 7,33             |
| 3            | 35                          | 7,50             |
| 4            | 55                          | 7,75             |
| 5            | 73                          | 7,92             |

| <b>Εμφάνιση</b> |                             |                  |
|-----------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή     | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1               | 0                           | 7,75             |
| 2               | 17                          | 7,25             |
| 3               | 35                          | 7,83             |
| 4               | 55                          | 7,42             |
| 5               | 73                          | 7,58             |

| <b>Υφή (στο στόμα)</b> |                             |                  |
|------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή            | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                      | 0                           | 7,33             |
| 2                      | 17                          | 7,50             |
| 3                      | 35                          | 7,58             |
| 4                      | 55                          | 7,50             |
| 5                      | 73                          | 7,75             |

| <b>Γεύση</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 7,83             |
| 2            | 17                          | 7,58             |
| 3            | 35                          | 7,33             |
| 4            | 55                          | 7,00             |
| 5            | 73                          | 7,00             |

| <b>Αίσθηση Καμμένου</b> |                             |                  |
|-------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή             | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                       | 0                           | 2,17             |
| 2                       | 17                          | 1,50             |
| 3                       | 35                          | 1,17             |
| 4                       | 55                          | 1,83             |
| 5                       | 73                          | 1,17             |

| <b>Ανεπιθύμητη (Off-taste)</b> |                             |                  |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή                    | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                              | 0                           | 1,17             |
| 2                              | 17                          | 3,33             |
| 3                              | 35                          | 2,33             |
| 4                              | 55                          | 3,00             |
| 5                              | 73                          | 1,17             |

| <b>Άρωμα (οσμή/γεύση)</b> |                             |                  |
|---------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή               | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                         | 0                           | 7,50             |
| 2                         | 17                          | 7,25             |
| 3                         | 35                          | 7,25             |
| 4                         | 55                          | 6,90             |
| 5                         | 73                          | 6,80             |

| <b>Μετάγευση</b> |                             |                  |
|------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή      | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                | 0                           | 8,00             |
| 2                | 17                          | 6,58             |
| 3                | 35                          | 7,25             |
| 4                | 55                          | 6,75             |
| 5                | 73                          | 7,83             |

| <b>Παλαιότητα</b> |                             |                  |
|-------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή       | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                 | 0                           | 1,00             |
| 2                 | 17                          | 1,58             |
| 3                 | 35                          | 2,12             |
| 4                 | 55                          | 2,25             |
| 5                 | 73                          | 2,33             |

## Π.2.7: Προϊόν κλασικού ελληνικού σε θερμοκρασία αποθήκευσης 45°C

| <b>Χρώμα</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 7,17             |
| 2            | 14                          | 6,80             |
| 3            | 27                          | 7,60             |
| 4            | 40                          | 7,70             |
| 5            | 48                          | 8,00             |

| <b>Εμφάνιση</b> |                             |                  |
|-----------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή     | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1               | 0                           | 7,75             |
| 2               | 14                          | 7,70             |
| 3               | 27                          | 7,60             |
| 4               | 40                          | 8,30             |
| 5               | 48                          | 8,10             |

| <b>Υφή (στο στόμα)</b> |                             |                  |
|------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή            | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                      | 0                           | 7,33             |
| 2                      | 14                          | 7,40             |
| 3                      | 27                          | 7,60             |
| 4                      | 40                          | 7,10             |
| 5                      | 48                          | 6,90             |

| <b>Γεύση</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 7,83             |
| 2            | 14                          | 6,80             |
| 3            | 27                          | 6,58             |
| 4            | 40                          | 6,30             |
| 5            | 48                          | 6,08             |

| <b>Αίσθηση Καμμένου</b> |                             |                  |
|-------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή             | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                       | 0                           | 2,17             |
| 2                       | 14                          | 1,90             |
| 3                       | 27                          | 2,10             |
| 4                       | 40                          | 1,70             |
| 5                       | 48                          | 2,80             |

| <b>Ανεπιθύμητη (Off-taste)</b> |                             |                  |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή                    | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                              | 0                           | 1,17             |
| 2                              | 14                          | 1,80             |
| 3                              | 27                          | 2,00             |
| 4                              | 40                          | 1,60             |
| 5                              | 48                          | 2,60             |

| <b>Αρωμα (οσμή/γεύση)</b> |                             |                  |
|---------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή               | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                         | 0                           | 7,50             |
| 2                         | 14                          | 6,70             |
| 3                         | 27                          | 6,25             |
| 4                         | 40                          | 5,75             |
| 5                         | 48                          | 5,25             |

| <b>Μετάγευση</b> |                             |                  |
|------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή      | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                | 0                           | 8,00             |
| 2                | 14                          | 7,50             |
| 3                | 27                          | 7,25             |
| 4                | 40                          | 6,00             |
| 5                | 48                          | 5,50             |

| <b>Παλαιότητα</b> |                             |                  |
|-------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή       | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                 | 0                           | 1,00             |
| 2                 | 14                          | 1,75             |
| 3                 | 27                          | 2,25             |
| 4                 | 40                          | 2,75             |
| 5                 | 48                          | 2,50             |



**Π.2.8: Προϊόν κλασικού ελληνικού σε θερμοκρασία αποθήκευσης 60°C**

| <b>Χρώμα</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 7,17             |
| 2            | 5                           | 6,43             |
| 3            | 10                          | 7,67             |
| 4            | 14                          | 7,29             |
| 5            | 16                          | 7,50             |
| 6            | 20                          | 7,21             |

| <b>Υφή (στο στόμα)</b> |                             |                  |
|------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή            | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                      | 0                           | 7,33             |
| 2                      | 5                           | 7,00             |
| 3                      | 10                          | 7,33             |
| 4                      | 14                          | 7,29             |
| 5                      | 16                          | 6,86             |
| 6                      | 20                          | 7,14             |

| <b>Αίσθηση Καμμένου</b> |                             |                  |
|-------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή             | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                       | 0                           | 2,17             |
| 2                       | 5                           | 1,50             |
| 3                       | 10                          | 3,00             |
| 4                       | 14                          | 1,50             |
| 5                       | 16                          | 1,50             |
| 6                       | 20                          | 1,83             |

| <b>Άρωμα (οσμή/γεύση)</b> |                             |                  |
|---------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή               | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                         | 0                           | 7,50             |
| 2                         | 5                           | 6,10             |
| 3                         | 10                          | -                |
| 4                         | 14                          | 6,00             |
| 5                         | 16                          | 5,25             |
| 6                         | 20                          | 5,00             |

| <b>Παλαιότητα</b> |                             |                  |
|-------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή       | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                 | 0                           | 1,00             |
| 2                 | 5                           | 2,08             |
| 3                 | 10                          | 2,25             |
| 4                 | 14                          | 2,83             |
| 5                 | 16                          | 3,00             |
| 6                 | 20                          | 3,67             |

| <b>Εμφάνιση</b> |                             |                  |
|-----------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή     | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1               | 0                           | 7,75             |
| 2               | 5                           | 6,71             |
| 3               | 10                          | 7,83             |
| 4               | 14                          | 7,71             |
| 5               | 16                          | 7,36             |
| 6               | 20                          | 7,21             |

| <b>Γεύση</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 7,83             |
| 2            | 5                           | 7,00             |
| 3            | 10                          | 6,33             |
| 4            | 14                          | 6,14             |
| 5            | 16                          | 5,75             |
| 6            | 20                          | 5,67             |

| <b>Ανεπιθύμητη (Off-taste)</b> |                             |                  |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή                    | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                              | 0                           | 1,17             |
| 2                              | 5                           | 1,43             |
| 3                              | 10                          | 2,67             |
| 4                              | 14                          | 1,71             |
| 5                              | 16                          | 1,86             |
| 6                              | 20                          | 2,43             |

| <b>Μετάγευση</b> |                             |                  |
|------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή      | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                | 0                           | 8,00             |
| 2                | 5                           | 6,43             |
| 3                | 10                          | 5,83             |
| 4                | 14                          | 6,50             |
| 5                | 16                          | 6,64             |
| 6                | 20                          | 5,86             |

**Π.2.9: Προϊόν στιγμιαίου ελληνικού (instant) σε θερμοκρασία αποθήκευσης 25°C**

| <b>Χρώμα</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 8,08             |
| 2            | 35                          | 7,42             |
| 3            | 55                          | 7,08             |

| <b>Εμφάνιση</b> |                             |                  |
|-----------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή     | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1               | 0                           | 7,92             |
| 2               | 35                          | 7,67             |
| 3               | 55                          | 6,83             |

| <b>Υφή (στο στόμα)</b> |                             |                  |
|------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή            | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                      | 0                           | 7,33             |
| 2                      | 35                          | 8,00             |
| 3                      | 55                          | 7,08             |

| <b>Γεύση</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 7,50             |
| 2            | 35                          | 6,50             |
| 3            | 55                          | 5,83             |

| <b>Αίσθηση Καμμένου</b> |                             |                  |
|-------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή             | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                       | 0                           | 2,50             |
| 2                       | 35                          | 2,00             |
| 3                       | 55                          | 2,83             |

| <b>Ανεπιθύμητη (Off-taste)</b> |                             |                  |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή                    | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                              | 0                           | 2,33             |
| 2                              | 35                          | 2,08             |
| 3                              | 55                          | 4,17             |

| <b>Άρωμα (οσμή/γεύση)</b> |                             |                  |
|---------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή               | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                         | 0                           | 8,00             |
| 2                         | 35                          | 6,50             |
| 3                         | 55                          | 5,50             |

| <b>Μετάγευση</b> |                             |                  |
|------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή      | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                | 0                           | 7,42             |
| 2                | 35                          | 7,67             |
| 3                | 55                          | 5,83             |

| <b>Παλαιότητα</b> |                             |                  |
|-------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή       | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                 | 0                           | 1,00             |
| 2                 | 35                          | 3,33             |
| 3                 | 55                          | 5,33             |

**Π.2.10: Προϊόν στιγμιαίου ελληνικού (instant) σε θερμοκρασία αποθήκευσης 45°C**

| <b>Χρώμα</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 8,08             |
| 2            | 27                          | 7,50             |
| 3            | 48                          | 7,30             |

| <b>Εμφάνιση</b> |                             |                  |
|-----------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή     | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1               | 0                           | 7,92             |
| 2               | 27                          | 7,30             |
| 3               | 48                          | 7,10             |

| <b>Υφή (στο στόμα)</b> |                             |                  |
|------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή            | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                      | 0                           | 7,33             |
| 2                      | 27                          | 7,10             |
| 3                      | 48                          | 6,90             |

| <b>Γεύση</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 7,50             |
| 2            | 27                          | 6,38             |
| 3            | 48                          | 5,67             |

| <b>Αίσθηση Καμμένου</b> |                             |                  |
|-------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή             | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                       | 0                           | 2,50             |
| 2                       | 27                          | 1,60             |
| 3                       | 48                          | 2,20             |

| <b>Ανεπιθύμητη (Off-taste)</b> |                             |                  |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή                    | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                              | 0                           | 2,33             |
| 2                              | 27                          | 1,60             |
| 3                              | 48                          | 1,90             |

| <b>Άρωμα (οσμή/γεύση)</b> |                             |                  |
|---------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή               | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                         | 0                           | 8,00             |
| 2                         | 27                          | 6,25             |
| 3                         | 48                          | 5,25             |

| <b>Μετάγευση</b> |                             |                  |
|------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή      | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                | 0                           | 7,42             |
| 2                | 27                          | 6,40             |
| 3                | 48                          | 7,00             |

| <b>Παλαιότητα</b> |                             |                  |
|-------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή       | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                 | 0                           | 1,00             |
| 2                 | 27                          | 3,80             |
| 3                 | 48                          | 5,30             |

**Π.2.11: Προϊόν στιγμιαίου ελληνικού (instant) σε θερμοκρασία αποθήκευσης 60°C**

| <b>Χρώμα</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 8,08             |
| 2            | 10                          | 7,33             |
| 3            | 16                          | 7,83             |
| 4            | 20                          | 7,00             |

| <b>Εμφάνιση</b> |                             |                  |
|-----------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή     | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1               | 0                           | 7,92             |
| 2               | 10                          | 7,17             |
| 3               | 16                          | 7,75             |
| 4               | 20                          | 7,17             |

| <b>Υφή (στο στόμα)</b> |                             |                  |
|------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή            | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                      | 0                           | 7,33             |
| 2                      | 10                          | 7,17             |
| 3                      | 16                          | 6,92             |
| 4                      | 20                          | 6,25             |

| <b>Γεύση</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 7,50             |
| 2            | 10                          | 6,50             |
| 3            | 16                          | 6,00             |
| 4            | 20                          | 4,33             |

| <b>Αίσθηση Καμμένου</b> |                             |                  |
|-------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή             | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                       | 0                           | 2,50             |
| 2                       | 10                          | 4,67             |
| 3                       | 16                          | 3,67             |
| 4                       | 20                          | 4,50             |

| <b>Ανεπιθύμητη (Off-taste)</b> |                             |                  |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή                    | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                              | 0                           | 2,33             |
| 2                              | 10                          | 2,58             |
| 3                              | 16                          | 3,58             |
| 4                              | 20                          | 5,33             |

| <b>Άρωμα (οσμή/γεύση)</b> |                             |                  |
|---------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή               | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                         | 0                           | 8,00             |
| 2                         | 10                          | 6,75             |
| 3                         | 16                          | 6,08             |
| 4                         | 20                          | 5,00             |

| <b>Μετάγευση</b> |                             |                  |
|------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή      | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                | 0                           | 7,42             |
| 2                | 10                          | 5,83             |
| 3                | 16                          | 6,08             |
| 4                | 20                          | 4,42             |

| <b>Παλαιότητα</b> |                             |                  |
|-------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή       | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                 | 0                           | 1,00             |
| 2                 | 10                          | 2,33             |
| 3                 | 16                          | 4,00             |
| 4                 | 20                          | 7,00             |

**Π.2.12: Προϊόν στιγμιαίου ελληνικού (SL) σε θερμοκρασία αποθήκευσης 25°C**

| <b>Χρώμα</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 8,08             |
| 2            | 10                          | 8,00             |
| 3            | 16                          | 7,67             |
| 4            | 20                          | 7,67             |

| <b>Εμφάνιση</b> |                             |                  |
|-----------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή     | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1               | 0                           | 7,92             |
| 2               | 10                          | 8,17             |
| 3               | 16                          | 8,17             |
| 4               | 20                          | 8,25             |

| <b>Υφή (στο στόμα)</b> |                             |                  |
|------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή            | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                      | 0                           | 7,33             |
| 2                      | 10                          | 7,00             |
| 3                      | 16                          | 7,00             |
| 4                      | 20                          | 7,25             |

| <b>Γεύση</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 7,50             |
| 2            | 10                          | 6,75             |
| 3            | 16                          | 6,50             |
| 4            | 20                          | 6,00             |

| <b>Αίσθηση Καμμένου</b> |                             |                  |
|-------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή             | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                       | 0                           | 3,00             |
| 2                       | 10                          | 3,00             |
| 3                       | 16                          | 3,33             |
| 4                       | 20                          | 3,58             |

| <b>Ανεπιθύμητη (Off-taste)</b> |                             |                  |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή                    | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                              | 0                           | 2,33             |
| 2                              | 10                          | 4,00             |
| 3                              | 16                          | 4,00             |
| 4                              | 20                          | 3,17             |

| <b>Αρωμα (οσμής/γεύση)</b> |                             |                  |
|----------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή                | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                          | 0                           | 7,50             |
| 2                          | 10                          | 6,92             |
| 3                          | 16                          | 6,50             |
| 4                          | 20                          | 5,50             |

| <b>Μετάγευση</b> |                             |                  |
|------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή      | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                | 0                           | 7,42             |
| 2                | 10                          | 4,83             |
| 3                | 16                          | 5,42             |
| 4                | 20                          | 6,42             |

| <b>Παλαιότητα</b> |                             |                  |
|-------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή       | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                 | 0                           | 1,50             |
| 2                 | 10                          | 2,67             |
| 3                 | 16                          | 3,50             |
| 4                 | 20                          | 5,00             |

**Π.2.13: Προϊόν στιγμιαίου ελληνικού (SL) σε θερμοκρασία αποθήκευσης 45°C**

| <b>Χρώμα</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 8,08             |
| 2            | 14                          | 8,33             |
| 3            | 27                          | 7,33             |
| 4            | 40                          | 7,25             |
| 5            | 48                          | 8,17             |

| <b>Εμφάνιση</b> |                             |                  |
|-----------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή     | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1               | 0                           | 7,92             |
| 2               | 14                          | 7,25             |
| 3               | 27                          | 7,17             |
| 4               | 40                          | 6,92             |
| 5               | 48                          | 7,67             |

| <b>Υφή (στο στόμα)</b> |                             |                  |
|------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή            | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                      | 0                           | 7,33             |
| 2                      | 14                          | 7,25             |
| 3                      | 27                          | 7,17             |
| 4                      | 40                          | 7,08             |
| 5                      | 48                          | 7,25             |

| <b>Γεύση</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 7,50             |
| 2            | 14                          | 6,70             |
| 3            | 27                          | 6,17             |
| 4            | 40                          | 6,08             |
| 5            | 48                          | 5,42             |

| <b>Αίσθηση Καμμένου</b> |                             |                  |
|-------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή             | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                       | 0                           | 3,00             |
| 2                       | 14                          | 2,00             |
| 3                       | 27                          | 2,00             |
| 4                       | 40                          | 2,33             |
| 5                       | 48                          | 1,83             |

| <b>Ανεπιθύμητη (Off-taste)</b> |                             |                  |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή                    | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                              | 0                           | 2,33             |
| 2                              | 14                          | 2,83             |
| 3                              | 27                          | 2,33             |
| 4                              | 40                          | 2,50             |
| 5                              | 48                          | 3,33             |

| <b>Άρωμα (οσμή/γεύση)</b> |                             |                  |
|---------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή               | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                         | 0                           | 7,50             |
| 2                         | 14                          | 6,75             |
| 3                         | 27                          | 6,25             |
| 4                         | 40                          | 6,00             |
| 5                         | 48                          | 5,42             |

| <b>Μετάγευση</b> |                             |                  |
|------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή      | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                | 0                           | 7,42             |
| 2                | 14                          | 6,50             |
| 3                | 27                          | 5,50             |
| 4                | 40                          | 6,00             |
| 5                | 48                          | 5,75             |

| <b>Παλαιότητα</b> |                             |                  |
|-------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή       | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                 | 0                           | 1,50             |
| 2                 | 14                          | 3,00             |
| 3                 | 27                          | 3,50             |
| 4                 | 40                          | 4,25             |
| 5                 | 48                          | 5,00             |

**Π.2.14: Προϊόν στιγμιαίου ελληνικού (SL) σε θερμοκρασία αποθήκευσης 60°C**

| <b>Χρώμα</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 8,08             |
| 2            | 5                           | 8,57             |
| 3            | 10                          | 7,58             |
| 4            | 14                          | 8,14             |
| 5            | 16                          | 8,29             |
| 6            | 20                          | 7,71             |

| <b>Εμφάνιση</b> |                             |                  |
|-----------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή     | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1               | 0                           | 7,92             |
| 2               | 5                           | 7,86             |
| 3               | 10                          | 7,83             |
| 4               | 14                          | 7,29             |
| 5               | 16                          | 7,71             |
| 6               | 20                          | 7,00             |

| <b>Υφή (στο στόμα)</b> |                             |                  |
|------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή            | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                      | 0                           | 7,33             |
| 2                      | 5                           | 7,57             |
| 3                      | 10                          | 7,50             |
| 4                      | 14                          | 7,14             |
| 5                      | 16                          | 7,14             |
| 6                      | 20                          | 7,43             |

| <b>Γεύση</b> |                             |                  |
|--------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή  | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1            | 0                           | 7,50             |
| 2            | 5                           | 6,70             |
| 3            | 10                          | 6,57             |
| 4            | 14                          | 6,43             |
| 5            | 16                          | 6,17             |
| 6            | 20                          | 5,60             |

| <b>Αίσθηση Καμμένου</b> |                             |                  |
|-------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή             | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                       | 0                           | 3,00             |
| 2                       | 5                           | 2,43             |
| 3                       | 10                          | 3,83             |
| 4                       | 14                          | 3,07             |
| 5                       | 16                          | 2,64             |
| 6                       | 20                          | 3,57             |

| <b>Ανεπιθύμητη (Off-taste)</b> |                             |                  |
|--------------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή                    | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                              | 0                           | 2,33             |
| 2                              | 5                           | 3,29             |
| 3                              | 10                          | 3,67             |
| 4                              | 14                          | 2,29             |
| 5                              | 16                          | 1,86             |
| 6                              | 20                          | 2,71             |

| <b>Αρωμα (οσμή/γεύση)</b> |                             |                  |
|---------------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή               | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                         | 0                           | 7,50             |
| 2                         | 5                           | 6,64             |
| 3                         | 10                          | 6,50             |
| 4                         | 14                          | 6,43             |
| 5                         | 16                          | 6,21             |
| 6                         | 20                          | 5,57             |

| <b>Μετάγευση</b> |                             |                  |
|------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή      | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                | 0                           | 7,42             |
| 2                | 5                           | 6,14             |
| 3                | 10                          | 5,83             |
| 4                | 14                          | 7,00             |
| 5                | 16                          | 7,36             |
| 6                | 20                          | 6,21             |

| <b>Παλαιότητα</b> |                             |                  |
|-------------------|-----------------------------|------------------|
| Οργ. Δοκιμή       | Χρόνος Αποθήκευσης (ημέρες) | Βαθμολογία (Μ.Ο) |
| 1                 | 0                           | 1,50             |
| 2                 | 5                           | 2,80             |
| 3                 | 10                          | 3,25             |
| 4                 | 14                          | 3,75             |
| 5                 | 16                          | 5,00             |
| 6                 | 20                          | 5,79             |

**Π.2.15: Δεδομένα κατασκευής διαγραμμάτων Arrhenius ως προς τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά**

| ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΑΡΕΣΚΕΙΑ        |                          |             | Κλασικός                             |                     | IG                                   |                     | ISL                                  |                     |
|--------------------------|--------------------------|-------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------|
| T <sub>storage</sub> , C | T <sub>storage</sub> , K | 1/Tref-1/T  | k <sub>sens</sub> (d <sup>-1</sup> ) | lnk <sub>sens</sub> | k <sub>sens</sub> (d <sup>-1</sup> ) | lnk <sub>sens</sub> | k <sub>sens</sub> (d <sup>-1</sup> ) | lnk <sub>sens</sub> |
| 25                       | 298                      | 0           | 0,0139                               | -4,27587            | 0,0203                               | -3,89713            | 0,0228                               | -3,7809947          |
| 45                       | 318                      | 0,000211051 | 0,0553                               | -2,89498            | 0,039                                | -3,24419            | 0,0467                               | -3,0640111          |
| 60                       | 333                      | 0,000352702 | 0,1434                               | -1,94212            | 0,1045                               | -2,25857            | 0,1148                               | -2,1645638          |

| ΠΑΛΑΙΟΤΗΤΑ               |                          |            | Κλασικός                             |                     | IG                                   |                     | ISL                                  |                     |
|--------------------------|--------------------------|------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------|
| T <sub>storage</sub> , C | T <sub>storage</sub> , K | 1/Tref-1/T | k <sub>stal</sub> (d <sup>-1</sup> ) | lnk <sub>stal</sub> | k <sub>stal</sub> (d <sup>-1</sup> ) | lnk <sub>stal</sub> | k <sub>stal</sub> (d <sup>-1</sup> ) | lnk <sub>stal</sub> |
| 25                       | 298                      | 0          | 0,0218                               | -3,82585            | 0,0753                               | -2,58628            | 0,0413                               | -3,18689            |
| 45                       | 318                      | 0,0002111  | 0,0386                               | -3,2545             | 0,093                                | -2,37516            | 0,0597                               | -2,81842            |
| 60                       | 333                      | 0,0003527  | 0,132                                | -2,02495            | 0,2399                               | -1,42753            | 0,1679                               | -1,78439            |

| ΓΕΥΣΗ                    |                          |            | Κλασικός           |                      | IG                 |                      | ISL                |                      |
|--------------------------|--------------------------|------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| T <sub>storage</sub> , C | T <sub>storage</sub> , K | 1/Tref-1/T | k <sub>taste</sub> | lnk <sub>taste</sub> | k <sub>taste</sub> | lnk <sub>taste</sub> | k <sub>taste</sub> | lnk <sub>taste</sub> |
| 25                       | 298                      | 0          | 0,0021             | -6,16582             | 0,0044             | -5,42615             | 0,0034             | -5,68398             |
| 45                       | 318                      | 0,00021105 | 0,0063             | -5,06721             | 0,0059             | -5,1328              | 0,0063             | -5,06721             |
| 60                       | 333                      | 0,0003527  | 0,0193             | -3,94765             | 0,0211             | -3,85848             | 0,0133             | -4,31999             |

| ΑΡΩΜΑ                    |                          |            | Κλασικός                              |                      | IG                                    |                      | ISL                                   |                      |
|--------------------------|--------------------------|------------|---------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|----------------------|
| T <sub>storage</sub> , C | T <sub>storage</sub> , K | 1/Tref-1/T | k <sub>aroma</sub> (d <sup>-1</sup> ) | lnk <sub>aroma</sub> | k <sub>aroma</sub> (d <sup>-1</sup> ) | lnk <sub>aroma</sub> | k <sub>aroma</sub> (d <sup>-1</sup> ) | lnk <sub>aroma</sub> |
| 25                       | 298                      | 0          | 0,0014                                | -6,57128             | 0,0066                                | -5,02069             | 0,0042                                | -5,47267             |
| 45                       | 318                      | 0,0002111  | 0,0071                                | -4,94766             | 0,0089                                | -4,7217              | 0,0064                                | -5,05146             |
| 60                       | 333                      | 0,0003527  | 0,02                                  | -3,91202             | 0,0205                                | -3,88733             | 0,0134                                | -4,3125              |



### Π-3. Μετρήσεις χρώματος

#### Π.3.1: Θερμοκρασία αποθήκευσης 25°C – Παράμετρος L

| days | L     |       |         |
|------|-------|-------|---------|
|      | SL    | Bravo | instant |
| 0    | 51.25 | 52.09 | 51.25   |
| 17   | 51.49 | 52.46 | 51.50   |
| 35   | 51.30 | 51.45 | 51.86   |
| 55   | 51.20 | 52.22 | 51.95   |
| 73   | 51.04 | 51.05 | 51.75   |

Anova: Two-Factor Without Replication

| <i>SUMMARY</i> | <i>Count</i> | <i>Sum</i> | <i>Average</i> | <i>Variance</i> |
|----------------|--------------|------------|----------------|-----------------|
| Row 1          | 3            | 154.59     | 51.53          | 0.2352          |
| Row 2          | 3            | 155.45     | 51.81667       | 0.310433        |
| Row 3          | 3            | 154.61     | 51.53667       | 0.084033        |
| Row 4          | 3            | 155.37     | 51.79          | 0.2793          |
| Row 5          | 3            | 153.84     | 51.28          | 0.1657          |
| Column 1       | 5            | 256.28     | 51.256         | 0.02663         |
| Column 2       | 5            | 259.27     | 51.854         | 0.34163         |
| Column 3       | 5            | 258.31     | 51.662         | 0.08147         |

ANOVA

| <i>Source of Variation</i> | <i>SS</i> | <i>df</i> | <i>MS</i> | <i>F</i> | <i>P-value</i> | <i>F crit</i> |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|---------------|
| Rows                       | 0.58176   | 4         | 0.14544   | 0.95593  | 0.48068        | 3.837853      |
| Columns                    | 0.932173  | 2         | 0.466087  | 3.063437 | 0.102843       | 4.45897       |
| Error                      | 1.21716   | 8         | 0.152145  |          |                |               |
| Total                      | 2.731093  | 14        |           |          |                |               |

**Π.3.2: Θερμοκρασία αποθήκευσης 25°C – Παράμετρος α**

| days | a     |       |         |
|------|-------|-------|---------|
|      | SL    | Bravo | instant |
| 0    | -0.20 | 0.60  | 0.19    |
| 17   | -0.12 | 0.80  | 0.32    |
| 35   | -0.03 | 0.57  | 0.46    |
| 55   | -0.04 | 0.79  | 0.52    |
| 73   | -0.08 | 0.72  | 0.63    |

Anova: Two-Factor Without Replication

| <i>SUMMARY</i> | <i>Count</i> | <i>Sum</i> | <i>Average</i> | <i>Variance</i> |
|----------------|--------------|------------|----------------|-----------------|
| Row 1          | 3            | 0.59       | 0.196667       | 0.160033        |
| Row 2          | 3            | 1          | 0.333333       | 0.211733        |
| Row 3          | 3            | 1          | 0.333333       | 0.102033        |
| Row 4          | 3            | 1.27       | 0.423333       | 0.179233        |
| Row 5          | 3            | 1.27       | 0.423333       | 0.192033        |
|                |              | -          |                |                 |
| Column 1       | 5            | 0.47       | -0.094         | 0.00478         |
| Column 2       | 5            | 3.48       | 0.696          | 0.01133         |
| Column 3       | 5            | 2.12       | 0.424          | 0.02963         |

**ANOVA**

| Source of Variation | SS       | df | MS       | F        | P-value  | F crit   |
|---------------------|----------|----|----------|----------|----------|----------|
| Rows                | 0.103507 | 4  | 0.025877 | 2.605471 | 0.116047 | 3.837853 |
| Columns             | 1.61068  | 2  | 0.80534  | 81.0881  | 4.88E-06 | 4.45897  |
| Error               | 0.079453 | 8  | 0.009932 |          |          |          |
| Total               | 1.79364  | 14 |          |          |          |          |

Π.3.3: Θερμοκρασία αποθήκευσης 25°C – Παράμετρος *b*

| days | b     |       |         |
|------|-------|-------|---------|
|      | SL    | Bravo | instant |
| 0    | -6.13 | -5.24 | -6.48   |
| 17   | -6.17 | -4.85 | -6.25   |
| 35   | -6.21 | -5.49 | -5.48   |
| 55   | -6.33 | -4.96 | -5.03   |
| 73   | -6.44 | -5.34 | -5.17   |

Anova: Two-Factor Without Replication

| SUMMARY  | Count | Sum   | Average  | Variance |
|----------|-------|-------|----------|----------|
| Row 1    | 3     | 17.85 | -5.95    | 0.4087   |
| Row 2    | 3     | 17.27 | -5.75667 | 0.618133 |
| Row 3    | 3     | 17.18 | -5.72667 | 0.175233 |
| Row 4    | 3     | 16.32 | -5.44    | 0.5953   |
| Row 5    | 3     | 16.95 | -5.65    | 0.4753   |
| Column 1 | 5     | 31.28 | -6.256   | 0.01618  |
| Column 2 | 5     | 25.88 | -5.176   | 0.07063  |
| Column 3 | 5     | 28.41 | -5.682   | 0.42187  |

ANOVA

| Source of Variation | SS       | df | MS       | F        | P-value  | F crit   |
|---------------------|----------|----|----------|----------|----------|----------|
| Rows                | 0.40924  | 4  | 0.10231  | 0.503531 | 0.734967 | 3.837853 |
| Columns             | 2.919853 | 2  | 1.459927 | 7.185209 | 0.016355 | 4.45897  |
| Error               | 1.62548  | 8  | 0.203185 |          |          |          |
| Total               | 4.954573 | 14 |          |          |          |          |

**Π.3.4: Θερμοκρασία αποθήκευσης 25°C – Παράμετρος DC**

| days | DC   |       |         |
|------|------|-------|---------|
|      | SL   | Bravo | instant |
| 0    | 0.00 | 0.00  | 0.00    |
| 17   | 0.09 | 0.44  | 0.26    |
| 35   | 0.19 | 0.25  | 1.04    |
| 55   | 0.25 | 0.34  | 1.49    |
| 73   | 0.33 | 0.16  | 1.38    |

Anova: Two-Factor Without Replication

| <i>SUMMARY</i> | <i>Count</i> | <i>Sum</i> | <i>Average</i> | <i>Variance</i> |
|----------------|--------------|------------|----------------|-----------------|
| Row 1          | 3            | 0          | 0              | 0               |
| Row 2          | 3            | 0.791932   | 0.263977       | 0.030424        |
| Row 3          | 3            | 1.475485   | 0.491828       | 0.222957        |
| Row 4          | 3            | 2.075456   | 0.691819       | 0.47628         |
| Row 5          | 3            | 1.870539   | 0.623513       | 0.439147        |
| Column 1       | 5            | 0.859741   | 0.171948       | 0.017117        |
| Column 2       | 5            | 1.184669   | 0.236934       | 0.028428        |
| Column 3       | 5            | 4.169002   | 0.8338         | 0.446921        |

ANOVA

| <i>Source of Variation</i> | <i>SS</i> | <i>df</i> | <i>MS</i> | <i>F</i> | <i>P-value</i> | <i>F crit</i> |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|---------------|
| Rows                       | 0.963116  | 4         | 0.240779  | 1.913321 | 0.20165        | 3.837853      |
| Columns                    | 1.330869  | 2         | 0.665434  | 5.287792 | 0.034402       | 4.45897       |
| Error                      | 1.006748  | 8         | 0.125844  |          |                |               |
| Total                      | 3.300734  | 14        |           |          |                |               |

**Π.3.5: Θερμοκρασία αποθήκευσης 25°C – Παράμετρος DE**

| days | DE   |       |         |
|------|------|-------|---------|
|      | SL   | Bravo | instant |
| 0    | 0.00 | 0.00  | 0.00    |
| 17   | 0.26 | 0.57  | 0.36    |
| 35   | 0.19 | 0.69  | 1.20    |
| 55   | 0.24 | 0.36  | 1.64    |
| 73   | 0.39 | 1.05  | 1.47    |

Anova: Two-Factor Without Replication

| <i>SUMMARY</i> | <i>Count</i> | <i>Sum</i> | <i>Average</i> | <i>Variance</i> |
|----------------|--------------|------------|----------------|-----------------|
| Row 1          | 3            | 0          | 0              | 0               |
| Row 2          | 3            | 1.193441   | 0.397814       | 0.026066        |
| Row 3          | 3            | 2.084254   | 0.694751       | 0.253881        |
| Row 4          | 3            | 2.246085   | 0.748695       | 0.604384        |
| Row 5          | 3            | 2.914449   | 0.971483       | 0.294481        |
| Column 1       | 5            | 1.083739   | 0.216748       | 0.020175        |
| Column 2       | 5            | 2.675492   | 0.535098       | 0.151937        |
| Column 3       | 5            | 4.678998   | 0.9358         | 0.514949        |

ANOVA

| <i>Source of Variation</i> | <i>SS</i> | <i>df</i> | <i>MS</i> | <i>F</i> | <i>P-value</i> | <i>F crit</i> |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|---------------|
| Rows                       | 1.688862  | 4         | 0.422215  | 3.188382 | 0.076353       | 3.837853      |
| Columns                    | 1.29824   | 2         | 0.64912   | 4.901862 | 0.040768       | 4.45897       |
| Error                      | 1.059385  | 8         | 0.132423  |          |                |               |
| Total                      | 4.046486  | 14        |           |          |                |               |

## Π.3.6: Θερμοκρασία αποθήκευσης 45°C – Παράμετρος L

| days | L     |       |         |
|------|-------|-------|---------|
|      | SL    | Bravo | instant |
| 0    | 51.25 | 52.09 | 51.25   |
| 14   | 51.09 | 52.75 | 51.53   |
| 27   | 50.79 | 51.72 | 51.98   |
| 40   | 51.14 | 52.68 | 51.80   |
| 48   | 51.01 | 52.40 | 51.29   |

Anova: Two-Factor Without Replication

| SUMMARY  | Count | Sum    | Average  | Variance |
|----------|-------|--------|----------|----------|
| Row 1    | 3     | 154.59 | 51.53    | 0.2352   |
| Row 2    | 3     | 155.37 | 51.79    | 0.7396   |
| Row 3    | 3     | 154.49 | 51.49667 | 0.391433 |
| Row 4    | 3     | 155.62 | 51.87333 | 0.596933 |
| Row 5    | 3     | 154.7  | 51.56667 | 0.540433 |
| Column 1 | 5     | 255.28 | 51.056   | 0.02968  |
| Column 2 | 5     | 261.64 | 52.328   | 0.18337  |
| Column 3 | 5     | 257.85 | 51.57    | 0.10085  |

ANOVA

| Source of Variation | SS       | df | MS       | F        | P-value  | F crit   |
|---------------------|----------|----|----------|----------|----------|----------|
| Rows                | 0.342973 | 4  | 0.085743 | 0.751618 | 0.58406  | 3.837853 |
| Columns             | 4.094573 | 2  | 2.047287 | 17.94632 | 0.001104 | 4.45897  |
| Error               | 0.912627 | 8  | 0.114078 |          |          |          |
| Total               | 5.350173 | 14 |          |          |          |          |

Π.3.7: Θερμοκρασία αποθήκευσης 45°C – Παράμετρος  $\alpha$ 

| days | a     |       |         |
|------|-------|-------|---------|
|      | SL    | Bravo | instant |
| 0    | -0.20 | 0.60  | 0.19    |
| 14   | -0.15 | 0.62  | 0.35    |
| 27   | -0.11 | 0.63  | 0.64    |
| 40   | -0.07 | 0.70  | 0.47    |
| 48   | -0.06 | 0.59  | 0.22    |

Anova: Two-Factor Without Replication

| SUMMARY  | Count | Sum  | Average  | Variance |
|----------|-------|------|----------|----------|
| Row 1    | 3     | 0.59 | 0.196667 | 0.160033 |
| Row 2    | 3     | 0.82 | 0.273333 | 0.152633 |
| Row 3    | 3     | 1.16 | 0.386667 | 0.185033 |
| Row 4    | 3     | 1.1  | 0.366667 | 0.156233 |
| Row 5    | 3     | 0.75 | 0.25     | 0.1063   |
|          |       | -    |          |          |
| Column 1 | 5     | 0.59 | -0.118   | 0.00337  |
| Column 2 | 5     | 3.14 | 0.628    | 0.00187  |
| Column 3 | 5     | 1.87 | 0.374    | 0.03453  |

ANOVA

| Source of Variation | SS       | df | MS       | F        | P-value  | F crit   |
|---------------------|----------|----|----------|----------|----------|----------|
| Rows                | 0.077107 | 4  | 0.019277 | 1.881262 | 0.207205 | 3.837853 |
| Columns             | 1.438493 | 2  | 0.719247 | 70.19323 | 8.45E-06 | 4.45897  |
| Error               | 0.081973 | 8  | 0.010247 |          |          |          |
| Total               | 1.597573 | 14 |          |          |          |          |

**Π.3.8: Θερμοκρασία αποθήκευσης 45°C – Παράμετρος b**

| days | b     |       |         |
|------|-------|-------|---------|
|      | SL    | Bravo | instant |
| 0    | -6.13 | -5.24 | -6.48   |
| 14   | -6.46 | -5.02 | -5.96   |
| 27   | -6.35 | -5.37 | -5.40   |
| 40   | -6.38 | -4.94 | -5.78   |
| 48   | -6.59 | -5.29 | -6.20   |

Anova: Two-Factor Without Replication

| <i>SUMMARY</i> | <i>Count</i> | <i>Sum</i> | <i>Average</i> | <i>Variance</i> |
|----------------|--------------|------------|----------------|-----------------|
| Row 1          | 3            | 17.85      | -5.95          | 0.4087          |
| Row 2          | 3            | 17.44      | -5.81333       | 0.534533        |
| Row 3          | 3            | 17.12      | -5.70667       | 0.310633        |
| Row 4          | 3            | -17.1      | -5.7           | 0.5232          |
| Row 5          | 3            | 18.08      | -6.02667       | 0.445033        |
| Column 1       | 5            | 31.91      | -6.382         | 0.02847         |
| Column 2       | 5            | 25.86      | -5.172         | 0.03367         |
| Column 3       | 5            | 29.82      | -5.964         | 0.16848         |

ANOVA

| <i>Source of Variation</i> | <i>SS</i> | <i>df</i> | <i>MS</i> | <i>F</i> | <i>P-value</i> | <i>F crit</i> |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|---------------|
| Rows                       | 0.255093  | 4         | 0.063773  | 0.764454 | 0.576986       | 3.837853      |
| Columns                    | 3.776813  | 2         | 1.888407  | 22.63643 | 0.000509       | 4.45897       |
| Error                      | 0.667387  | 8         | 0.083423  |          |                |               |
| Total                      | 4.699293  | 14        |           |          |                |               |



**Π.3.9: Θερμοκρασία αποθήκευσης 45°C – Παράμετρος DC**

| Days | DC   |       |         |
|------|------|-------|---------|
|      | SL   | Bravo | instant |
| 0    | 0.00 | 0.00  | 0.00    |
| 14   | 0.33 | 0.22  | 0.54    |
| 27   | 0.24 | 0.13  | 1.17    |
| 40   | 0.28 | 0.32  | 0.75    |
| 48   | 0.48 | 0.05  | 0.28    |

Anova: Two-Factor Without Replication

| <i>SUMMARY</i> | <i>Count</i> | <i>Sum</i> | <i>Average</i> | <i>Variance</i> |
|----------------|--------------|------------|----------------|-----------------|
| Row 1          | 3            | 0          | 0              | 0               |
| Row 2          | 3            | 1.098732   | 0.366244       | 0.026898        |
| Row 3          | 3            | 1.541114   | 0.513705       | 0.325761        |
| Row 4          | 3            | 1.351931   | 0.450644       | 0.06928         |
| Row 5          | 3            | 0.813425   | 0.271142       | 0.046273        |
| Column 1       | 5            | 1.334076   | 0.266815       | 0.030637        |
| Column 2       | 5            | 0.721542   | 0.144308       | 0.016269        |
| Column 3       | 5            | 2.749584   | 0.549917       | 0.200139        |

ANOVA

| <i>Source of Variation</i> | <i>SS</i> | <i>df</i> | <i>MS</i> | <i>F</i> | <i>P-value</i> | <i>F crit</i> |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|---------------|
| Rows                       | 0.484543  | 4         | 0.121136  | 1.924172 | 0.19981        | 3.837853      |
| Columns                    | 0.432788  | 2         | 0.216394  | 3.437295 | 0.083672       | 4.45897       |
| Error                      | 0.503638  | 8         | 0.062955  |          |                |               |
| Total                      | 1.420969  | 14        |           |          |                |               |

**Π.3.10: Θερμοκρασία αποθήκευσης 45°C – Παράμετρος DE**

| days | DE   |       |         |
|------|------|-------|---------|
|      | SL   | Bravo | instant |
| 0    | 0.00 | 0.00  | 0.00    |
| 14   | 0.37 | 0.70  | 0.61    |
| 27   | 0.52 | 0.39  | 1.38    |
| 40   | 0.30 | 0.67  | 0.93    |
| 48   | 0.54 | 0.31  | 0.28    |

Anova: Two-Factor Without Replication

| <i>SUMMARY</i> | <i>Count</i> | <i>Sum</i> | <i>Average</i> | <i>Variance</i> |
|----------------|--------------|------------|----------------|-----------------|
| Row 1          | 3            | 0          | 0              | 0               |
| Row 2          | 3            | 1.678006   | 0.559335       | 0.028616        |
| Row 3          | 3            | 2.290161   | 0.763387       | 0.288161        |
| Row 4          | 3            | 1.905113   | 0.635038       | 0.100341        |
| Row 5          | 3            | 1.135996   | 0.378665       | 0.019119        |
| Column 1       | 5            | 1.72781    | 0.345562       | 0.047084        |
| Column 2       | 5            | 2.072876   | 0.414575       | 0.081634        |
| Column 3       | 5            | 3.208589   | 0.641718       | 0.292248        |

**ANOVA**

| <i>Source of Variation</i> | <i>SS</i> | <i>df</i> | <i>MS</i> | <i>F</i> | <i>P-value</i> | <i>F crit</i> |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|---------------|
| Rows                       | 1.051498  | 4         | 0.262874  | 3.325604 | 0.069573       | 3.837853      |
| Columns                    | 0.240108  | 2         | 0.120054  | 1.518796 | 0.27597        | 4.45897       |
| Error                      | 0.632365  | 8         | 0.079046  |          |                |               |
| Total                      | 1.923971  | 14        |           |          |                |               |

**Π.3.11: Θερμοκρασία αποθήκευσης 60°C – Παράμετρος L**

| days | L     |       |         |
|------|-------|-------|---------|
|      | SL    | Bravo | instant |
| 0    | 51.25 | 52.09 | 51.25   |
| 5    | 51.74 | 52.68 | 51.32   |
| 10   | 51.50 | 52.53 | 51.48   |
| 14   | 51.11 | 51.82 | 51.46   |
| 16   | 51.49 | 52.66 | 51.41   |
| 20   | 51.29 | 52.07 | 51.54   |

Anova: Two-Factor Without Replication

| <i>SUMMARY</i> | <i>Count</i> | <i>Sum</i> | <i>Average</i> | <i>Variance</i> |
|----------------|--------------|------------|----------------|-----------------|
| Row 1          | 3            | 154.59     | 51.53          | 0.2352          |
| Row 2          | 3            | 155.74     | 51.91333       | 0.484933        |
| Row 3          | 3            | 155.51     | 51.83667       | 0.360633        |
| Row 4          | 3            | 154.39     | 51.46333       | 0.126033        |
| Row 5          | 3            | 155.56     | 51.85333       | 0.489633        |
| Row 6          | 3            | 154.9      | 51.63333       | 0.158633        |
| Column 1       | 6            | 308.38     | 51.39667       | 0.050467        |
| Column 2       | 6            | 313.85     | 52.30833       | 0.130777        |
| Column 3       | 6            | 308.46     | 51.41          | 0.0116          |

ANOVA

| <i>Source of Variation</i> | <i>SS</i> | <i>df</i> | <i>MS</i> | <i>F</i> | <i>P-value</i> | <i>F crit</i> |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|---------------|
| Rows                       | 0.530717  | 5         | 0.106143  | 2.44852  | 0.106956       | 3.325835      |
| Columns                    | 3.276633  | 2         | 1.638317  | 37.79277 | 2.18E-05       | 4.102821      |
| Error                      | 0.4335    | 10        | 0.04335   |          |                |               |
| Total                      | 4.24085   | 17        |           |          |                |               |

Π.3.12: Θερμοκρασία αποθήκευσης 60°C – Παράμετρος  $\alpha$ 

| days | a     |       |         |
|------|-------|-------|---------|
|      | SL    | Bravo | instant |
| 0    | -0.20 | 0.60  | 0.19    |
| 5    | -0.31 | 0.56  | 0.22    |
| 10   | -0.35 | 0.58  | 0.27    |
| 14   | -0.42 | 0.67  | 0.31    |
| 16   | -0.21 | 0.62  | 0.33    |
| 20   | -0.27 | 0.70  | 0.18    |

Anova: Two-Factor Without Replication

| <i>SUMMARY</i> | <i>Count</i> | <i>Sum</i> | <i>Average</i> | <i>Variance</i> |
|----------------|--------------|------------|----------------|-----------------|
| Row 1          | 3            | 0.59       | 0.196667       | 0.160033        |
| Row 2          | 3            | 0.47       | 0.156667       | 0.192233        |
| Row 3          | 3            | 0.5        | 0.166667       | 0.224233        |
| Row 4          | 3            | 0.56       | 0.186667       | 0.308433        |
| Row 5          | 3            | 0.74       | 0.246667       | 0.177433        |
| Row 6          | 3            | 0.61       | 0.203333       | 0.235633        |
| -              |              |            |                |                 |
| Column 1       | 6            | 1.76       | -0.29333       | 0.007147        |
| Column 2       | 6            | 3.73       | 0.621667       | 0.002897        |
| Column 3       | 6            | 1.5        | 0.25           | 0.00396         |

ANOVA

| <i>Source of Variation</i> | <i>SS</i> | <i>df</i> | <i>MS</i> | <i>F</i> | <i>P-value</i> | <i>F crit</i> |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|---------------|
| Rows                       | 0.015161  | 5         | 0.003032  | 0.552765 | 0.733819       | 3.325835      |
| Columns                    | 2.541144  | 2         | 1.270572  | 231.6214 | 4.21E-09       | 4.102821      |
| Error                      | 0.054856  | 10        | 0.005486  |          |                |               |
| Total                      | 2.611161  | 17        |           |          |                |               |

Π.3.13: Θερμοκρασία αποθήκευσης 60°C – Παράμετρος *b*

| days | b     |       |         |
|------|-------|-------|---------|
|      | SL    | Bravo | instant |
| 0    | -6.13 | -5.24 | -6.48   |
| 5    | -6.55 | -5.13 | -6.33   |
| 10   | -6.72 | -5.16 | -6.12   |
| 14   | -6.84 | -5.17 | -6.08   |
| 16   | -6.62 | -5.10 | -5.84   |
| 20   | -6.52 | -4.99 | -6.06   |

Anova: Two-Factor Without Replication

| <i>SUMMARY</i> | <i>Count</i> | <i>Sum</i> | <i>Average</i> | <i>Variance</i> |
|----------------|--------------|------------|----------------|-----------------|
|                |              | -          |                |                 |
| Row 1          | 3            | 17.85      | -5.95          | 0.4087          |
|                |              | -          |                |                 |
| Row 2          | 3            | 18.01      | -6.00333       | 0.584133        |
| Row 3          | 3            | -18        | -6             | 0.6192          |
|                |              | -          |                |                 |
| Row 4          | 3            | 18.09      | -6.03          | 0.6991          |
|                |              | -          |                |                 |
| Row 5          | 3            | 17.56      | -5.85333       | 0.577733        |
|                |              | -          |                |                 |
| Row 6          | 3            | 17.57      | -5.85667       | 0.616233        |
|                |              | -          |                |                 |
| Column 1       | 6            | 39.38      | -6.56333       | 0.058827        |
|                |              | -          |                |                 |
| Column 2       | 6            | 30.79      | -5.13167       | 0.007017        |
|                |              | -          |                |                 |
| Column 3       | 6            | 36.91      | -6.15167       | 0.050257        |

ANOVA

| <i>Source of Variation</i> | <i>SS</i> | <i>df</i> | <i>MS</i> | <i>F</i> | <i>P-value</i> | <i>F crit</i> |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|---------------|
| Rows                       | 0.089378  | 5         | 0.017876  | 0.363974 | 0.861927       | 3.325835      |
| Columns                    | 6.519078  | 2         | 3.259539  | 66.3692  | 1.69E-06       | 4.102821      |
| Error                      | 0.491122  | 10        | 0.049112  |          |                |               |
| Total                      | 7.099578  | 17        |           |          |                |               |

**Π.3.14: Θερμοκρασία αποθήκευσης 60°C – Παράμετρος DC**

| days | DC   |       |         |
|------|------|-------|---------|
|      | SL   | Bravo | instant |
| 0    | 0.00 | 0.00  | 0.00    |
| 5    | 0.43 | 0.12  | 0.15    |
| 10   | 0.61 | 0.08  | 0.37    |
| 14   | 0.74 | 0.10  | 0.42    |
| 16   | 0.49 | 0.14  | 0.66    |
| 20   | 0.40 | 0.27  | 0.42    |

Anova: Two-Factor Without Replication

| <i>SUMMARY</i> | <i>Count</i> | <i>Sum</i> | <i>Average</i> | <i>Variance</i> |
|----------------|--------------|------------|----------------|-----------------|
| Row 1          | 3            | 0          | 0              | 0               |
| Row 2          | 3            | 0.704183   | 0.234728       | 0.030154        |
| Row 3          | 3            | 1.060013   | 0.353338       | 0.069429        |
| Row 4          | 3            | 1.259911   | 0.41997        | 0.103788        |
| Row 5          | 3            | 1.286657   | 0.428886       | 0.068786        |
| Row 6          | 3            | 1.08561    | 0.36187        | 0.006575        |
| Column 1       | 6            | 2.672573   | 0.445429       | 0.063672        |
| Column 2       | 6            | 0.709184   | 0.118197       | 0.007795        |
| Column 3       | 6            | 2.014617   | 0.33577        | 0.052611        |

ANOVA

| <i>Source of Variation</i> | <i>SS</i> | <i>df</i> | <i>MS</i> | <i>F</i> | <i>P-value</i> | <i>F crit</i> |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|---------------|
| Rows                       | 0.395812  | 5         | 0.079162  | 3.524968 | 0.042636       | 3.325835      |
| Columns                    | 0.332887  | 2         | 0.166443  | 7.411438 | 0.010611       | 4.102821      |
| Error                      | 0.224576  | 10        | 0.022458  |          |                |               |
| Total                      | 0.953275  | 17        |           |          |                |               |

**Π.3.15: Θερμοκρασία αποθήκευσης 60°C – Παράμετρος DE**

| days | DE   |       |         |
|------|------|-------|---------|
|      | SL   | Bravo | instant |
| 0    | 0.00 | 0.00  | 0.00    |
| 5    | 0.65 | 0.60  | 0.17    |
| 10   | 0.66 | 0.45  | 0.43    |
| 14   | 0.76 | 0.29  | 0.47    |
| 16   | 0.55 | 0.59  | 0.67    |
| 20   | 0.40 | 0.27  | 0.51    |

Anova: Two-Factor Without Replication

| <i>SUMMARY</i> | <i>Count</i> | <i>Sum</i> | <i>Average</i> | <i>Variance</i> |
|----------------|--------------|------------|----------------|-----------------|
| Row 1          | 3            | 0          | 0              | 0               |
| Row 2          | 3            | 1.4244     | 0.4748         | 0.071198        |
| Row 3          | 3            | 1.54039    | 0.513463       | 0.015733        |
| Row 4          | 3            | 1.511389   | 0.503796       | 0.055934        |
| Row 5          | 3            | 1.807381   | 0.60246        | 0.004312        |
| Row 6          | 3            | 1.178736   | 0.392912       | 0.01448         |
| Column 1       | 6            | 3.013108   | 0.502185       | 0.075413        |
| Column 2       | 6            | 2.194017   | 0.365669       | 0.052083        |
| Column 3       | 6            | 2.255171   | 0.375862       | 0.060694        |

ANOVA

| <i>Source of Variation</i> | <i>SS</i> | <i>df</i> | <i>MS</i> | <i>F</i> | <i>P-value</i> | <i>F crit</i> |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|----------|----------------|---------------|
| Rows                       | 0.687027  | 5         | 0.137405  | 5.411397 | 0.011466       | 3.325835      |
| Columns                    | 0.069396  | 2         | 0.034698  | 1.366493 | 0.298778       | 4.102821      |
| Error                      | 0.253919  | 10        | 0.025392  |          |                |               |
| Total                      | 1.010341  | 17        |           |          |                |               |