

ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ (ΑΤΕΙ)

ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ

Πτυχιακή Εργασία

Μελέτη μεταβολής της ποιότητας των χυμών, πορτοκαλιού, τομάτας και
φράουλας κατά την επεξεργασία τους με όζον.
της σπουδάστριας

ΝΙΚΟΛΕΤΑ ΒΑΣΙΛΑ

Καλαμάτα 2012

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	5
1.1 Ο ΧΥΜΟΣ ΦΡΟΥΤΩΝ ΓΕΝΙΚΑ	5
1.2 Η ΘΡΕΠΤΙΚΗ ΑΞΙΑ ΤΟΥ ΧΥΜΟΥ ΚΑΙ ΤΑ ΟΦΕΛΗ ΤΟΥ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ	5
1.3 Η ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΥΜΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟ ΤΙ ΕΞΑΡΤΑΤΑΙ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	8
2.1 ΕΙΔΗ ΧΥΜΩΝ	8
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	10
3.1 ΧΥΜΟΣ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΥ.....	7
3.2 ΧΥΜΟΣ ΤΟΜΑΤΑΣ	9
3.3 ΧΥΜΟΣ ΦΡΑΟΥΛΑΣ	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	18
4.1 ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΑ.....	13
4.2 ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	21
5.1 ΤΟ ΟΖΟΝ ΓΕΝΙΚΑ.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	23
6.1 ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΣΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΦΡΕΣΚΟΣΤΥΜΕΝΟΥ ΧΥΜΟΥ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΟΖΟΝ.....	23
6.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	23
6.3 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	38
7.1 ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΤΟΜΑΤΑΣ ΑΠΟ ΟΖΟΝΟΠΟΙΗΣΗ	38
7.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	38

7.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	42
7.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	50
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8	51
8.1 ΟΙ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΟΖΟΝ ΣΤΙΣ ΑΝΘΟΚΥΑΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΑΣΚΟΡΒΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΤΟΥ ΧΥΜΟΥ ΦΡΑΟΥΛΑΣ.....	53
8.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	53
8.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	58
8.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	65
ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	66
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	67

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μελέτη αφορά την επίδραση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, του pH, του ποσοστού των διαλυτών στερεών ($^{\circ}\text{Brix}$), της ολικής οξύτητας (TA), την τιμή της θολότητας, την τιμή της μη ενζυμικής αμαύρωσης, τις τιμές χρώματος (L^* , a^* , b^*) και την περιεκτικότητα των χυμών, συγκεκριμένα πορτοκαλοχυμού, τοματοχυμού και φραουλοχυμού, σε ασκορβικό οξύ κατά την επεξεργασία τους με όζον.

Περιλαμβάνει πειράματα σχετικά με την οξονοποίηση των χυμών όπου διεξήχθησαν για την έρευνα του Ιρλανδικού σχεδίου ανάπτυξης μέσω του Μέτρου Θεσμικής Έρευνας Τροφίμων (FIRM), διοικητικά καθορισμένα από το Ιρλανδικό Υπουργείο Γεωργίας και Τροφίμων (DAF).

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών παρατηρείται ότι δεν βρεθήκαν σημαντικές αλλαγές του pH, του ποσοστού των διαλυτών στερεών $^{\circ}\text{Brix}$, της ολικής οξύτητας (TA), την τιμή της θολότητας, την τιμή της μη ενζυμικής αμαύρωσης, τις τιμές χρώματος (L^* , a^* , b^*) και την περιεκτικότητα τους σε ασκορβικό οξύ παρατηρήθηκε όμως εμφανή επίδραση στο χρώμα των χυμών. Έτσι, οι επιδράσεις της οξονοποίησης στις θρεπτικές ιδιότητες των χυμών θα πρέπει να θεωρούνται από τους επεξεργαστές σαν μια τεχνική συντήρησης πριν την υιοθεσία της.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Ο ΧΥΜΟΣ ΦΡΟΥΤΩΝ

Ένα δροσιστικό ρόφημα με τεράστια διατροφική αξία. Όλοι γνωρίζουμε την αξία ενός φρέσκο-στυμμένου χυμού από φρούτα, γιατί εκτός από τη χρωματική πανδαισία και την υπέροχη γεύση που προσφέρει, είναι και μια πηγή πλούσια σε βιταμίνες και φυτικές ίνες. Ένας καλός υγιεινός τρόπος, παράλληλα με το νερό, είναι οι αγνοί φυσικοί χυμοί από φρέσκα φρούτα, που είναι πλούσια πηγή βιταμινών και μετάλλων. Είναι εύγευστοι, εύπεπτοι και τονωτικοί, πίνονται το πρωί, πριν το πρόγευμα, αμέσως μετά την παρασκευή τους, γιατί αν μείνουν καταστρέφονται οι βιταμίνες και αλλοιώνεται η γεύση τους. Για την καλύτερη απορρόφησή τους μπορούμε να τους αραιώνουμε με νερό. Οι φυσικοί χυμοί φρούτων αποτελούν σημαντικό μέρος της καθημερινής μας διατροφής. Λόγω της ευχάριστης γεύσης τους αποτελούν τρόφιμα πολύ αποδεκτά από όλες τις ηλικίες, ενώ ταυτόχρονα παρέχουν στον οργανισμό πολύτιμα θρεπτικά συστατικά, υδατάνθρακες, βιταμίνες, μέταλλα και ιχνοστοιχεία, απαραίτητα για τη φυσιολογική ανάπτυξη και λειτουργία του. Για να χαρακτηριστεί ένα προϊόν σαν χυμός φρούτου πρέπει να περιέχει 100% φυσικό χυμό φρούτου. Σε κάθε άλλο προϊόν που περιέχει λιγότερη ποσότητα πρέπει αυτή να αναγράφεται στη συσκευασία και χαρακτηρίζεται πλέον σαν φρούτο-ποτό, αναψυκτικό ή κοκτέιλ.(Angelino et al., 2003).

1.2 Η ΘΡΕΠΤΙΚΗ ΑΞΙΑ ΤΟΥ ΧΥΜΟΥ ΚΑΙ ΤΑ ΟΦΕΛΗ ΤΟΥ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ

Οι χυμοί φρούτων αποτελούν ιδιαίτερα θρεπτικά τρόφιμα, δεδομένης της υψηλής περιεκτικότητας. Οι υδατάνθρακες, το βασικό θρεπτικό συστατικό των χυμών, αποτελούν το βασικό <καύσιμο> για τον οργανισμό. Είναι η βασική πηγή άμεσα διαθέσιμης ενέργειας για τον οργανισμό, ενώ ταυτόχρονα αποτελούν το μοναδικό θρεπτικό συστατικό που μπορεί να χρησιμοποιήσει ο εγκέφαλος. Περιέχουν τα ίδια ποσά βιταμινών, μετάλλων και άλλων φυτοχημικών ουσιών με τα φρούτα και τα λαχανικά. Οι χυμοί, κυρίως των εσπεριδοειδών, αποτελούν εξαιρετικές πηγές βιταμίνης C. Συγκεκριμένα, ένα ποτήρι φυσικού χυμού πορτοκαλιού αρκεί για να

καλυφθούν οι ανάγκες του οργανισμού σε βιταμίνη C. Εκτός από τη βιταμίνη C, οι περισσότεροι χυμοί φρούτων αποτελούν σημαντική πηγή φυλλικού οξέος, και άλλων βιταμινών του συμπλέγματος B (θειαμίνη, νιασίνη, ριβοφλαβίνη, βιοτίνη, B6 και B12), που συμβάλλουν στην ισορροπημένη ανάπτυξη και στη σωστή λειτουργία του οργανισμού.(Graham, 1997).

Παράλληλα, η σύγχρονη τεχνολογία τροφίμων έχει κάνει δυνατό τον εμπλουτισμό των συσκευασμένων χυμών με απαραίτητα στοιχεία για τον οργανισμό, που συμβάλλουν στην βελτίωση της διατροφικής κατάστασης και τη διασφάλιση της επαρκούς διατροφικής τους πρόσληψης. Ο εμπλουτισμός αυτός δίνει την δυνατότητα στον καταναλωτή να μπορεί να επιλέξει χυμούς εμπλουτισμένους με ασβέστιο, μέταλλο ουσιώδες για την καλή υγεία των οστών και την πρόληψη της οστεοπόρωσης, σε συνδυασμό με βιταμίνη D, η οποία διευκολύνει την απορρόφησή του από τον οργανισμό, αλλά και από άλλες λιποδιαλυτές βιταμίνες, όπως οι βιταμίνες E και A, που προσφέρουν σημαντική προστασία στον οργανισμό.

Έτσι, με ένα ποτήρι χυμού μπορούμε να προσλάβουμε βιταμίνες και μέταλλα σε ποσότητες, που υπό άλλες συνθήκες θα έπρεπε να καταναλώσουμε πολύ περισσότερα τρόφιμα, και πιθανώς με πολύ περισσότερες θερμίδες, για να τις φτάσουμε. Υστερούν όμως σε φυτικές ίνες. Τονώνουν το ανοσοποιητικό σύστημα βοηθώντας έτσι τον οργανισμό να αμύνεται ενάντια στις διάφορες αρρώστιες και μολύνσεις. Οι βιταμίνες και τα φλαβονοειδή είναι ίδια με αυτά που περιέχει το φρούτο. Δεν περιέχει καθόλου λίπος, χοληστερόλη. Οι χυμοί περιέχουν πολλές θερμίδες και γι' αυτό η κατανάλωσή τους πρέπει να γίνεται με μέτρο.

Η συχνή κατανάλωση χυμών φρούτων και λαχανικών μειώνει σημαντικά τον κίνδυνο της καθυστέρησης και της εκδήλωσης της νόσου Αλτσχάιμερ γιατί είναι πλούσιοι σε πολυφαινόλες, που σχετίζονται με την ουσιαστική μείωση του κινδύνου εκδήλωσης της ασθένειας. Οι χυμοί των φρούτων και των λαχανικών είναι πολύτιμοι σύμμαχοί μας. Μπορούν να συμπληρώνουν και όχι να αντικαθιστούν τα φρούτα και τα λαχανικά.(Barth et al., 1995).

1.3 Η ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΧΥΜΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟ ΤΙ ΕΞΑΡΤΑΤΑΙ

Οι χυμοί φρούτων λαμβάνονται από το στύψιμο νωπών φρούτων και πρέπει να έχουν το άρωμα, το χρώμα και τη γεύση από το φρούτο από το οποίο προήλθαν. Στη συσκευασία τους πρέπει απαραίτητα να αναγράφεται η προέλευσή τους. Η ποιότητα των χυμών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα των φρούτων. Για το λόγο αυτό η παλαιότερη τάση που υπήρχε να χρησιμοποιούνται τα πλεονάσματα της φρουτοπαραγωγής για την παραγωγή χυμού έχει πλέον ξεπεραστεί. Σήμερα για την παρασκευή χυμών χρησιμοποιούνται ως πρώτη ύλη οι κατάλληλες κατά περίπτωση ποικιλίες. Τα χρησιμοποιούμενα φρούτα πρέπει να ανήκουν σε ποικιλία που να παρουσιάζουν λεπτό και χαρακτηριστικό άρωμα, ισορροπημένη γευστικά αναλογία μεταξύ σακχάρων και οξέων και άφθονο χυμό. Σε αρκετές περιπτώσεις τα ζητούμενα γνωρίσματα επιτυγχάνονται με ανάμιξη χυμού από δύο ή περισσότερες ποικιλίες.

Οι χυμοί φρούτων παράγονται από φυσικό χυμό 100% ή από επανασυσταμένο συμπυκνωμένο χυμό με προσθήκη νερού. Για την παραγωγή τους συνήθως αναμιγνύονται εγχώριοι με εισαγόμενους χυμούς φρούτων, οι οποίοι εισάγονται σε συμπυκνωμένη μορφή και προστίθενται για την βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος.(Kim et al., 2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 ΕΙΔΗ ΧΥΜΩΝ

Στην αγορά κυκλοφορούν διάφοροι τύποι χυμών, οι οποίοι διακρίνονται ανάλογα με κάποια χαρακτηριστικά τους. Με βάση τη διάρκεια ζωής τους διακρίνονται σε μακράς διάρκειας και μικρής διάρκειας. Η διαφορά εντοπίζεται στη θερμοκρασία παστερίωσης του χυμού. Οι μακράς διάρκειας χυμοί παστεριώνονται σε υψηλές θερμοκρασίες και διατηρούνται αναλλοίωτοι μέχρι και 9 μήνες.

Ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε χυμό φρούτου, τα προϊόντα χυμών χωρίζονται σε:

A. Φυσικοί χυμοί 100%

Είναι προϊόν της φυσικής εκχύμωσης των νωπών φρούτων. Το προϊόν συσκευάζεται σε μεταλλικά ή χάρτινα κουτιά και φιάλες αφού πρώτα παστεριωθεί. Η περιεκτικότητα σε χυμό των συγκεκριμένων προϊόντων είναι 100% χωρίς προσθήκη ζάχαρης ή συντηρητικών. Για το προϊόν αυτό έχουν θεσπιστεί προδιαγραφές για τη σύστασή του. Εκτός από τους παστεριωμένους χυμούς υπάρχουν και οι χυμοί μακράς διάρκειας οι οποίοι έχουν υποστεί αποστείρωση.

B. Συμπυκνωμένοι χυμοί

Είναι το προϊόν της συμπύκνωσης των φυσικών χυμών. Με αραιώσή του θα πρέπει να προκύπτει μίγμα με σύσταση ίδια με του φυσικού χυμού. Η συμπύκνωση γίνεται τουλάχιστον σε ποσοστό 50%. Οι πυκνοί χυμοί μπορεί να είναι ζαχαρούχοι ή μη.

Γ. Νέκταρ

Τα προϊόντα αυτά περιέχουν χυμό σε ποσοστό τουλάχιστον 45% , ενώ το υπόλοιπο ποσοστό είναι νερό και ζάχαρη. Οι χυμοί αυτοί δεν περιέχουν συντηρητικά. Διαφοροποιούνται από τους ζαχαρούχους χυμούς γιατί περιέχουν και νερό. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται συνήθως για την παραγωγή αυτών των χυμών είναι πολτός φρούτων. Συνήθως είναι αδιαφανής.

Δ. Φρουτοποτά

Η περιεκτικότητά τους σε χυμό είναι κάτω του 35%, ενώ περιέχουν και άλλα συστατικά όπως νερό, ζάχαρη, πρόσθετα αλλά όχι συντηρητικά.

Οι περισσότεροι διαδεδομένοι χυμοί στη χώρα μας είναι οι διάφοροι τύποι χυμού εσπεριδοειδών. (Tulipani et al., 2008).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 ΧΥΜΟΣ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΥ

Η μεγάλη ζήτηση του χυμού των εσπεριδοειδών και κυρίως του χυμού πορτοκαλιών οφείλεται στη θρεπτική του αξία, τη γεύση του και το άρωμα, επηρεάζεται όμως και από ορισμένα αλλά αισθητικά χαρακτηριστικά, όπως είναι το χρώμα και η ύψη του.

Ο χυμός των πορτοκαλιών είναι βασική πηγή βιταμίνης C. Ο πορτοκαλοχυμός περιέχει επίσης πρωτεΐνες, αμινοξέα, ανόργανα άλατα, υδατάνθρακες καθώς και άλλες ουσίες, που βρίσκονται στο εδωδίμο μέρος του καρπού.

Το χαρακτηριστικό άρωμα οφείλεται στα πτητικά αιθέρια έλαια, που υπάρχουν κυρίως στο φλοιό, ενώ το χρώμα των καρπών προέρχεται από τα καροτίνη, τη χλωροφύλλη και πιθανόν τις φλαβόνες.

Όλα αυτά τα χημικά συστατικά μαζί με πολλά άλλα, που βρίσκονται σε μικρότερες ποσότητες, είναι το αποτέλεσμα των συνδυασμένων επιδράσεων των γενετικών ρυθμιστικών μηχανισμών και των φυσικών, χημικών και βιολογικών παραγόντων, στους οποίους οι καρποί υπόκεινται κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης και μετά τη συγκομιδή τους.

Στους φρέσκους καρπούς, τα τόσα πολλά χημικά συστατικά και τα ενζυμικά συστήματα, τα οποία ανέρχονται σε μερικές εκατοντάδες, βρίσκονται στα διάφορα κύτταρα και ιστούς του εδωδίου τμήματος, καθώς και σε άλλα τμήματα του καρπού, τα οποία είναι ικανά να κάνουν τις διάφορες φυσιολογικές λειτουργίες, χωρίς να υπεισέρχεται ή να αντιδρά το ένα με το άλλο.

Όταν όμως βγάλουμε τον χυμό από τον καρπό με σπάσιμο ή πίεση ή τρυπώντας τον, αυτά τα πολυπληθή συστατικά αναμιγνύονται και μπορεί να προκαλέσουν ανεπιθύμητες αλλαγές στο άρωμα, το χρώμα και τη γεύση του χυμού. Για να κρατηθεί αυτή η ποιότητα σε υψηλά επίπεδα κατά την επεξεργασία των πορτοκαλιών, είναι βασικό να γνωρίζουμε ποια είναι τα χημικά συστατικά των πορτοκαλιών, πως αντιδρά το ένα με το άλλο και πως μπορούμε να ελέγξουμε αυτές τις αντιδράσεις.

Τα χημικά συστατικά του χυμού των πορτοκαλιών είναι:

- Υδατάνθρακες
- Οργανικά οξέα
- Αμινοξέα (ελεύθερα)
- Ανόργανα οξέα
- Λιπαρά οξέα
- Βιταμίνες
- Αζωτούχες ουσίες και γουταθείο
- Φλαβόνες
- Πτητικές ουσίες
- Καροτινοειδή και
- Ένζυμα

Η χημική σύσταση των καρπών του πορτοκαλιού επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι οι συνθήκες σχηματισμού τους, οι διάφορες επεμβάσεις (λιπάνσεις – ψεκασμοί), η ωριμότητα τους κατά τη συγκομιδή, τα χρησιμοποιηθέντα υποκείμενα, η ποικιλία και οι κλιματολογικές συνθήκες. Μια ποικιλία καλλιεργούμενη σε διαφορετικές περιοχές μπορεί να ποικίλει στη σύσταση.

Επειδή κατά τη διάρκεια της παραλαβής του χυμού (εκχύμωση) από τους καρπούς ή κατά το σπάσιμο τους η ασκούμενη πίεση στους ιστούς είναι σε διάφορους βαθμούς, ο εξαγόμενος χυμός περιέχει διάφορες ουσίες προερχόμενες από τους ιστούς. Μερικές από αυτές είναι υπεύθυνες για την ανεπιθύμητη αλλαγή, που εμφανίζεται κατά την επεξεργασία, ώστε η γνώση των συστατικών μπορεί, μέχρι ενός βαθμού, να μας βοηθήσει στο να την αποφύγουμε.

Το στάδιο ωριμότητας των πορτοκαλιών που προορίζεται για χυλοποίηση, παίζει βασικό ρόλο στην τελική ποιότητα του χυμού. Οι καρποί που προορίζονται για χυλοποίηση προέρχονται κυρίως από ποικιλίες, Μέρλιν και Βαλέντσια που δεν μπορούν να διατεθούν για νωπή κατανάλωση, είτε προέρχονται από συσκευαστήρια, όπου απορρίπτονται λόγω τραυμάτων, διαφορετικού χρώματος, μέγεθος, κτλ. (Καραουλάνης, 2007).

Σταδία επεξεργασίας του πορτοκαλογυμού:

1. Πλύσιμο
2. Εκχύμωση – Διήθηση
3. Ανάμειξη και προσθήκη σάκχαρης
4. Απομάκρυνση αιθέριου ελαίου
5. Απαέρωση
6. Παστερίωση
7. Γέμισμα
8. Συντήρηση

Οι καρποί πρέπει να πλυθούν καλά και γι' αυτό ρίπτονται μέσα σε μια δεξαμενή με νερό και ένα καθαριστικό, απορρυπαντικό σε σκόνη ή άλλο υλικό με αλκαλική δράση, για να καθαριστούν από τις ξένες ύλες, τα φυτοφάρμακα, ή από σπόρια μικροβίων που βρίσκονται στην επιφάνεια. Μετά τη δεξαμενή καθαρισμού οι καρποί οδηγούνται σε ένα άλλο πλυντήριο, όπου βουρτσίζονται και τελικά πάλι πλένονται με καθαρό νερό. Συνίσταται μετά τη διαλογή οι καρποί να περνούν από ζεστό νερό για 1-2 λεπτά, για να μαλακώσει ο φλοιός και να ελαττωθεί η συμμετοχή του ελαίου στο χυμό κατά την εκχύμωση. Μετά την εκχύμωση ο χυμός είναι μεν ελεύθερος από το φλοιό, αλλά περιέχει αρκετά αιωρούμενα τμήματα (μεμβράνες, σπέρματα και χονδρά καρποκύτταρα), τα όποια πρέπει να απομακρυνθούν. Έτσι ο χυμός περνάει από κόσκινο, όπου φροντίζουμε να αναμειχθεί, όσο γίνεται με λιγότερο αέρα. Μετά τη διήθηση ή ομογενοποίηση ο χυμός οδηγείται σε ανοξείδωτες δεξαμενές χωρητικότητας 2-2,5 τόνων, όπου αναμιγνύεται και ελέγχεται η οξύτητα και τα ⁰Brix του χυμού. Αυτές οι δεξαμενές μπορεί να ψύχονται, για να αποφύγουμε τυχόν αλλοιώσεις. Κατόπιν προστίθεται σάκχαρη, εάν χρειάζεται, και ο χυμός αναμιγνύεται ομοιόμορφα. Υπάρχουν ειδικές προδιαγραφές οι οποίες καθορίζουν το χρώμα, τη γεύση, τα διαλυτά στερεά και την οξύτητα, που θα πρέπει να έχει ο χυμός. Για την απομάκρυνση του επιπλέον αιθέριου ελαίου στο χυμό, αυτός οδηγείται σε εναλλάκτη θερμότητας, όπου παραμένει υπό κενό περίπου 26 ίντσες υδράργυρου. Η απομάκρυνση του αιθέριου ελαίου γίνεται ταυτόχρονα με την απαέρωση. Εάν όμως δεν χρειάζεται να απομακρυνθεί το αιθέριο έλαιο τότε η απαέρωση του χυμού γίνεται χωριστά. Η οξείδωση του χυμού είναι μια από τις αιτίες της δυσάρεστης οσμής και γεύσης, που αναπτύσσεται στο χυμό. Μετά την απαέρωση ο χυμός οδηγείται σε

μεγάλη δεξαμενή, όπου αναδεύεται υπό κενό, για να αποφευχθεί η καθίζηση των καρποκυττάρων και στη συνέχεια διοχετεύεται με αντλία στον παστεριωτήρα. Ακατάλληλη παστερίωση συχνά προκαλεί τη δημιουργία ανεπιθύμητων αρωμάτων. Έτσι υψηλές θερμοκρασίες και μακρύς χρόνος αναπτύσσουν άρωμα και γεύση καμμένου, ενώ χαμηλές θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα την απώλεια της σταθερότητας του αιωρήματος (θολώματος) στους κονσερβοποιημένους χυμούς. Από τον παστεριωτήρα ο χυμός αντλείται στο γεμίστηκα μηχάνημα, όπου η θερμοκρασία πρέπει να παραμείνει στους 85 °C. Καλό είναι τα κουτιά να γεμίζονται ταχύτατα, δηλαδή σε 1-2 λεπτά, και να σφραγίζονται ερμητικά. Ακολουθεί ψύξη των κουτιών με περιστροφική κίνηση και ψεκασμό με νερό, ώστε η θερμοκρασία στο κέντρο του κουτιού να φτάσει στους 32-38 °C. Οι μεταβολές που συμβαίνουν στο άρωμα καθώς και οι παράγοντες οι οποίοι επιδρούν στην ποιότητα του κονσερβοποιημένου πορτοκαλοχυμού κατά την επεξεργασία, είναι μικρότερης σημασίας σε σχέση με αυτές που συμβαίνουν σε συνθήκες κατά από τις οποίες διατηρείται ο κονσερβοποιημένος πορτοκαλοχυμός, μέχρις ότου καταναλωθεί. (Καραουλάνης, 2007)

3.2 ΧΥΜΟΣ ΤΟΜΑΤΑΣ

Φυσιικός χυμός τομάτας, μία από τις πιο δημοφιλείς μορφές του λαχανικού, είναι το χωρίς φλοιούς και σπέρματα προϊόν το οποίο προέρχεται από τη μηχανική εκχύμωση υγίων και ωρίμων κόκκινων ή κοκκινωπών καρπών τομάτας, το οποίο, μετά από ενδεδειγμένη επεξεργασία, συσκευάζεται μέσα σε λευκοσιδηρά ή γυάλινα δοχεία, τα οποία υφίστανται θερμική επεξεργασία προς αποφυγή κάθε αλλοίωσης. (Καραουλάνης, 2007)

Ο χυμός τομάτας είναι ένα θρεπτικό ποτό με πολλά οφέλη για την υγεία. Η κύρια οργανική ένωση στην τομάτα είναι το λυκοπένιο. Το λυκοπένιο δίνει στην τομάτα το κόκκινο χρώμα της, έχει βρεθεί πως έχει αντιοξειδωτικές ιδιότητες. Ο χυμός τομάτας είναι μια μεγάλη πηγή πολλών βιταμινών και ανόργανων συστατικών, όπως η βιταμίνη Α και C. Άλλες βιταμίνες βρίσκονται σε χυμό τομάτας είναι K, B1, B2, B3, B5, B6, κάλιο, μαγνήσιο, σίδηρο και φωσφόρο.

Τα συστατικά των καρπών της τομάτας είναι:

- Υδατάνθρακες

- οργανικά οξέα
- αμινοξέα
- πρωτεΐνες
- πτητικές ενώσεις
- χρωστικές ουσίες εκτός των φαιωολικών
- φλαβόνες
- άλλες φαινολικές ουσίες
- στεροειδείς ενώσεις

Σταδία επεξεργασίας τοματοχυμού:

1. Διαλογή
2. Πλύσιμο
3. Διαλογή – πολτοποίηση
4. Διήθηση
5. Απαέρωση
6. Ομογενοποίηση
7. Αποστείρωση
8. Γέμισμα των κουτιών
9. Διατήρηση

Κατά τη διαλογή απομακρύνονται οι μώλωπισμένοι, σάπιοι, πράσινοι ή ανομοιόμορφοι καρποί και γενικά οι καρποί οι ακατάλληλοι για κονσερβοποίηση. Στο επόμενο στάδιο, του πλυσίματος, σκοπός είναι η απομάκρυνση του χώματος, που είναι κολλημένο, ή της μούχλας ή κάθε άλλου υλικού που υπάρχει πάνω στους καρπούς. Μετά το πλύσιμο οι τομάτες περνούν από μια μεταφορική ταινία όπου γίνεται δεύτερη διαλογή και αποκρίνονται οι μειονεκτικοί καρποί. Κατόπιν οι τομάτες οδηγούνται στον σπαστήρα, όπου πολτοποιούνται. Μετά περνούν στο στάδιο της διήθησης, που μπορεί να είναι είτε θερμή είτε ψυχρή. Γενικά είναι αποδεκτό ότι η θερμή διήθηση δίνει χυμό καλύτερης ποιότητας, δηλαδή με το επιθυμητό χρώμα, άρωμα και ιξώδες. Ο διαλυμένος και εγκλωβισμένος στους πόρους αέρας, ο οποίος ενσωματώνεται στο χυμό κατά τη διάρκεια του σπασίματος ή της διήθησης, πρέπει να απομακρυνθεί με τη χρήση ενός αποτελεσματικού απαερωτή. Το χρώμα, το άρωμα, η γεύση και η περιεκτικότητα σε βιταμίνη C, βελτιώνονται, όταν απομακρυνθεί τελείως ο αέρας. Ο χυμός της τομάτας συνήθως ομογενοποιείται, διότι έτσι παράγεται προϊόν

πυκνότερο με υψηλό ιξώδες και αποφεύγεται να καθιζάνουν τα στερεά συστατικά του. Η ομογενοποίηση του χυμού γίνεται με το πέρασμα του μέσα από τριχοειδείς σωληνώσεις. Η ασφαλέστερη μέθοδος κατά την επεξεργασία τοματοχυμού είναι η εφαρμογή της ταχείας αποστείρωσης σε υψηλές θερμοκρασίες και σε χρόνο ικανό να καταστρέψει τον μικροοργανισμό *Bacillus thermoacidurans* και κατόπιν ψύξη στην κατάλληλη για την πλήρωση των κουτιών θερμοκρασία, ακόλουθη ψύξη, γέμισμα των κουτιών και διατήρηση τους, που πρέπει να γίνεται σε θερμοκρασία κάτω των 20 βαθμών Κελσίου, όπου η βιταμίνη C, το χρώμα και τα αλά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά μπορούν να διατηρηθούν για μακρό χρονικό διάστημα. (Καραουλάνης, 2007)

3.3 ΧΥΜΟΣ ΦΡΑΟΥΛΑΣ

Ο καρπός της φράουλας διαθέτει το χρώμα του πάθους, γλυκιά διαπεραστική γεύση, άγρια ζουμερή ομορφιά, οι φρέσκοι καρποί καταναλώνονται νωποί. Περιέχουν υψηλή ποσότητα βιταμινών A και C, ανόργανα άλατα και αρκετές πηκτίνες και φυτικές ίνες. Κατεψυγμένες φράουλες χρησιμοποιούνται στη ζαχαροπλαστική και παράγονται από κυρίως κατάλληλες για μεταποίηση ποικιλίες (π.χ. Senga Sengana, Gorella στη Β. Ευρώπη). Ο χυμός της με έντονο άρωμα και παχύρρευστη υφή πωλείται κυρίως σε μίγματα με άλλα φρούτα.

Είναι ιδιαίτερα θρεπτική, καθώς παρέχει πολλαπλά οφέλη για την υγεία. Η σύστασή της έχει ευεργετικές επιπτώσεις σε όσους πάσχουν από ρευματισμούς και χολή, (κυρίως λόγω των βιταμινών), σε όσους έχουν δυσκοιλιότητα, (κυρίως λόγω των φυτικών ινών), και σε όσους έχουν αναιμία και υπέρταση. Δρα επίσης καθαρτικά, διουρητικά, μαλακτικά ενώ βοηθά σημαντικά στις αποβολή τοξινών του οργανισμού, ενισχύοντας τα αντιοξειδωτικά στοιχεία. Διαθέτει όμως και καλλυντική δράση. Επίσης, λόγω της Βιταμίνης C και του Καλίου που περιέχονται σε μεγάλες ποσότητες, οι φράουλες προσδίδουν επιπλέον οφέλη για την προστασία από τη σιωπηρή νόσο της οστεοπόρωσης, ενώ παρέχουν προστασία κατά της στεφανιαίας νόσου, πρόληψη κατά του καρκίνου, (Xianli Wu, Gary R. Beecher, Joanne M. Holden, David B. Haytowitz, Susan E. Gebhardt, Ronald L. Prior, 2006), των καρδιαγγειακών παθήσεων, (Madhyastha R, Madhyastha H, Nakajima Y, et al., 2006), της αρθρίτιδας, και είναι ευεργετικές για την ισορροπία των υγρών του σώματος και της αρτηριακής πίεσης.

Τα γημικά και θρεπτικά συστατικά της φράουλας είναι:

- Βιταμίνη C (περισσότερη απ τα πορτοκάλια)
- Βιταμίνη E
- Βιταμίνη A (καροτίνη)
- Ασβέστιο
- Φώσφορο
- Κάλιο
- Ιώδιο
- Μαγνήσιο
- Σελήνιο
- Τανίνες
- Αρκετές φυτικές ίνες

Η ποιότητα του χυμού και από τι εξαρτάται.

Η πελαργονιδίνη 3 γλυκοσίδιο (P3G) είναι η μέγιστη ανθοκυανίνη που συναντάται στη φράουλα και είναι υπεύθυνη για το έντονο κόκκινο χρώμα των φρέσκων φραουλών (Francis, 1989).

Οι ανθοκυανίνες μπορεί να αποδομηθούν εξαιτίας διαφόρων παραγόντων συμπεριλαμβανομένων των pH, φωτός, οξυγόνου, ενζύμων, ασκορβικού οξέος και θερμικής επεξεργασίας (Cemeroglu, Velioglu, & Isik, 1994; Jackman, Yada, Tung, & Speers, 1987; Wang & Xu, 2007).

Η επεξεργασία του χυμού της φράουλας επηρεάζει την σταθερότητα των ανθοκυανίνων. Η θερμική αποδόμηση των ανθοκυανίνων έχει μελετηθεί για το βατόμουρο (Wang & Xu, 2007), το βύσσινο (Cemeroglu et al., 1994), το σμέουρο (Ochoa, Kessler, Vulloud, & Lozano, 1992), το ρόδι (Martv, Perez-Vicente, & Garcia-Viguera, 2001) και τη φράουλα (Skrede, Wrolstad, Lea, & Enersen, 1992; Garzon & Wrolstad, 2002). Η σταθερότητα της ανθοκυανίνης μπορεί επίσης να επηρεαστεί και από άλλα συστατικά των φρούτων, κυρίως από την αλληλεπίδραση με το ασκορβικό οξύ, καταλήγοντας σε αμοιβαία αποδόμηση όπως καταγράφηκε στα προϊόντα φράουλας και φραγκοστάφυλου (Skrede et al., 1992).

Η αλληλεπίδραση του ασκορβικού οξέος με τις χρωστικές ανθοκυανίνης έχει ως αποτέλεσμα την αποδόμηση και των δύο ενώσεων και μια μείωση στο χρώμα του προϊόντος και την θρεπτική ποιότητα από την οξείδωση ή την συμπύκνωση του

ασκορβικού οξέος απευθείας με τις χρωστικές της ανθοκυανίνης (Markakis, Livingston, & Fellers, 1957). Για να διευκολυνθεί η συντήρηση των ασταθών θρεπτικών ουσιών πολλοί επεξεργαστές χυμών έχουν ερευνήσει εναλλακτικές μεθόδους για θερμική παστερίωση, συμπεριλαμβάνοντας και τους μη παστεριωμένους χυμούς με μικρή διάρκεια ζωής στα ράφια και με υψηλή λιανική τιμή. Αυτή η τάση έχει συνεχιστεί μέσα στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Ωστόσο, στις ΗΠΑ, νέοι κανονισμοί από την Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων απαιτούν από τους επεξεργαστές να επιτυγχάνουν μια μείωση τάξεων 5 log στους αριθμούς των πιο επίμονων παθογόνων στα τελικά τους προϊόντα. Αυτός ο κανονισμός ήρθε έπειτα από μια αύξηση στον αριθμό κρουσμάτων ασθενειών που προέρχονταν από τρόφιμα και ασθενειών των καταναλωτών που σχετίζονται με την κατανάλωση προϊόντων χυμού που δεν έχουν υποστεί αγωγή. Ο κανονισμός επιτάχυνε την έρευνα για νέες μη θερμικές επεξεργασίες που μπορούν να εγγυηθούν την ασφάλεια των προϊόντων και να διατηρήσουν την ίδια στιγμή τα επιθυμητά θρεπτικά και οπτικά χαρακτηριστικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΑ

Η χρήση διαφόρων φυσικών και χημικών μέσων για την συντήρηση των τροφίμων ήταν γνωστή από τους αρχαίους ακόμη χρόνους. Πριν από χίλια χρόνια αναφέρεται ότι η συντήρηση των τροφίμων γινόταν με διάφορα καρυκεύματα, καπνό, αλκοόλη, ξύδι, ελαία και λίπη. Σήμερα στα τρόφιμα προστίθενται περισσότερες από 2500 χημικές ουσίες με σκοπό να προσδώσουν σε αυτά διάφορα χαρακτηριστικά. Οι ουσίες αυτές χαρακτηρίζονται ως πρόσθετα. Ως προσθετό ορίζεται η ουσία ή μείγμα ουσιών, η οποία έχει σκοπό έναν απ'τους παρακάτω στόχους:

1. Ως συντηρητικό
2. Για τη βελτίωση της θρεπτικής αξίας
3. Ως ενισχυτικό της οσμής και της γεύσης
4. Για τη βελτίωση του χρώματος
5. Για τον έλεγχο της υφής
6. Για άλλους λόγους

Ως συντηρητικά χαρακτηρίζονται τα πρόσθετα, τα οποία αποβλέπουν στην προστασία των τροφίμων από τους μικροοργανισμούς και τις ενζυμικές και χημικές αντιδράσεις. Τα συντηρητικά διακρίνονται σε α) αντιμικροβιακούς παράγοντες, β) αντιοξειδωτικά, γ) παράγοντες αντιμετώπισης της μελάνωσης. (Μπλούκας, 2004)

4.2 ΑΝΤΙΜΙΚΡΟΒΙΑΚΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

Οι αντιμικροβιακοί παράγοντες με αριθμούς Ε από 180-290 χρησιμοποιούνται με σκοπό να εμποδίσουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και συνεπώς να επιμηκύνουν τη διάρκεια συντήρησης των τροφίμων. Οι ίδιες αυτές ουσίες χαρακτηρίζονται απ'τον κώδικα τροφίμων (1998) ως συντηρητικά.

Οι αντιμικροβιακοί παράγοντες προστίθενται στα τρόφιμα όταν δεν είναι δυνατή η συντήρησή τους με την εφαρμογή άλλης αποτελεσματικότερης μεθόδου συντήρησης. Επίσης, χρησιμοποιούνται στην συντήρηση των τροφίμων σε

συνδυασμό με άλλες μεθόδους με σκοπό την καλύτερη διατήρηση της θρεπτικής αξίας και των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών.

Οι αντιμικροβιακοί παράγοντες εξασφαλίζουν την συντήρηση των τροφίμων επιβραδύνοντας την ανάπτυξη των μικροοργανισμών ή καταστρέφοντας μέρος ή το σύνολο των μικροοργανισμών που απαντούν στα τρόφιμα.

Για την επιλογή κατάλληλου αντιμικροβιακού παράγοντα για ένα συγκεκριμένο τρόφιμο θα πρέπει να ληφθούν υπόψη τα εξής:

α) Το εύρος της αντιμικροβιακής δράσης του παράγοντα, δηλαδή το είδος των μικροοργανισμών τους οποίους ο αντιμικροβιακός παράγοντας μπορεί να αντιμετωπίσει.

β) οι φυσικοχημικές ιδιότητες του αντιμικροβιακού παράγοντα, όπως η διαλυτότητα του στο νερό, ο υδρόφιλος-υδρόφοβος χαρακτήρας του, το σημείο ζέσεως, η ικανότητα του να ιονισθεί και η ικανότητα αντίδρασης του με τα συστατικά του τροφίμου. Ο αντιμικροβιακός παράγοντας, προκειμένου να δράσει ως συντηρητικό, πρέπει να είναι διαλυτός στο νερό, γεγονός που εξαρτάται από την πολικότητα του. Επίσης, η αντίδραση του αντιμικροβιακού παράγοντα με τα συστατικά του τροφίμου είναι δυνατόν να οδηγήσει στο σχηματισμό ουσιών που προσδίδουν ανεπιθύμητη οσμή και γεύση στο τρόφιμο.

γ) Η χημική σύνθεση και το pH του τροφίμου. Ειδικότερα το pH επηρεάζει την ικανότητα του αντιμικροβιακού παράγοντα να ιονισθεί. Κατά κανόνα, τα μη διστάμενα μόρια του αντιμικροβιακού παράγοντα έχουν μεγαλύτερη αντιμικροβιακή δράση από τα διστάμενα μόρια.

δ) οι συνθήκες συντήρησης του τροφίμου και η ικανότητα του αντιμικροβιακού παράγοντα να διατηρηθεί ενεργός κάτω από τις συνθήκες αυτές σε όλη τη διάρκεια της συντήρησης.

ε) το αρχικό μικροβιολογικό φορτίο του τροφίμου, δεδομένου ότι η δράση του αντιμικροβιακού παράγοντα μπορεί να είναι αποτελεσματική, αν το προϊόν είναι έντονα μολυσμένο.

στ) η πιθανή τοξική δράση του αντιμικροβιακού παράγοντα και οι επιπτώσεις του στην υγεία του ανθρώπου.

ζ) το κόστος του αντιμικροβιακού παράγοντα.

Οι αντιμικροβιακοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται στη συντήρηση των τροφίμων διακρίνονται σε φυσικούς και χημικούς και είναι οι εξής:

A. Φυσικοί αντιμικροβιακοί παράγοντες

α. φυσικά συστατικά των τροφίμων

1. Υπεροξειδάση του γάλακτος
2. Λυσοζύμη
3. Λακτοφερίνη
4. Οβοτρανσφερίνη

β. παράγοντες μικροβιολογικής προέλευσης

1. Βακτηριοσύνες – νισίνη
2. Ναταμυκίνη

γ. παράγοντες φυτικής προέλευσης

1. Καρυκεύματα και αιθέρια ελαία

B. Χημικοί αντιμικροβιακοί παράγοντες

α. χλωριούχο νάτριο

β. νιτρώδη και νιτρικά άλατα

γ. διοξειδίο του θείου και θειώδη άλατα

δ. οξέα

1. Βενζοϊκό οξύ και βενζοϊκά άλατα
2. Σορβικό οξύ και σορβικά άλατα
3. Οξικό οξύ και οξικά άλατα
4. Γαλακτικό οξύ
5. Προπιονικό οξύ
6. Κιτρικό οξύ

ε. άλλοι παράγοντες

1. Φωσφορικά άλατα
2. Εστέρες του παρά-υδροξυ-βενζοϊκου οξέος
3. Υπεροξειδίο του υδρογόνου
4. Διοξειδίο του άνθρακα
5. Όζον (Μπλούκας,2004)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1 ΤΟ ΟΖΟΝ ΓΕΝΙΚΑ

Το όζον (O_3) είναι η τριατομική αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου. Είναι ένα δραστικό βιομαγνητικό μπλε αέριο με έντονη οσμή, στην οποία οφείλει και το όνομα του από το ελληνικό ρήμα όζει (C.F. Scoedbn 1840). Το όζον μπορεί να ανιχνευθεί από την «μυρωδιά» του σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις $-0,01 \text{ ppm}$ - ενώ συνεχής έκθεση σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των $0,1 \text{ ppm}$ είναι επικίνδυνη. Ζέει στους 12°C (σκούρο μπλε υγρό) και τήκεται στους $-192,5^\circ\text{C}$ (ιώδες μαύρο στερεό). Τόσο το υγρό όσο και το στερεό όζον είναι εκρηκτικά (θερμοδυναμικά ασταθή), αποσυντιθέμενα προς το αέριο O_2 . Εν τούτοις διασπάται πολύ αργά ακόμα και σε θερμοκρασίες 200°C απουσία καταλυτών ή υπεριώδους ακτινοβολίας. Το αέριο όζον είναι επίσης αεροδυναμικά ασταθές όταν έλθει σ'επαφή με την οργανική υλη.

Επιπλέον δίνει αντιδράσεις προσθήκης με ακόρεστες ενώσεις προς σχηματισμό «οζονοδίων», τα οποία μπορούν να αναφθούν ή να υδρολυθούν περαιτέρω.

Μια πολύ σημαντική ιδιότητα του όζοντος είναι η ισχυρή απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπεριώδους ($220\text{-}290 \text{ nm}$). Έτσι, στρώμα όζοντος στην ανώτερη ατμόσφαιρα, τη λεγόμενη στρατόσφαιρα, πάχους $15\text{-}25 \text{ km}$, χρησιμεύει για την απορρόφηση των υπεριωδών ακτινών του ηλίου προστατεύοντας τη Γη και τους κατοίκους της από την καταστρεπτική τους δράση. Στην στρατόσφαιρα γίνονται όλες οι αντιδράσεις του όζοντος και σχηματισμού του και απομάκρυνσης του. Και τελικά αποκαθίσταται μια δυναμική ισορροπία και η συγκέντρωση του όζοντος παραμένει στάσιμη, δηλαδή ανά πάσα στιγμή όζον καταστρέφεται και σχηματίζεται, αλλά οι δυο αυτές αντέθετες διεργασίες γίνονται με την ίδια ταχύτητα. Έτσι υπάρχει αρκετό όζον για να φιλτράρει τις υπεριώδεις ακτίνες του ηλίου.

Όμως, υπερηχητικά αεροπλάνα που πετάνε ψηλά εκπέμπουν NO και NO_2 και ουσίες όπως τα Freon (χλωροφθοριωμένοι υδρογονάνθρακες) φτάνουν στη στρατόσφαιρα και εκεί με τη βοήθεια της ακτινοβολίας του ήλιου επιταχύνουν

καταλυτικά τη διάσπαση του όζοντος με αποτέλεσμα η στάσιμη κατάσταση του, δηλαδή η σταθερή συγκέντρωση του να διαμορφώνεται σε χαμηλότερα επίπεδα και το φιλτράρισμα της υπεριώδους ακτινοβολίας να γίνεται λιγότερο αποτελεσματικά. Αυτή είναι η περίφημη «τρύπα του όζοντος».

Το όζον λοιπόν της στρατόσφαιρας είναι επιθυμητό, το όζον της τροπόσφαιρας είναι ανεπιθύμητο. Είναι και αυτό αποτέλεσμα της ρύπανσης και κυριολεκτικά μας «καίει», δηλαδή οξειδώνει το αναπνευστικό μας σύστημα, τους ιστούς γενικά. Το όζον είναι πολύ πιο δραστικό από τα οξείδια του αζώτου ή το διοξείδιο του θείου. Είναι το πιο επικίνδυνο συστατικό του λεγόμενου «φωτοχημικού νέφους», του νέφους δηλαδή που σχηματίζεται σε ηλιόλουστες πόλεις όπως το Λος Άντζελες και η Αθήνα που έχουν ρύπανση από τα αυτοκίνητα.

Στο σχηματισμό του «φωτοχημικού νέφους» συμβάλουν 700 περίπου χημικές και φωτοχημικές αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχουν 400 περίπου ενδιάμεσα. Το σύστημα είναι φοβερά περίπλοκο, αλλά αναλύεται με τη βοήθεια ηλεκτρονικών υπολογιστών. Αποτέλεσμα αυτών των αντιδράσεων είναι η στάσιμη κατάσταση (στάσιμη συγκέντρωση) του όζοντος.

Σε πολλές μεγαλουπόλεις, για την αποστείρωση του ποσίου νερού χρησιμοποιείται όζον αντί χλωρίου. Έτσι αποφεύγεται η ανεπιθύμητη οσμή και γεύση του χλωριωμένου νερού και ο σχηματισμός ανεπιθύμητων χλωριωμένων ενώσεων, ενώ τα υπολείμματα O_3 αποσυντίθεται προς O_2 μετά την κατεργασία.

Το όζον σύμφωνα με τα παραπάνω καταλαβαίνουμε πως είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο, το οποίο στον αέρα και στο νερό διασπάται στιγμιαία σε οξυγόνο. Επειδή η διάσπαση του είναι τόσο στιγμιαία, η αντιμικροβιακή του δράση περιορίζεται μόνο στην επιφάνεια του τροφίμου ή του μέσου στο οποίο εφαρμόζεται. Παράλληλα με τη στιγμιαία διάσπαση του σε οξυγόνο, το όζον προκαλεί θρόμβωση των πρωτεϊνών, αδρανοποίηση ένζυμων αλλά και οξείδωση ακόρεστων λιπαρών οξέων και οδηγεί στην τάγκιση των εδωδιμων ελαίων. Εμπορικά το όζον έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για την επεξεργασία του νερού και για την αποστείρωση των φιαλών για αναψυκτικά και νερό πριν από το γέμισμα (Κατάκης, Μεθενίτης, Μητσόπουλος, Πνευματικάκης, 2002)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΣΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΦΡΕΣΚΟΣΤΥΜΕΝΟΥ ΧΥΜΟΥ ΠΟΡΤΟΚΑΛΙΟΥ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΟΖΟΝ

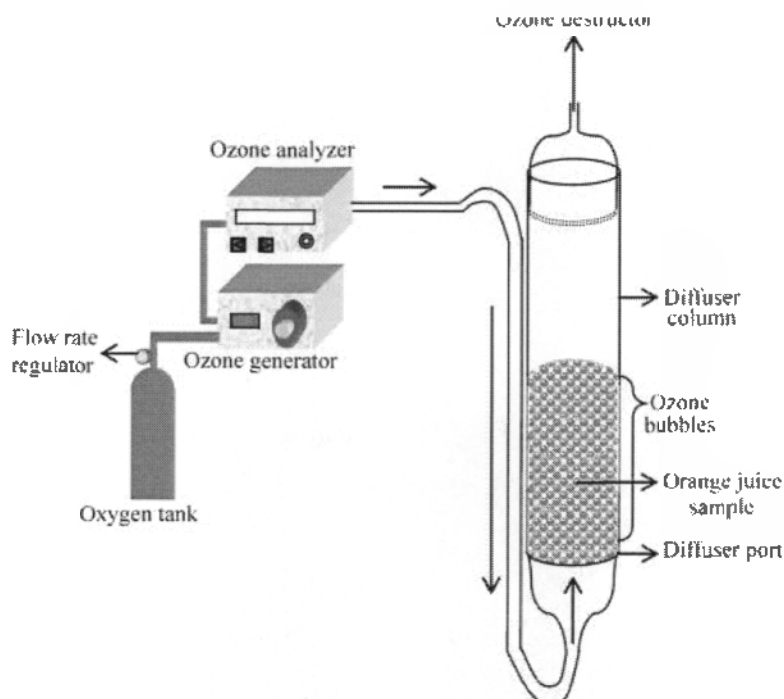
6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε δείγματα φρεσκοστυμμένου χυμού πορτοκαλιού έγινε χρήση όζοντος μεταβάλλοντας την ροή του αερίου ($0-0,25 \text{ L min}^{-1}$), την συγκέντρωση σε όζον ($0,6-10,0\%w/w$) και τον χρόνο αγωγής ($0-10\text{min}$). Έγινε καθορισμός των αποτελεσμάτων των μεταβλητών επεξεργασίας με όζον στις παραμέτρους pH, °Brix, ολικής οξύτητας (*TA*), τιμής θόλωσης, μη ενζυματικής αμαύρωσης (*NEB*), χρωματικών τιμών (L^* , a^* , και b^*), και περιεκτικότητας ασκορβικού οξέος του χυμού πορτοκαλιού. Δεν βρέθηκε καμία σημαντική αλλαγή στο pH, °Brix, *TA*, στις τιμές θόλωσης και στο *NEB*. Οι L^* , a^* , και b^* χρωματικές τιμές επηρεάστηκαν σημαντικά από τη ροή του αερίου, την πυκνότητα του όζοντος και το χρόνο αγωγής. Οι αλλαγές στις τιμές λαμπρότητας (L^*) και στην ολική διαφορά των τιμών χρώματος (*TCD*) σχετίστηκαν απόλυτα με την κινητική μηδενικής τάξης, ενώ οι a^* , b^* και η διάσπαση του ασκορβικού οξέος ακολούθησαν τις κινητικές πρώτης τάξης. Οι σταθερές τιμές για τα a^* , b^* και *TDC* σχετίστηκαν γραμμικά με την πυκνότητα του όζοντος ($R^2=0,88-0,99$), ενώ οι σταθερές τιμές για το L^* και το ασκορβικό οξύ σχετίστηκαν εκθετικά ($R^2=0,94-0,98$).

Η θρεπτική ποιότητα του χυμού πορτοκαλιού σχετίζεται πρωταρχικά με την περιεκτικότητα σε ασκορβικό οξύ. Το ασκορβικό οξύ είναι θερμοευαίσθητο και πολύ ευαίσθητο σε αρκετές επεξεργασίες και συνθήκες αποθήκευσης. Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την απώλεια ασκορβικού οξέος στον χυμό πορτοκαλιού περιλαμβάνουν την θερμότητα, την συγκέντρωση σε άλατα και ζάχαρα, το pH, το οξυγόνο, τα ένζυμα, το φως, τους μεταλλικούς καταλύτες, και βασικά την συγκέντρωση σε ασκορβικό οξύ. Οι αντιδράσεις της διάσπασης ασκορβικού οξέος είναι συχνά υπεύθυνες για σημαντικές ποιοτικές αλλαγές που προκύπτουν κατά τη διάρκεια αποθήκευσης των τροφών, περιορίζοντας την ζωή στα ράφια. Ωστόσο, η επίδραση του όζοντος στο χρώμα και στην διάσπαση ασκορβικού οξέος του χυμού πορτοκαλιού δεν έχει καταγραφεί. Η χρήση όζοντος σε υγρή φάση συχνά επιτυγχάνεται με την έγχυση αερίου όζοντος (μίξεις αέρα όζοντος ή οξυγόνου -

όζοντος) με ένα κατανομέα μέσα σε υγρό. Συνήθως, οι μελέτες στην απορρόφηση όζοντος στα υδατικά συστήματα γίνονται σε αντιδραστήρες με ανάδευση ή σε αντιδραστήρες φυσαλίδων.

Έχοντας πάρα πολύ περιορισμένες πληροφορίες από την βιβλιογραφία για την υψηλή αντιδραστικότητα και αστάθεια του όζοντος, είναι δύσκολο να προβλέψουμε την αντίδρασή του κατά την παρουσία οργανικής ύλης. Το όζον μπορεί να οξειδώσει ή να ιονίσει μια βάση ή να αποσυντεθεί στιγμιαία σε οξυγόνο και ελεύθερες ρίζες. Τα κινητικά μοντέλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μια αντικειμενική, γρήγορη και οικονομική αξιολόγηση τροφικής ασφάλειας. Τα κινητικά μοντέλα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να προβλέψουν την επιρροή της επεξεργασίας σε σημαντικές παραμέτρους ποιότητας. Τα κινητικά μοντέλα για μικροβιακή απενεργοποίηση χρησιμοποιώντας το όζον σαν απολυμαντικό παράγοντα έχουν αναφερθεί από πολλούς εργάτες. Επομένως, ο σκοπός αυτής της έρευνας ήταν να διερευνήσει τις κινητικές των αλλαγών ποιότητας του φρεσκοστυμμένου χυμού πορτοκαλιού κατά τη διάρκεια επεξεργασίας με όζον σε συνάρτηση με το βαθμό ροής αερίου, την πυκνότητα του όζοντος και τον χρόνο αγωγής.



Σχήμα 6.1: Σχηματική απεικόνιση του συστήματος αγωγής όζοντος.

6.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Προετοιμασία δειγμάτων χυμού πορτοκαλιού.

Τα πορτοκάλια (*Citrus sinensis* ποικιλία Valencia) συλλέχθηκαν τον Ιούλιο του 2007 και αγοράστηκαν από ένα τοπικό προμηθευτή (Reilly Wholesale Ltd., Dublin, Ireland). Ο φρέσκος χυμός στύφτηκε με τη βοήθεια μιας επιτραπέζιας μηχανής εξαγωγής χυμού λεμονιού (Braun GmbH, Kronberg, Germany), που έβγαλε ca. 35% χυμό από 470 πορτοκάλια, δηλαδή, 50-60mL χυμού ανά πορτοκάλι βάρους περίπου $150 \pm 4,5$ γρ. Ο πολτός του χυμού απομακρύνθηκε περνώντας το από δίφυλλη γάζα.

Αγωγή με Όζον.

Τα πειράματα έγιναν σε αντιδραστήρα φυσαλλίδων των 250ml με ενσωματωμένο διαχυτήρα. Το όζον παράχθηκε χρησιμοποιώντας γεννήτρια όζοντος (μοντέλο OL80, Ozoneservices, Canada). Η τιμή ροής του Οξυγόνου ελεγχόταν από ένα ρυθμιστή ροής αερίου. Το πειραματικό σχέδιο για αυτή την εργασία βασίστηκε σε μια παράλληλη μελέτη αδρανοποίησης του *E.coli* O157:H7, χρησιμοποιώντας τις ίδιες συνθήκες ελέγχου. Μια μείωση κατά 6 log επιτεύχθηκε σε βέλτιστη ροή $0,125 \text{ L min}^{-1}$ σε κάτω από 6 λεπτά και σε μέγιστη εφικτή συγκέντρωση όζοντος (4,8%) σε αυτή τη ροή. Η συγκέντρωση σε όζον στην παροχή αερίου είχε ποικίλες τιμές (0,6-0,10% w/w σε οξυγόνο) και καταγράφηκε χρησιμοποιώντας έναν αναλυτή αερίου όζοντος (μοντέλο OLA-DLS, Ozoneservices). Τα δείγματα δέχθηκαν όζον σε ποικίλες τιμές ροής αερίου (0.25, 0.125, 0.0625, and $0.0312 \text{ L min}^{-1}$). Η συγκέντρωση του όζοντος διέπετο από την τιμή ροής αερίου με την μέγιστη συγκέντρωση εφικτή στις χαμηλότερες τιμές ροής. Επομένως, οι διακυμάνσεις συγκέντρωσης όζοντος για αυτές τις τιμές ροής ήταν 0,6-3,0, 1,0-4,8, 1,6-7,8, και 2,3-10,0% w/w, αντιστοίχως. Οι αγωγές έγιναν στους $20 \pm 0,5$ °C.

pH, Διαλυτά Στερεά (°Brix), και Ολική Οξύτητα.

Το pH του χυμού πορτοκαλιού που έχει υποστεί αγωγή και αυτού που δεν έχουν υποστεί αγωγή μετρήθηκε με ψηφιακό μετρητή pH (Orion model 420A, Allometrics Inc., Seabrook, TX). Τα δείγματα τα οποία αναδεύονταν συνεχώς (10 ml) μετρήθηκαν στους $20 \pm 0,5$ °C. Τα διαλυτά στερεά μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα διαθλασίμετρο (Abbe 60, Bellingham + Stanley Ltd., U.K.). Ο δείκτης διάθλασης

καταγράφηκε και μετατράπηκε σε °Brix. Οι μετρήσεις έγιναν στους $20 \pm 0,5$ °C. Το πρίσμα διάθλασης καθαρίστηκε με αποσταγμένο νερό μετά από κάθε ανάλυση.

Για να καθοριστεί η ολική οξύτητα (T_A), 20ml δειγμάτων αραιώθηκαν με 80ml αποσταγμένο νερό και ογκομετρήθηκαν με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 N (Sigma-aldrich, Dublin, Ireland) μέχρι το τελικό σημείο με χρήση φαινολοφθαλείνης (pH $8,2 \pm 0,1$). Ο όγκος του NaOH μετατράπηκε σε γραμμάρια κιτρικού οξέος ανα 100 ml χυμού και η ολική οξύτητα μετρήθηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση

$$T_A = \frac{[V \times 0.1 \text{ NaOH} \times 0.067 \times 100]}{m}$$

όπου V είναι ο όγκος (ml) του NaOH και m η μάζα του χυμού πορτοκαλιού.

Χρώμα, μη-ενζυματική αμαύρωση.

Το χρώμα του χυμού πορτοκαλιού μετρήθηκε χρησιμοποιώντας ένα χρωματόμετρο HunterLab (ColorFlex modelA60-1010-615, Hunter Associates Inc., Reston, VA). Το όργανο ($65^\circ/0^\circ$ γεωμετρία, D25 οπτικός αισθητήρας, 10° παρατηρητής) βαθμονομήθηκε με την χρήση λευκών ($L^*=92,8$ $a^*=-0,8$ $b^*=0,1$) και μαύρων πλακιδίων παραπομπής. Οι τιμές των χρωμάτων δίδονται με το L^* (λευκότητα η λαμπρότητα/θολότητα), a^* (κοκκίνισμα/πρασίνισμα) και b^* (κιτρίνισμα/μπλέδισμα). Η ολική διαφοροποίηση χρώματος (TCD) ορίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση

$$TDC = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2}$$

η οποία δείχνει το μέγεθος αλλαγής χρώματος μετά την αγωγή. Οι μετρήσεις των χρωμάτων έγιναν εις τριπλούν, όπου L_0 , a_0 και b_0 είναι η τιμές χρώματος ελέγχου των δειγμάτων χυμού.

Η μη ενζυματική αμαύρωση μετρήθηκε με τη χρήση της μεθόδου που ανέπτυξε ο Meydan μεταξύ άλλων. Δέκα χιλιόλιτρα δειγμάτων χυμού πορτοκαλιού στύφτηκαν (10 min, 756g) (Sigma 1A, AGB Scientific Ltd., Dublin, Ireland) στους 20°C για να απομακρυνθούν τα χοντρά κομμάτια. Πέντε χιλιόλιτρα αιθυλικής αλκοόλης (95%, Sigma-Aldrich, Dublin, Ireland) προστέθηκαν σε 5 mL υπερκείμενου και στυμένου χυμού όπως περιγράφηκε πιο πάνω. Η απορρόφηση του υπερκείμενου χυμού έγινε στα 420 nm με τη βοήθεια ενός Unicam UV-vis (UV2) φασματοφωτόμετρου.

Η τιμή θόλωσης του χυμού πορτοκαλιού καθορίστηκε όπως περιγράφεται από τον Versteeg κ.α. Πέντε χιλιόλιτρα δείγματος χυμού πορτοκαλιού στύφτηκαν όπως περιγράφηκε πιο πάνω. Η τιμή θόλωσης καθορίστηκε ως η απορρόφηση του

υπερκείμενου χυμού στα 660 nm με την χρήση ενός Unicam UV-vis (UV2) φασματοφωτόμετρου.

Καθορισμός Ασκορβικού Οξέος.

Η περιεκτικότητα σε ασκορβικό οξύ καθορίστηκε ακολουθώντας την αναλυτική διαδικασία του HPLC (Simadzu model SPD-M10AVP) που περιγράφουν οι Lee και Coates. Δέκα κλάσματα του μικρολίτρου δειγμάτων εγχύθηκαν σε ένα Shimadzu C18 (15 cm × 4,6 cm, μέγεθος πόρου= 5 μm) σε ένωση με μια προστήλη HyperODS. Εικοσιπέντε δείγματα χυμού πορτοκαλιού χύθηκαν με σταγονόμετρο σε φυγοκεντρικούς σωλήνες των 50 mL που περιέχουν 5 mL από 2,5% μεταφωσφορικού οξέος. Τα δείγματα φυγοκεντρίθηκαν (Sanyo MSE Mistral 3000i) για 10 λεπτά στα 2000g και στους 4°C. Πέντε χιλιόλιτρα του υπερκείμενου χυμού φιλτραρίστηκαν μέσα από σύριγγες φίλτρων (0,45 μm, Phenomenex) και τοποθετήθηκαν σε μια φιάλη αυτόματου δειγματολήπτη. Η κινητή φάση ήταν 25 mM KH₂PO₄ (προσαρμοσμένο σε pH 3,0 με φωσφορικό οξύ) με τιμή ροής 1 mL/min. Το έκλουσμα παρατηρήθηκε και καταγράφηκε με ανίχνευση UV στα 245 nm. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε συγκρίνοντας το χρωματογραφικό εμβαδόν κορυφής μ'αυτό του εξωτερικού προτύπου.

Εικοσιπέντε χιλιοστόγραμμα συνήθους ασκορβικού οξέος (Sigma Aldrich) διαλύθηκαν σε 50 mL κινητής φάσης για να καθοριστεί η καμπύλη βαθμολόγησης, μια καμπύλη στο εύρος πυκνότητας 0,5-100 mg/L και βασισμένη σε βαθμολόγηση 10 πόντων. Το σχεδιάγραμμα βαθμολόγησης ήταν γραμμικό σε όλο το εύρος ($R^2 = 0.99$). Συνήθη διαλύματα και εκχυλίσματα δειγμάτων φιλτραρίστηκαν μέσα από ένα προφίλτρο και μετά από μια μεμβράνη Millipore 0,45μm πριν την έκχυση τους. Για να αποφευχθεί η απώλεια ασκορβικού οξέος, τα συνήθη διαλύματα και τα εκχυλίσματα των δειγμάτων χυμού πορτοκαλιού προστατεύθηκαν από το φως σκεπάζοντάς τα με αλουμινόχαρτο σε σκουρόχρωμες φιάλες. Τα όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ) καθορίστηκαν με αλληπάληλες αραιώσεις διαλυμάτων ασκορβικού οξέος για να έχουμε λόγο σήματος προς θόρυβο (S/N) 3 για όριο ανίχνευσης και 10 για όριο ποσοτικοποίησης. Χρωματογραφήματα καταγράφηκαν και μεταποιήθηκαν με χρωματογραφικό λογισμικό EZStart. Τα αποτελέσματα αναφέρθηκαν ως χιλιοστόγραμμα ανά 100 mL χυμού πορτοκαλιού.

Κινητική ανάλυση.

Τα κινητικά μοντέλα αναπτύχθηκαν μετά από μια διαδικασία δύο βημάτων. Οι σταθερές τιμών αντίδρασης καθορίστηκαν ταιριάζοντας τα δεδομένα του πειράματος σε μηδενικής τάξης (6.1) και πρώτης τάξης (6.2) κινητικά μοντέλα

$$C = C_0 + K_0 t \quad (6.1)$$

$$C = C_0 e^{k_1 t} \quad (6.2)$$

όπου C είναι η μελετώμενη παράμετρος (L^* , a^* , b^* , TCD) σε κάθε δοσμένο χρόνο αντίδρασης, C_0 είναι η αρχική τιμή των δειγμάτων πριν την αγωγή (L_0 , a_0 , b_0) και K_0 και k_1 είναι σταθερές τιμών.

Στο δεύτερο βήμα οι σταθερές των τιμών προπλάστηκαν σαν συνάρτηση συγκέντρωσης όζοντος. Η τοποθέτηση δεδομένων θεωρήθηκε μεγάλης σημασίας σε μια στάθμη πιθανότητας 95%. Η στατιστική ανάλυση και οι παράμετροι μοντέλων των κινητικών μοντέλων (K_0 και k_1) υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα PROC NLIN μη γραμμικής παλινδρόμησης (SAS version 9.1, SAS Institute, Cary, NC).

Πειραματικό σχέδιο και στατιστική ανάλυση.

Χρησιμοποιήθηκε ένας γενικός παραγοντικός σχεδιασμός (SAS V.9.1, SAS Institute) αποτελούμενος από 240 πειραματικές δοκιμές. Κατά την αγωγή όζοντος μελετήθηκαν οι επιδράσεις των τιμών ροής αερίου ($L \text{ min}^{-1}$), η συγκέντρωση όζοντος (% w/w), και ο χρόνος αγωγής (min). Έγινε ανάλυση της απόκλισης (ANOVA) για να καθοριστούν οποιεσδήποτε σημαντικές διαφορές μεταξύ των εφαρμοσμένων αγωγών.

6.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

pH, °Brix, και ολική οξύτητα.

Οι μέσες τιμές που ελήφθησαν από το pH, °Brix, και την ολική οξύτητα του ελέγχου και της αγωγής των δειγμάτων χυμού πορτοκαλιού σε διάφορες τιμές ροής αερίου απεικονίζονται στον πίνακα 6.1. Καμία σημαντική αλλαγή δεν παρατηρήθηκε στο pH, °Brix, και την ολική οξύτητα των οξονοποιημένων δειγμάτων. Συγκριτικά, το Ho (Ho, K.L.G., 2003) δεν ανέφερε σημαντικές αλλαγές στις τιμές του pH, °Brix, και της ολικής οξύτητας των δειγμάτων στα οποία έγινε αγωγή με διοξείδιο του άνθρακα πυκνής φάσης. Ομοίως, καμία σημαντική αλλαγή δεν παρατηρήθηκε από τον Yagiz κ.ά. (Yagiz, Y., Lim, S.L., Balaban, M.O. 2005) για τον χυμό μανταρινιού που δέχτηκε επεξεργασία με διοξείδιο του άνθρακα πυκνής φάσης. Η βιβλιογραφία

δείχνει ότι μη θερμικές επεξεργασίες τροφίμων δεν έχουν γενικά σημαντικά αποτελέσματα στις τιμές του pH, °Brix και της ολικής οξύτητας όπως παρατηρήθηκε στην περίπτωση επεξεργασίας χυμού πορτοκαλιού και μηλίτη με υπέρηχους, στην επεξεργασία μηλίτη με όζον, και στην επεξεργασία χυμού πορτοκαλιού με παλμικό ηλεκτρικό πεδίο. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια αποθήκευσης 21 ημερών, αναφέρθηκε μια σημαντική μείωση στο °Brix του οξονοποιημένου μηλίτη από τους Choi και Nielsen.

Τιμή θόλωσης και μη ενζυματική αμαύρωση.

Καμία σημαντική αλλαγή δε σημειώθηκε στην αμαύρωση και στην τιμή θόλωσης των οξονοποιημένων δειγμάτων. Οι Choi και Nielsen επίσης δεν ανέφεραν καμία αλλαγή στην τιμή θόλωσης του μηλίτη μετά από αγωγή με όζον, αλλά παρατήρησαν υψηλότερα επίπεδα καθίζησης 21 μέρες μετά την αποθήκευση. Μια παρόμοια τάση παρατηρήθηκε σ' αυτή τη μελέτη (οι πληροφορίες δεν αναφέρονται). Η θόλωση του φρουτοχυμού προκαλείται κυρίως από επιπλέοντα σωματίδια σε κολλώδη μορφή που διατηρούνται από μόρια πηκτίνης. Η εξάλειψη θόλωσης ή αλλιώς το καθαρίσμα επέρχεται κυρίως εξαιτίας στην ενζυματική δραστηριότητα της πεκτινερεστάσης (PE), η οποία απομακρύνει τους εστέρες από την πηκτίνη. Η PE επιτίθεται σε μια ομάδα μεθυλεστέρων παρακείμενης σε μια ομάδα ελεύθερου καρβοξυλίου και διασπάει τους μεθυλεστέρες, παράγοντας μεθανόλη και πολυγαλακτουρονικό οξύ. Καθώς οι καταναλωτές συσχετίζουν τη θόλωση με αλλοίωση και μειωμένη ποιότητα, δεν επιθυμείται καμία μείωση στην τιμή θόλωσης.

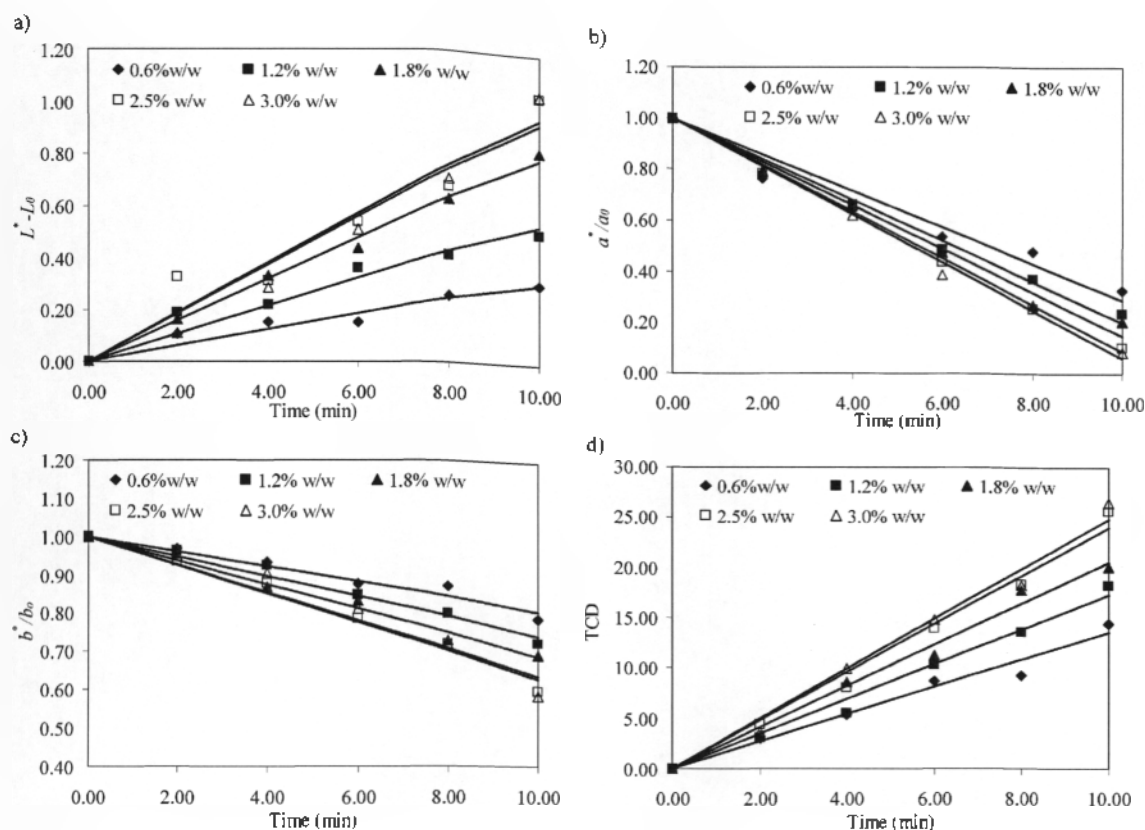
Η αμαύρωση είναι ένα σύνηθες πρόβλημα που συναντάται κατά τη διάρκεια επεξεργασίας χυμών, η οποία προκαλείται από την δράση μιας ομάδας ενζύμων που ονομάζονται πολυφαινολικές οξυδάσες, συχνά αποκαλούμενες ως ενζυματική αμαύρωση. Η μη ενζυματική αμαύρωση μπορεί να προκληθεί από την συμπύκνωση καρβονυλίου με αμινοξέα (αντίδραση Maillard). Ωστόσο, τα σάκχαρα και το ασκορβικό οξύ υποβάλλονται σε αντιδράσεις αμαύρωσης εν τη απουσία ελεύθερων αμινοξέων (καραμελοποίηση), και πολλά από τα προϊόντα που δημιουργούνται είναι όμοια μ' αυτά που προέρχονται από την αντίδραση Maillard και επίσης από κλάσματα σωματιδίων. Το όζον είναι ένας δυνατός οξειδωτικός παράγοντας, και η αμαύρωση είναι μια διαδικασία οξειδωτικής αντίδρασης που προκαλείται από την οξείδωση των φαινολών. Όμως, είναι καταγεγραμμένο ότι το όζον εμποδίζει τις αντιδράσεις

αμαύρωσης σε φρεσκοκομμένες πατάτες. Δεν παρατηρήθηκε καμία σημαντική αμαύρωση σ' αυτή τη μελέτη.

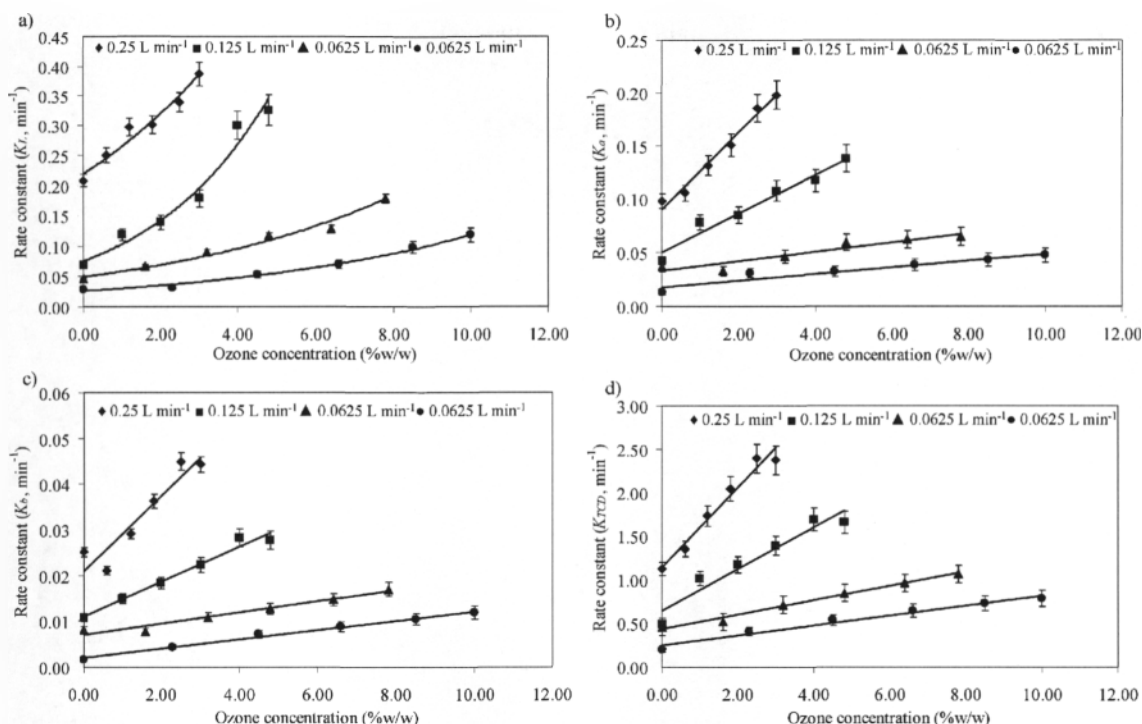
Κινητική χρωμάτων.

Τα οξονοποιημένα δείγματα παρατηρήθηκε ότι ήταν πιο ανοιχτόχρωμα, δηλαδή, ήταν αυξημένη η τιμή L^* , όπου οι τιμές a^* και b^* των δειγμάτων χυμού πορτοκαλιού βρέθηκαν να μειώνονται. Αυτές οι αλλαγές ήταν μια συνάρτηση της συγκέντρωσης όζοντος, της τιμής ροής αερίου και του χρόνου αγωγής. Η μέση τιμή L^* αυξήθηκε από 58,42 σε 62,46, ενώ οι μέσες τιμές a^* και b^* μειώθηκαν από 10,45 σε 1,46 και από 56,65 σε 34,93 αντίστοιχα, με μια αύξηση στην ροή αερίου από 0,0312 σε 0,25 L min⁻¹ (Πίνακας 6.1).

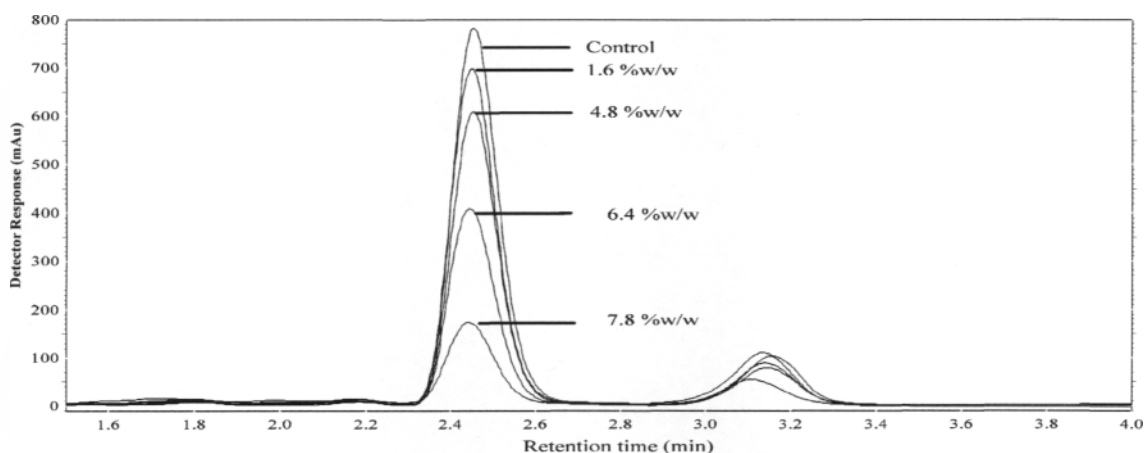
Σχετικές αλλαγές στις τιμές λαμπρότητας (L^*), κοκκινίσματος-πρασινίσματος (a^*), μπλεδίσματος-κιτρινίσματος (b^*), και οι τιμές TDC σε σχέση με τον έλεγχο ως συνάρτηση του χρόνου αγωγής (min) για ποικίλα επίπεδα συγκέντρωσης όζοντος σε μια τιμή ροής αερίου των 0,25 L min⁻¹ παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.2. Ένα μοντέλο κινητικής μηδενικής τάξεως προσαρμόστηκε στις τιμές $L^* - L_0$ και TDC , ενώ μοντέλα πρώτης τάξεως προσαρμόστηκαν στις τιμές a^*/a_0 και b^*/b_0 με όλους τους συντελεστές καθορισμού (R^2) μεγαλύτερους από 0,94. Οι σταθερές των τιμών των αντιδράσεων (K_L , K_a , K_b , and K_{TDC}) επιτεύχθηκαν με την χρήση των εξισώσεων 6.3 και 6.4. Οι σταθερές των τιμών των αντιδράσεων αξιολογήθηκαν για κάθε τιμή ροής αερίου ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε όζον χρησιμοποιώντας γραμμικά, εκθετικά και πολυώνυμα μοντέλα. Η επίδραση της συγκέντρωσης όζοντος στις σταθερές (K_L , K_a , K_b , και K_{TDC}) για τα L^* , a^* , b^* , και TDC παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.3.



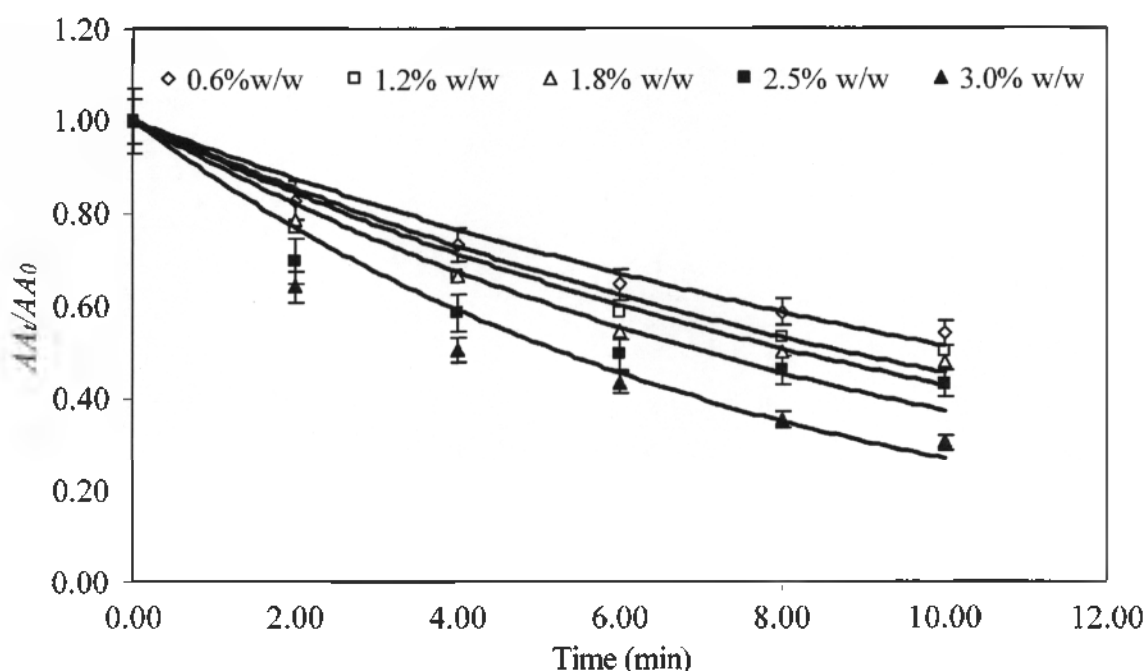
Σχήμα 6.2: Αλλαγές στο (a) $(L^* - L_0)$, (b) κόκκινο-πράσινο (a^*/a_0) , (c) μπλε-πράσινο (b^*/b_0) και (d) η συνολική διαφορά χρώμα (TCD) του χυμού πορτοκαλιού κατά την οξοποίηση σε ένα ρυθμό ροής του αερίου του 0.25 L min^{-1} με διάφορες συγκεντρώσεις.



Σχήμα 6.3: Επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος (% w/w) σε σταθερές ρυθμού αντίδρασης για (a) L^* τιμή (K_L, min^{-1}), (b) μια τιμή a^* (K_a, min^{-1}), (c) b^* τιμή (K_b, min^{-1}) και (d) TCD αξία (K_{TCD}, min^{-1}) του χυμού πορτοκαλιού κατά την οζοποίηση σε ρυθμούς ροής αερίου ($\diamond$) $0,25 \text{ L min}^{-1}$, ($\square$) $0,125 \text{ L min}^{-1}$, (Δ) $0,0625 \text{ L min}^{-1}$, και ($\circ$) $0,0312 \text{ L min}^{-1}$, αντιστοίχως.



Σχήμα 6.4: Χρωματογράφημα που δείχνει αποικοδόμηση του ασκορβικού οξέος πορτοκαλιού χυμού (mg/100 ml) κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας από το όζον.



Σχήμα 6.5: Αλλαγές στην περιεκτικότητα σε ασκορβικό οξύ (mg/100 mL χυμού πορτοκαλιού) με το χρόνο (min) σε σταθερή ταχύτητα ροής $0,0625 \text{ L min}^{-1}$ και συγκέντρωση όζοντος.

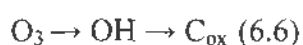
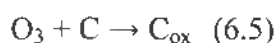
Οι σταθερές των τιμών αντίδρασης (K_L) για το L^* ακολουθούνται από μια εκθετική αύξηση σε σχέση με την συγκέντρωση όζοντος (% w/w) σε κάθε τιμή ροής αερίου με υψηλές τιμές συντελεστή καθορισμού (0,96-0,98) και χαμηλά τυπικά σφάλματα (0,016-0,061) όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Για τις τιμές a^* , b^* , και TDC , η τιμή των σταθερών αντίδρασης αυξήθηκε γραμμικά με την συγκέντρωση όζοντος (% w/w) σε κάθε τιμή ροής αερίου με υψηλές τιμές συντελεστή καθορισμού (0,88-0,99) και χαμηλά τυπικά σφάλματα (0,001-0,51) καθώς παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Το Σχήμα 6.3 δείχνει μηδενική αντίδραση στις τιμές σταθερών (K_L , K_a , K_b , και K_{TDC}) χωρίς όζον στο σωλήνα διαβίβασης αερίου, με μόνη αιτία διάσπασης το οξυγόνο. Αυτά τα αποτελέσματα υποδεικνύουν τη σημαντική επίδραση του οξυγόνου και του όζοντος στην χρωματική αποδόμηση στα δείγματα χυμού πορτοκαλιού. Η περιεκτικότητα σε οξυγόνο στο αέριο τροφοδότησης παίζει συνεργιστικό ρόλο στην χρωματική αποδόμηση.

Η χρωματική αποδόμηση των φρουτοχυμών εξαιτίας της επεξεργασίας με όζον δεν έχει καταγραφεί ως τώρα, ωστόσο, συγκρίσεις μπορούν να γίνουν με άλλες εφαρμογές σε μη τρόφιμα προϊόντα. Η έντονη οξειδωτική δυνατότητα του όζοντος προέρχεται από το νεήλατο άτομο του οξυγόνου. Έχει καταγραφεί ότι η οξονοποίηση

των οργανικών βαφών οδηγεί σε χρωματική αποδόμηση ως αποτέλεσμα οξειδωτικής διάσπασης των χρωμοφόρων εξαιτίας της διάσπασης συζευγμένων διπλών ενώσεων. Ομοίως, τα χρωμοφόρα με συζευγμένες διπλές ενώσεις καροτινοειδών χρωστικών μπορεί να διασπαστούν όπως παραπάνω. Οι καροτινοειδείς χρωστικές, που συμβάλουν στο κίτρινο, πορτοκαλί ή κόκκινο χρώμα στον χυμό πορτοκαλιού, περιέχουν έναν ή περισσότερους αρωματικούς δακτυλίους. Το όζον και οι υδροξυλιακές ρίζες (OH[•]) που παράχθηκαν στο υδατικό διάλυμα μπορεί να ανοίξουν αυτούς τους αρωματικούς δακτυλίους και να οδηγήσουν σε μερική οξείδωση των προϊόντων όπως τα οργανικά οξέα, τις αλδεύδες και τις κετόνες.

Διάσπαση ασκορβικού οξέος.

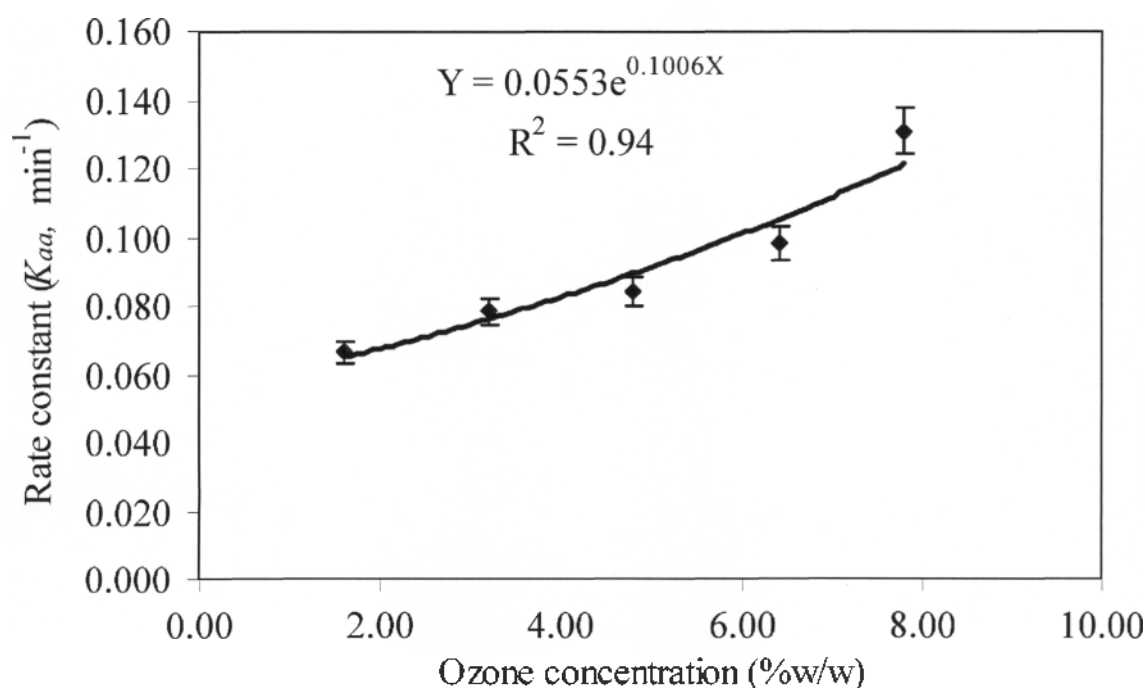
Η περιεκτικότητα σε ασκορβικό οξύ των οξονοποιημένων δειγμάτων μελετήθηκε σε ροή αερίου με τιμή 0,0625 L min⁻¹. Το περιεχόμενο σε ασκορβικό οξύ βρέθηκε να μειώνεται από 41,59 σε 12,70 mg/100mL μετά από 10 λεπτα αγωγής (Πίνακας 6.1). Το Σχήμα 6.4 δείχνει το χρωματογράφημα για την διάσπαση του ασκορβικού οξέος σε συνεχή ροή με τιμή 0,0625L min⁻¹. Η διάσπαση του ασκορβικού οξέος βρέθηκε να ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως (Σχήμα 6.5). Ένα παρόμοιο αποτέλεσμα καταγράφηκε για άλλους χυμούς όταν εκτέθηκαν σε ποικίλα επίπεδα οξυγόνου (39-42), το οποίο δείχνει αερόβια διάσπαση του ασκορβικού οξέος. Η σταθερά της διάσπασης του ασκορβικού οξέος (K_{aa}) βρέθηκε να αυξάνεται εκθετικά σε σχέση με την συγκέντρωση του όζοντος (Σχήμα 6.6). Η διάσπαση του ασκορβικού οξέος γνωρίζουμε ότι γίνονται και από οξειδωτικούς και μη οξειδωτικούς μηχανισμούς. Οι μοριακές αντιδράσεις του όζοντος είναι επιλεκτικές και περιορισμένες σε ακόρεστα αρωματικά και αλειφατικές ενώσεις. Το όζον οξειδώνει την οργανική ύλη μέσω δύο οδών, με άμεση οξείδωση με μόρια όζοντος και με την παραγωγή ελεύθερων ριζών ενδιάμεσων προϊόντων, όπως το OH[•] (εξίσωση 5), ένα δυνατό, αποτελεσματικό, μη επιλεκτικό οξειδωτικό προϊόν.



Ωστόσο, μια μελέτη των Garcia-Viguera και Bridle με συστήματα μοντέλων έδειξε ότι η διάσπαση είναι πιθανή περισσότερο εξαιτίας των μηχανισμών ελεύθερων ριζών.

Οι επιδράσεις της συγκέντρωσης όζοντος, του χρόνου αγωγής και της ροής αερίου σε επιλεγμένες παραμέτρους ποιότητας φρεσκοστυμένου χυμού πορτοκαλιού

αξιολογήθηκαν. Δεν βρέθηκαν σημαντικές αλλαγές στο pH, °Brix, TA, NEB, και στις τιμές θόλωσης. Όμως, η αγωγή με όζον βρέθηκε να έχει μια σημαντική επίδραση στο χρώμα του χυμού και στην περιεκτικότητα σε ασκορβικό οξύ. Είναι επίσης εμφανές ότι το συστατικό οξυγόνου του αερίου τροφοδότησης έχει μια συνεργιστική επίδραση στην διάσπαση αυτών των ποιοτικών παραμέτρων. Τα ευρήματα αυτά θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη πριν την βιομηχανική υιοθέτηση αυτής της τεχνολογίας πάνω στους χυμούς.



Σχήμα 6.6: Σταθερή μεταβολή του ρυθμού ασκορβικού οξέος (min^{-1}) σε σχέση με τη συγκέντρωση όζοντος (% w / w).

Πίνακας 6.1: Επίδραση της οζονοποίησης στις παραμέτρους ποιότητας σε χρόνο αγωγής 10 min^a

Παρ/τρος	Έλεγχος	Τιμές ροής αερίου και συγκέντρωση όζοντος			
		0.03 Lmin ⁻¹ 10.0% w/w	0.06 Lmin ⁻¹ 7.8% w/w	0.125 Lmin ⁻¹ 4.8% w/w	0.25 Lmin ⁻¹ 3.0% w/w
Ph	3.43 ± 0.04a	3.42 ± 0.02a	3.43 ± 0.01a	3.40 ± 0.06a	3.44 ± 0.02a
°Brix	9.90± 0.42a	10.09 ± 0.47a	10.09 ± 0.47a	9.90 ± 0.42a	9.90 ± 0.42a

TA	0.67 ± 0.02a	0.67 ± 0.01a	0.67± 0.00a	0.68 ± 0.00a	0.68 ± 0.00a
Θόλωση	0.426± 0.013a	0.427 ± 0.00a	0.426± 0.01a	0.428 ± 0.04a	0.432 ± 0.02a
NEB	0.021± 0.01a	0.020 ± 0.02a	0.021 ± 0.00a	0.020 ± 0.01a	0.020 ± 0.01a
<i>L*</i>	58.42± 0.59a	59.90 ± 0.17b	60.16 ± 0.67c	62.06 ± 0.67d	62.46 ± 0.65e
<i>a*</i>	10.45± 0.61a	6.82 ± 1.01b	5.95 ± 0.68c	2.52 ± 1.32d	1.460 ± 0.96e
<i>b*</i>	59.65± 0.23a	52.94 ± 0.05b	48.80 ± 0.38c	40.95± 0.20d	34.93 ± 0.25e
Ασκορβικό οξύ	41.59± 0.18a		12.70 ± 0.31b		

^a Οι τιμές που ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα στη σειρά δεν έχουν σημαντικές διαφορές.

Πίνακας 6.2: Εξίσωση παλινδρόμησης για τις τιμές των σταθερών (y , min^{-1}) ενάντια της συγκέντρωσης όζοντος (x , % w/w) σε διαφορετικές τιμές ροής αερίου.

	L^*			a^*			b^*			TCD		
Τιμή ροής αερίου, $L \text{ min}^{-1}$	Εξίσωση	SE ^a	R^2	Εξίσωση	SE	R^2	Εξίσωση	SE	R^2	Εξίσωση	SE	R^2
0.250	$y=0.2191e^{0.1979x}$	0.061	0.96	$y=0.0357x+0.091$	0.040	0.98	$y=0.0083x+0.021$	0.010	0.88	$y=0.4569x+1.145$	0.51	0.97
0.125	$y=0.0752e^{0.3179x}$	0.058	0.97	$y=0.0181x+0.050$	0.018	0.96	$y=0.0038x+0.011$	0.004	0.97	$y=0.2385x+0.646$	0.26	0.93
0.0625	$y=0.0497e^{0.1641x}$	0.016	0.98	$y=0.0044x+0.033$	0.006	0.89	$y=0.0012x+0.007$	0.001	0.96	$y=0.0822x+0.432$	0.07	0.99
0.0312	$y=0.0261e^{0.1515x}$	0.022	0.98	$y=0.0031x+0.018$	0.008	0.92	$y=0.0010x+0.002$	0.002	0.99	$y=0.0572x+0.243$	0.13	0.98

^a Τυπικό σφάλμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΚΙΝΗΤΙΚΕΣ ΑΠΟΔΟΜΙΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΤΟΜΑΤΑΣ ΑΠΟ ΟΖΟΝΟΠΟΙΗΣΗ

7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ντομάτα (*Lycopersicon esculentum*) είναι σημαντική σε όλο τον κόσμο, και για τις φρέσκες αγορές και για τις αγορές επεξεργασίας. Ο χυμός ντομάτας είναι ένα σημαντικό προϊόν. Η κατανάλωση ντομάτας και προϊόντα από ντομάτα όπως ο χυμός ντομάτας είναι συνδεδεμένα με την καταπολέμηση των καρδιαγγειακών ασθενειών (Arab & Steck, 2000). Με τις αυξημένες απαιτήσεις των καταναλωτών για θρεπτικά, ασφαλή και χωρίς χημικά, υψηλής ποιότητας χυμούς, οι επεξεργαστές τροφών ψάχνουν για διάφορες εναλλακτικές μεθόδους αντί για τις συμβατικές θερμικές τεχνικές συντήρησης. Το χρώμα του χυμού είναι η βασική παράμετρος του χυμού που επηρεάζει την αντίληψη του καταναλωτή. Ωστόσο, η θρεπτική ποιότητα του χυμού ντομάτας σχετίζεται βασικά με το περιεχόμενο σε ασκορβικό οξύ (AA) και την παρουσία των βιοδραστικών ενώσεων λυκοπενίου, υπεύθυνου για το χρώμα του χυμού ντομάτας.

Για να κατανοήσουμε την αποδόμηση των παραμέτρων ποιότητας, τα κινητικά μοντέλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μια αντικειμενική, γρήγορη και οικονομική αξιολόγηση της ασφάλειας των τροφίμων και πιθανόν να μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προβλέπει την επιρροή της επεξεργασίας σε σημαντικές παραμέτρους ποιότητας. Ως εκ τούτου ο σκοπός αυτής της μελέτης ήταν να ερευνήσει τις κινητικές αλλαγές ποιότητας του χυμού ντομάτας κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας με όζον ως συνάρτηση της συγκέντρωσης όζοντος και του χρόνου αγωγής.

7.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

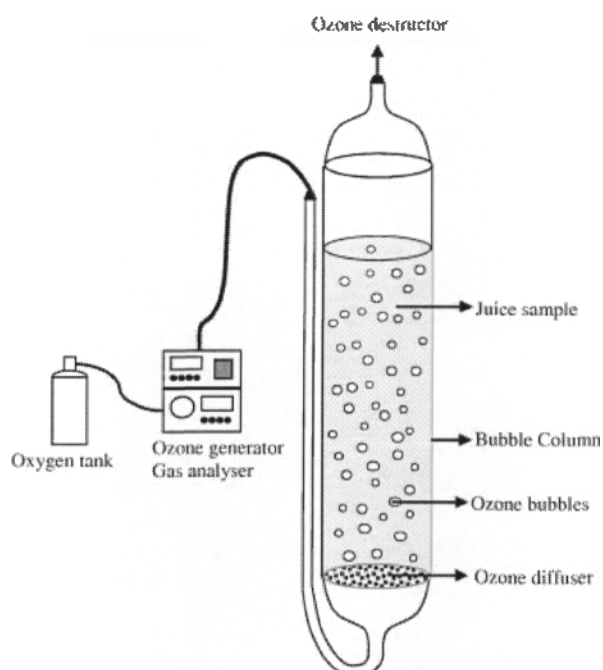
Προετοιμασία των δειγμάτων χυμού ντομάτας.

Φρέσκες ντομάτες (*L. esculentum*) αγοράστηκαν από τοπικό μανάβικο (Begley's Marketing Services Ltd., Dublin 7, Ireland) και στη συνέχεια αποθηκεύτηκαν στους 3 ± 1 °C και πολτοποιήθηκαν σε έναν αποχυμωτή οικιακής χρήσης (Kenstar, Dublin, Ireland). Ο χυμός φιλτραρίστηκε αμέσως με ένα διπλό

τουλπάνι για να αφαιρεθούν τα σπόρια και ο πολτός από το χυμό. Η πολτοποίηση των ντοματών, η εξαγωγή χυμού και το φιλτράρισμα έγιναν σε κρύο δωμάτιο στους 3 ± 1 °C σταθερά. Ο χυμός που παράχθηκε καταψύχθηκε αμέσως στους -25 °C. Τα κατεψυγμένα δείγματα χυμού δέχθηκαν επεξεργασία μέσα σε 1 μήνα από την παραγωγή του χυμού.

Αγωγή με Όζον

Τα πειράματα έγιναν σε αντιδραστήρες στηλών φυσαλίδων των 250 mL με ενσωματωμένο διαχυτήρα (σχήμα 7.1). Η παραγωγή του όζοντος έγινε από ένα μηχάνημα παραγωγής όζοντος (Model OL80, Ozoneservices, Canada). Οι εξωγενείς παράγοντες της συγκέντρωσης όζοντος (0-7,8 % w/w οξυγόνου) και ο χρόνος αγωγής (0-10 min) ποίκιλαν. Η συγκέντρωση όζοντος καταγράφηκε από έναν αναλυτή αερίου όζοντος (Model OLA-DLS, Ozoneservices, Canada) σε συνεχή ροή οξυγόνου στα $0,0625 \text{ L min}^{-1}$. Ο σχεδιασμός του πειράματος για αυτή την εργασία βασίστηκε σε μία παράλληλη μελέτη απενεργοποίησης του *Escherichia coli* O157:H7 στον χυμό, χρησιμοποιώντας τις ίδιες συνθήκες ελέγχου. Μια μείωση 6 log επιτεύχθηκε σε λιγότερο από 6 λεπτά σε ένα βέλτιστο ρυθμό ροής. Τρεις δοκιμές διεξάχθησαν για κάθε συγκέντρωση όζοντος και για κάθε χρόνο αγωγής.



Σχήμα 7.1: Σχηματική απεικόνιση του συστήματος αγωγής όζοντος

Σύνολο διαλυτών στερεών (°Brix), ολική οξύτητα και pH.

Τα διαλυτά στερεά μετρήθηκαν με ένα διαθλασίμετρο (Abbe 60, Bellingham + Stanley Ltd, UK). Ο δείκτης διάθλασης καταγράφηκε και μετατράπηκε σε °Brix με την χρήση ενός πίνακα διαπαραπομπών (Abbe 60, Bellingham + Stanley Ltd, UK). Οι μετρήσεις έγιναν στους $20,0 \pm 0,5$ °C. Το πρίσμα του διαθλασίμετρου καθαρίστηκε με αποσταγμένο νερό μετά από κάθε ανάλυση.

Για την ολική οξύτητα δείγματα των 20 mL τοποθετήθηκαν σε ένα ποτήρι ζέσεως και 80 mL αποσταγμένου νερού προστέθηκε. Το διάλυμα αυτό ογκομετρήθηκε ως προς πρότυπο NaOH 0,1N (Sigma-aldrich, Dublin, Ireland) σε τελικό σημείο φαινολφθαλείνης (pH = $8,2 \pm 0,1$). Ο όγκος του NaOH μετατράπηκε σε g κιτρικού οξέως για κάθε 100mL χυμού.

Το pH των δειγμάτων χυμού ντομάτας μετρήθηκε με ένα ψηφιακό μετρητή pH (Model 420A, Orion Bench top pH meter, Allometrics Inc., Seabrook, TX, USA). Ο μετρητής βαθμονομήθηκε με ρυθμιστικά διαλύματα του εμπορίου (Sigma-Aldrich, Dublin, Ireland) σε pH 7,0 και 4,0. Δείγματα των δέκα milliliter τοποθετήθηκαν στο ποτήρι ζέσεως με ένα μαγνητικό αναδευτήρα και μετρήθηκαν στα $20 \pm 0,5$ °C.

Χρώμα, μη ενζυματική αμαύρωση και τιμή θόλωσης.

Το χρώμα των δειγμάτων χυμού ντομάτας μετρήθηκε με ένα χρωματόμετρο HunterLab (ColourFlex, ModelA60-1010- 615, Hunter associates laboratory Inc., Reston, VA, USA). Το όργανο ($65^\circ/0^\circ$ γεωμετρία, D25 οπτικό αισθητήρα, 10° παρατηρητής) βαθμονομήθηκε χρησιμοποιώντας λευκά ($L^*=92,8$ $a^*=-0,8$ $b^*=0,1$) και μαύρα πλακίδια παραπομπών. Οι τιμές χρώματος διατυπώθηκαν ως L^* (λαμπρότητα/σκουρότητα), a^* (ερυθρότητα/πρασίνισμα) και b^* (κιτρίνισμα/μπλέδισμα). Η ολική διαφορά χρώματος (TCD) καθορίστηκε με την εξίσωση 7.1, που δείχνει το μέγεθος της αλλαγής μετά την αγωγή. Οι μετρήσεις του χρώματος έγιναν τρεις φορές.

$$TDC = \sqrt{(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2} \quad (7.1)$$

όπου L_0 , a_0 και b_0 είναι οι τιμές χρώματος του χυμού που δεν έχει υποστεί αγωγή.

Η μη ενζυματική αμαύρωση μετρήθηκε με τη χρήση της μεθόδου του Meydav κ.ά. (1977). Δέκα χιλιόλιτρα δειγμάτων χυμού ντομάτας εξήχθησαν με έναν φυγοκεντρωτή για 10 min, 756g και $20,0 \pm 0,5$ °C (Sigma 1A, AGB Scientific Ltd, Dublin, Ireland) για να απομακρυνθούν οι μικρόκοκκοι. Πέντε χιλιόλιτρα αιθυλικής

αλκοόλης (95%, Sigma-aldrich, Dublin, Ireland) προστέθηκε σε 5mL υπερκείμενου χυμού και φυγοκεντρήθηκε όπως περιγράψαμε παραπάνω. Η απορρόφηση του υπερκείμενου χυμού επιτεύχθηκε στα 420 nm χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο (95%, Sigma-aldrich, Dublin, Ireland) με αποσταγμένο νερό ως τυφλή δοκιμή. Οι μετρήσεις έγιναν εις τριπλούν και αναφέρθηκε η μέση τιμή.

Η τιμή θόλωσης του χυμού ντομάτας καθορίστηκε με την διαδικασία του Versteeg, κ.ά. (Versteeg et al., 1980). Πέντε χιλιόλιτρα δείγματος χυμού ντομάτας φυγοκεντρήθηκαν (Sigma 1A, AGB Scientific Ltd, Dublin, Ireland) για 10 min, 756 g στους $20,0 \pm 0,5$ °C. Η τιμή θόλωσης μετρήθηκε ως απορρόφηση του υπερκείμενου στα 660 nm χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο Unicam UV-VIS (UV2) (Fisher Scientific, Dublin, Ireland) με αποσταγμένο νερό ως τυφλή δοκιμή.

Καθορισμός ασκορβικού οξέως.

Το περιεχόμενο ασκορβικού οξέως καθορίστηκε ακολουθώντας την HPLC (Shimadzu Model no: SPD – M10AVP, Shimadzu Co., Japan) αναλυτική διαδικασία όπως αποτυπώθηκε από τους Lee & Coates (1999).

Για να προετοιμάσουμε το δείγμα, 25 mL των δειγμάτων χυμού προστέθηκαν στους φυγοκεντρικούς σωλήνες των 50 mL περιέχοντας 5 mL μεταφωσφορικού οξέος 2,5%. Τα δείγματα φυγοκεντρήθηκαν για 10 min, 2000 g και 4 °C. Μετά, 5 mL του υπερκείμενου φιλτραρίστηκε με φίλτρα σύριγγας PTFE (0,45 μ m, Phenomenex, UK) και τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο αυτόματου δειγματολήπτη. Κλάσματα των δειγμάτων (10 μ L) εκχύθηκαν πάνω σε ένα αναλυτικό ζυγό Shimadzu C18 (15 cm $\times$ 4,6 cm, μέγεθος πόρου 5 μ m) μαζί με μια προστύλη HyperODS με ελεγχόμενη θερμοκρασία των 30 °C. Η κινητή φάση ήταν 25mM KH_2PO_4 (προσαρμοσμένα σε pH 3,0 με φωσφορικό οξύ) με τιμή ροής του 1 mL min⁻¹. Το έκλουσμα ανιχνεύτηκε με ανίχνευση UV στα 245 nm. Χρωματογράμματα καταχωρήθηκαν και επεξεργάστηκαν με EZStart Chromatography Software V.7.2.1 (Man-Tech Associates Inc., Guelph, Canada). Τα αποτελέσματα καταχωρήθηκαν ως g του AO L⁻¹ χυμού ντομάτας.

Ανάλυση κινητικών.

Τα κινητικά μοντέλα δέχθηκαν επεξεργασία με μια διαδικασία δύο βημάτων. Οι σταθερές των τιμών αντίδρασης καθορίστηκαν προσαρμόζοντας τα πειραματικά δεδομένα στη μηδενική (εξ. 7.1) και στην πρώτη (εξ. 7.2) σειρά κινητικών μοντέλων.

$$C = C_0 + k_0 t \quad (7.1)$$

$$C = C_0 e^{k_1 t} \quad (7.2)$$

όπου C είναι η παράμετρος της μελέτης (L^* , a^* , b^* , TCD , AA) σε οποιοδήποτε χρόνο αντίδρασης, C_0 είναι η αρχικές τιμές των δειγμάτων που δεν έχουν υποστεί αγωγή και k_0 , k_1 είναι σταθερές ταχύτητες.

Στο δεύτερο βήμα οι σταθερές ταχύτητες μοντελοποιήθηκαν ως συνάρτηση της συγκέντρωσης όζοντος. Η τοποθέτηση δεδομένων θεωρήθηκε σημαντική σε επίπεδο πιθανότητας 95%.

Πειραματικός σχεδιασμός και στατιστική ανάλυση.

Ένας γενικός παραγοντικός σχεδιασμός (SAS V.9.1, SAS Institute, NC, USA) που περιλαμβάνει 75 πειραματικές δοκιμές χρησιμοποιήθηκε. Κατά τη διάρκεια της αγωγής με όζον, τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης όζοντος (% w/w) και ο χρόνος αγωγής (min) μελετήθηκαν. Η ανάλυση της διακύμανσης (ANOVA) έγινε για να καθορίσει κάθε σημαντικές διαφορές ($P \leq 0,05$) μεταξύ των εφαρμοσμένων αγωγών.

7.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Φυσιοχημικές παράμετροι.

Οι μέσες τιμές που μετρήθηκαν για το pH, °Brix και την ολική οξύτητα (TA) του ελέγχου και των χυμών ντομάτας που υποβλήθηκαν σε αγωγή στα 7,8% w/w ο χρόνος αγωγής των 10 min ο ρυθμός ροής αερίου στα 0,06 L min⁻¹ απεικονίζονται στον Πίνακα 7.1. Καμία σημαντική αλλαγή στο pH, °Brix και την ολική οξύτητα των οξονοποιημένων δειγμάτων δεν παρατηρήθηκε. Όμοια αποτελέσματα εκτέθηκαν για τον οξονοποιημένο χυμό πορτοκαλιού (Tiwari et al., 2008a) και του μηλίτη (Choi & Nielsen, 2005).

Δεν βρέθηκαν καθόλου σημαντικές αλλαγές στην αμαύρωση και την τιμή θόλωσης των οξονοποιημένων δειγμάτων (Πίνακας 7.1). Όμοια αποτελέσματα βρέθηκαν για την επεξεργασία με όζον του χυμού πορτοκαλιού (Tiwari et al., 2008a) και του μηλίτη (Choi & Nielsen, 2005). Ωστόσο, οι Choi & Nielsen (2005) κατέγραψαν υψηλότερα επίπεδα καθίζησης μετά από 21 μέρες αποθήκευσης. Η θόλωση του χυμού φρούτων προκαλείται κυρίως από αιωρούμενα σωματίδια σε κολλώδη μορφή συντηρούμενα από μόρια πηκτίνης. Καθαρότητα ή έλλειψη θόλωσης στον χυμό ντομάτας ή στους χυμούς κίτρων σχετίζονται με την ενζυματική

δραστηριότητα της πηκτίνης μεθυλεστεράσης (*PME*), ένα πηκτικό ένζυμο τυλιγμένο με κυτταρική μεμβράνη που απελευθερώνεται μέσα στο χυμό κατά την εκχύλιση (Versteeg et al., 1980; Oakenfull & Scott, 1984; Cameron et al., 1998) το οποίο ανεστεροποιεί την πηκτίνη. Το *PME* υδρολύει τους εστερικούς δεσμούς της πηκτίνης και τελικά ο χυμός χάνει την σταθερότητά του πράγμα που οδηγεί στην ιζηματοποίηση. Η πηκτίνη μεθυλεστεράση επιτίθεται σε μια ομάδα μεθυλικών εστέρων παρακείμενη σε μια ομάδα ελεύθερου καρβοξυλίου και διασπά αυτές τις μεθυλικές εστέρες, παράγοντας μεθανόλη και πολυγαλακτουρονικό οξύ (Korp & Pilnik, 1974; Baker & Cameron, 1999). Καθώς οι καταναλωτές συσχετίζουν την έλλειψη θόλωσης με χάλασμα και αποδόμηση ποιότητας, καμία μείωση στην τιμή θόλωσης δεν είναι επιθυμητή.

Η αμαύρωση στους χυμούς είναι ένα συχνό πρόβλημα που συναντάται κατά την επεξεργασία χυμού, οι οποία μπορεί να είναι εξαιτίας της πολυφαινολικής οξυδάσης, συχνά αναφερόμενης και ως ενζυματική αμαύρωση ή μη ενζυματική αμαύρωση που προέρχεται από την συμπύκνωση μιας καρβονιλικής ομάδας με αμινοξέα (αντίδραση Maillard) ή αντίδραση ζακχάρων και ΑΟ. Συχνά η μη ενζυματική αμαύρωση σχετίζεται με αλλαγές στο χρώμα και το άρωμα κατά την θερμική επεξεργασία (Servili et al., 2000). Η αμαύρωση είναι μια διαδικασία οξειδωτικής αντίδρασης (McEvily & Lyengar, 1992). Ωστόσο, η αγωγή με όζον δεν προκαλεί αμαύρωση στον χυμό ντομάτας παρόλο που είναι ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας και καμία σημαντική αμαύρωση δεν παρατηρήθηκε σ' αυτή τη μελέτη.

Χρωματική Αποδόμηση.

Η τιμές χρωμάτων Hunter για τις ντομάτες που δεν υποβλήθηκαν σε αγωγή ήταν $39,85 \pm 0,14$, $33,60 \pm 0,27$, $33,07 \pm 0,16$ για τα L^* , a^* και b^* αντίστοιχα. Κατά τη διάρκεια της οξονοποίησης τα δείγματα χυμού παρατηρήθηκαν ότι ήταν λαμπρότερα σε χρώμα, π.χ. αυξημένη τιμή του L^* , ενώ οι τιμές a^* και b^* των χυμού ντομάτας βρέθηκαν να μειώνονται με την αύξηση του χρόνου αγωγής και την συγκέντρωση όζοντος. Η μέση τιμή του L^* αυξήθηκε σημαντικά από 39,85 σε 60,33, ενώ οι μέσες τιμές των a^* και b^* μειώθηκαν από 33,60 σε 9,21 και από 33,07 σε 16,45 αντίστοιχα, με μια αύξηση στην συγκέντρωση όζοντος από 0 σε 7,8% w/w σε χρόνο αγωγής 10 min (Πίνακας 7.1).

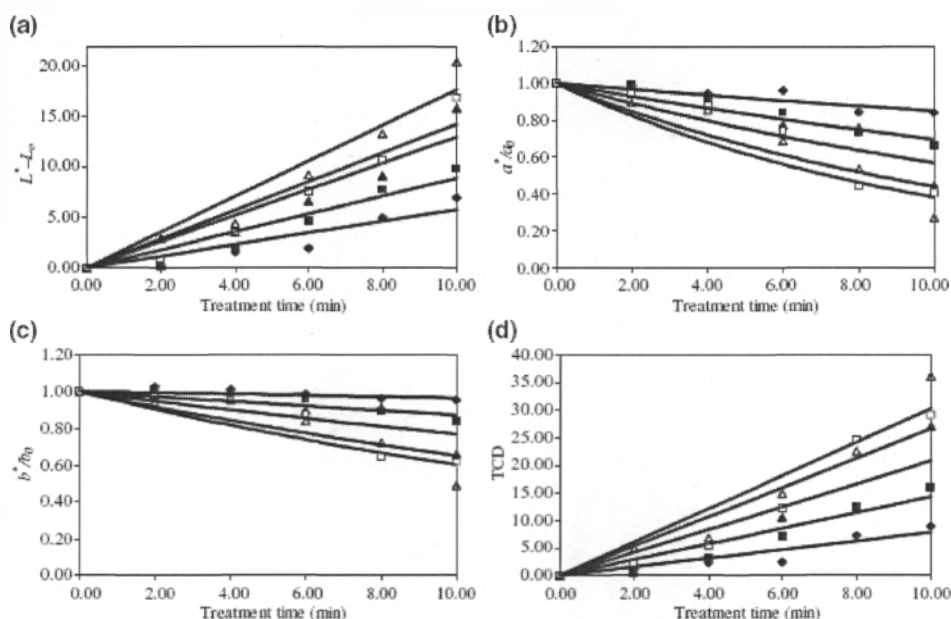
Πίνακας 7.1: Επίδραση της οξονοποίησης στις παραμέτρους ποιότητας του χυμού ντομάτας σε χρόνο αγωγής των 10 min και ρυθμό ροής αερίου των 0,06 L min⁻¹

Παράμετρος	Έλεγχος	Οξονοποίηση (7,8% w/w)
pH	4,33 ± 0,02 ^a	4,35 ± 0,01 ^a
°Brix	6,01 ± 0,12 ^a	5,97 ± 0,07 ^a
TA	0,43 ± 0,07 ^a	0,40 ± 0,05 ^a
Θόλωση	0,341 ± 0,03 ^a	0,327 ± 0,04 ^a
NEB	0,053 ± 0,003 ^a	0,052 ± 0,002 ^a
L*	39,85 ± 0,14 ^a	60,33 ± 0,25 ^b
a*	33,60 ± 0,27 ^a	9,21 ± 0,81 ^b
b*	33,07 ± 0,16 ^a	16,45 ± 0,31 ^b
Ασκορβικό οξύ	143,1 ± 1,2 ^a	4,7 ± 1,0 ^b

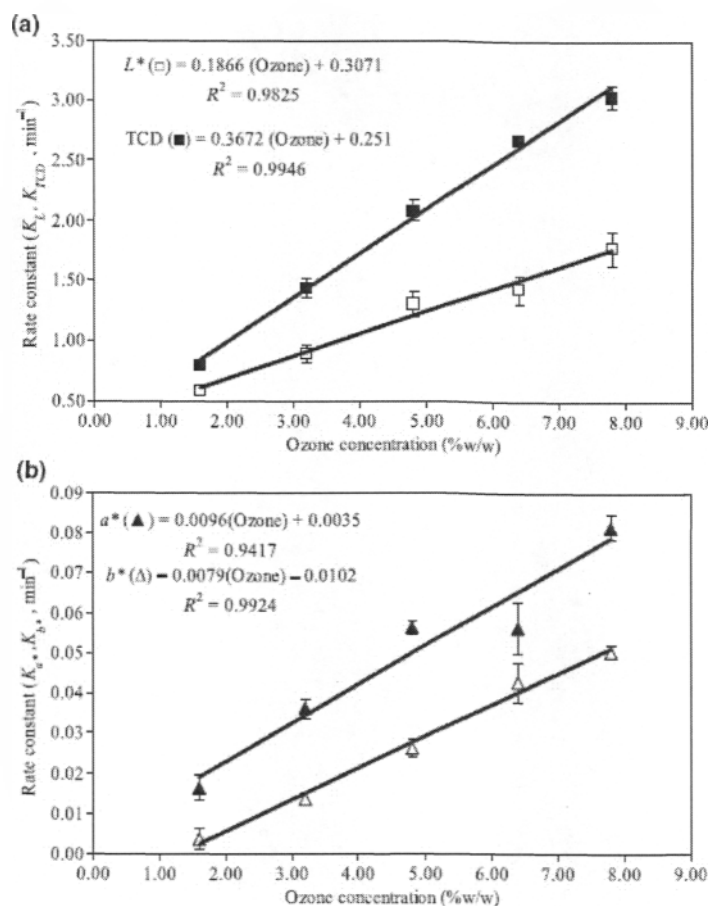
^{ab}Τιμές που ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα στη σειρά δεν είναι σημαντικές.

Σχετικές αλλαγές στις τιμές λαμπρότητας (L^*), ερυθρότητας-πρασινίσματος (a^*), μπλέδισμα-κιτρίνισμα (b^*), και στις τιμές TCD σχετικά με τον έλεγχο π.χ. L^*-L_0 , a^*/a_0 , b^*/b_0 ως συνάρτηση του χρόνου αγωγής (min) για ποικίλα επίπεδα συγκέντρωσης όζοντος σε ρυθμό ροής αερίου των 0,06 L min⁻¹ παρουσιάζονται στα σχήματα 7.2 a-d. Ένα κινητικό μοντέλο μηδενικής σειράς προσαρμόστηκε καλά στις τιμές L^*-L_0 και TCD , ενώ τα μοντέλα πρώτης σειράς προσαρμόστηκαν καλά στις τιμές a^*/a_0 και b^*/b_0 με συντελεστές προσδιορισμού (R^2) >0,86, 0,84, 0,73 και 0,64 για τα L^* , a^* , b^* και TCD αντίστοιχα. Οι σταθερές του ρυθμού αντίδρασης (K_L , K_a , K_b , και K_{TDC}) ελήφθησαν με την χρήση των εξ. 7.2 και 7.3. Οι σταθερές του ρυθμού αντίδρασης εκτιμήθηκε ως συνάρτηση της συγκέντρωσης όζοντος χρησιμοποιώντας γραμμικά, εκθετικά και πολυώνυμικά μοντέλα. Η επιρροή της συγκέντρωσης όζοντος στις σταθερές τιμών (K_L , K_a , K_b , και K_{TDC}) για τα L^* και TCD και a^* και b^* απεικονίζονται στα σχήμα 7.3 a-b αντίστοιχα. Οι σταθερές του ρυθμού αντιδράσεων K_L , K_a , K_b , και K_{TDC} αυξήθηκαν γραμμικά από 0,58 σε 1,77, $1,64 \times 10^{-2}$ έως $8,17 \times 10^{-2}$, $3,5 \times 10^{-3}$ έως $5,04 \times 10^{-2}$ και 0,78 έως 3,03 min⁻¹ με υψηλές τιμές συντελεστή καθορισμού (0,94-0,99).

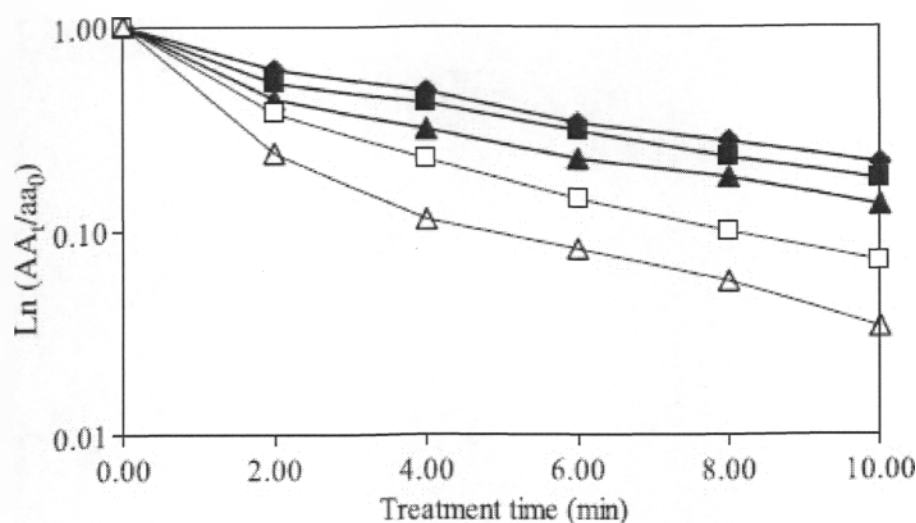
Ο Ahmed κ.ά. (2002α) ανέφεραν ότι οποιαδήποτε αλλαγή στις τιμές Hunter a , b σχετίζεται με ταυτόχρονες αλλαγές στις τιμές L^* και αντίθετα. Ως εκ τούτου, για να περιγράψουμε οποιαδήποτε χρωματική αποδόμηση ένας συνδυασμός των L^* , a^* , b^* τιμών θα πρέπει να εξεταστούν. Πολλοί συνδυασμοί όπως Lab , L^*/ab , La/b , Lb/a των τριχρωματικών τιμών L^* , a^* , b^* χρησιμοποιήθηκαν για να αναπαραστήσουν την αλλαγή στο ορατό χρώμα του πουρέ από Τσίλι (Ahmed et al., 2002b), πουρέ ντομάτας και χυμού φράουλας (Rodrigo et al., 2007). Οι τιμές Hunter a^* και b^* ή κάποιος συνδυασμός των a^* και b^* μπορούν να θεωρηθούν ως οι φυσικές παράμετροι για να περιγράψουμε την ορατή χρωματική αποδόμηση. Ο Πίνακας 7.2 δείχνει τον πίνακα συσχέτισης με τις παραμέτρους. Ένας ισχυρός συντελεστής συσχέτισης (r) του TCD με $L^*a^*b^*$ ($r = -0,98$), $L^*/(a^*b^*)$ ($r = 0,89$), L^*a^*/b^* ($r = -0,65$) και L^*b^*/a^* ($r = 0,99$) παρατηρήθηκαν.



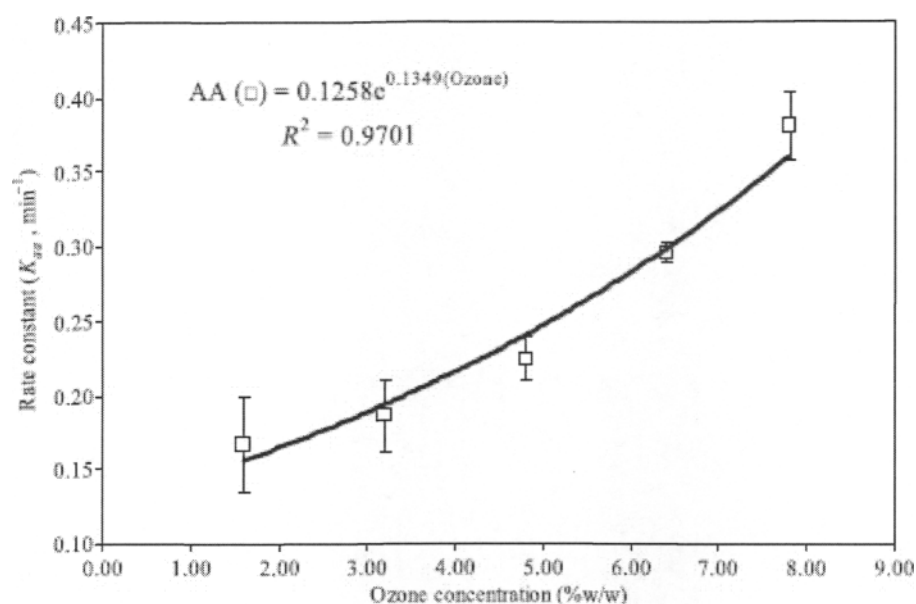
Εικόνα 7.2: Αλλαγές στο (a) τιμή ελαφρότητας (L^*-L_0), (b) κόκκινο-πράσινο (a^*/a_0), (c) μπλε-πράσινο (b^*/b_0) και (d) το σύνολο της διαφοράς των χρωμάτων στο χυμό ντομάτας κατά τη διάρκεια της οξοποίησης με ρυθμό ροής αερίου $0,06 \text{ L min}^{-1}$ με (♦) 1,6% w/w, (■) 3,2% w/w, (▲) 4,8% w/w, (□) 6,4% w/w και (Δ) 7,8% w/w, αντίστοιχα.



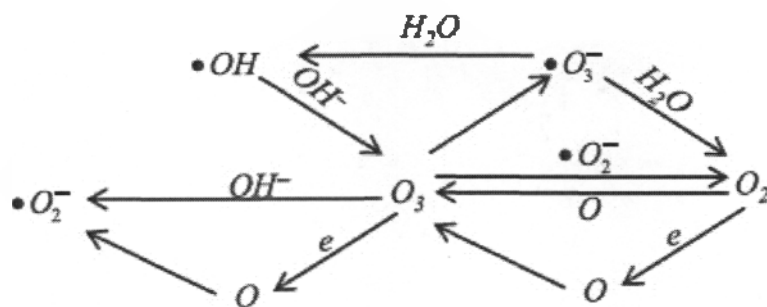
Εικονα 7.3: Επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος (% w/w) επί του ρυθμού της αντίδρασης σταθερές για α) L^* τιμή (K_L, min^{-1}) & TCD (K_{TCD}, min^{-1}) και β) η αξία a^* (K_a, min^{-1}) & b^* αξία (K_b, min^{-1}) από χυμό ντομάτας κατά τη διάρκεια της οξοποίησης σε ρυθμό ροής αερίου $0,0625 \text{ L min}^{-1}$.



Εικόνα 7.4: Σχετικές μεταβολές στην περιεκτικότητα ασκορβικού οξέος του χυμού τομάτας με τον χρόνο (min) σε σταθερή ταχύτητα ροής $0,0625 \text{ Lmin}^{-1}$ και συγκέντρωση όζοντος (♦) 1,6% w/w, (■) 3,2%w/w, (▲) 4,8% w/w, (□) 6,4% w/w και (Δ) 7,8% w/w, αντίστοιχα.



Σχήμα 7.5: Επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος (% w/w) επί του ρυθμού της αντίδρασης σταθερές ασκορβικου οξεος (K_{AA}, min^{-1}) περιεκτικότητα σε χυμό τομάτας κατά τη διάρκεια της οξοποίησης στο ρυθμό ροής του αερίου του $0,0625 \text{ L min}^{-1}$



Σχήμα 7.6: Συγκρότηση και μετασχηματισμοί των ενδιάμεσων ριζών.

Πίνακας 7.2: Συσχετισμός ανάμεσα σε διάφορους συνδυασμούς χρωμάτων.

	Όζον	Χρόνος	L*	a*	b*	L*a*b*	L*/(a*b*)	(L*a*)/b*	(L*b*)/a*	TCD	Ασκ. οξύ
Όζον	1,00										
Χρόνος	0,00	1,00									
L*	0,36	0,86	1,00								
a*	-0,38	-0,82	-0,98	1,00							
b*	-0,44	-0,72	-0,95	0,98	1,00						
L*a*b*	-0,42	-0,73	0,94	0,99	1,00	1,00					
L*/(a*b*)	0,38	0,60	0,86	-0,88	-0,93	-0,90	1,00				
L*a*/b*	-0,15	-0,37	-0,56	0,68	0,72	0,74	-0,80	1,00			
L*b*/a*	0,36	0,79	0,98	-0,98	-0,98	-0,97	0,94	-0,71	1,00		
TCD	0,39	0,82	0,99	-0,99	-0,98	-0,98	0,89	-0,65	0,99	1,00	
Ασκορβ. οξύ	-0,26	-0,83	-0,73	0,70	0,61	0,62	-0,47	0,25	-0,65	-0,70	1,00

Αποδόμηση Ασκορβικού Οξέος.

Το περιεχόμενο σε ασκορβικό οξύ στον χυμό ντομάτας βρέθηκε να μειώνεται από $143,1 \text{ mg L}^{-1}$ σε $4,7 \text{ mg L}^{-1}$ μετά από 10 λεπτά χρόνο αγωγής στην υψηλότερη συγκέντρωση όζοντος (7,8% w/w) υπό παρακολούθηση (Πίνακας 7.1). Το σχήμα 7.4 δείχνει σχετικές μεταβολές στο περιεχόμενο ΑΟ του χυμού ντομάτας σε σχέση με το χρόνο αγωγής (min) σε διάφορες συγκεντρώσεις ασκορβικού οξέος (% w/w). Το περιεχόμενο του ασκορβικού οξέος μειώθηκε σημαντικά με τον χρόνο αγωγής να

αυξάνεται (min) και την συγκέντρωση όζοντος (% w/w). Σχεδόν 39% και 76% του ΑΟ αποδομήθηκαν μετά από 2 λεπτά αγωγής σε συγκεντρωση όζοντος 1,6% w/w και 7,8% w/w αντίστοιχα. Ενώ, 96% του ΑΟ αποδομήθηκε μετά από 10 λεπτά σε συγκέντρωση όζοντος των 7,8%w/w παρουσιάζοντας υψηλή ευαισθησία του ΑΟ ως προς το όζον.

Οι τιμές του περιεχομένου ΑΟ σε συνάρτηση με τον χρόνο αγωγής (min) σε ποικίλα επίπεδα συγκέντρωσης όζοντος προσαρμόστηκαν καλά σε κινητικά μοντέλα πρώτης σειράς με συντελεστές καθορισμού $R^2 > 0,85$. Η σταθερά ρυθμού αποδόμησης του ασκορβικού οξέος (K_{AA}) αυξήθηκε εκθετικά από $1,67 \times 10^{-1}$ έως $3,8 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ σε σχέση με την συγκέντρωση όζοντος με $R^2 = 0,97$ (σχήμα 7.5).

Αποδόμηση χρώματος ή ασκορβικού οξέος.

Η χρωματική αποδόμηση ή η αποδόμηση ΑΟ στον χυμό ντομάτας μετά την οξονοποίηση μπορεί να είναι εξαιτίας του ισχυρού δυναμικού οξειδωσης του όζοντος που προέρχεται από το νεήλατο άτομο του οξυγόνου (Tiwari et al., 2008a). Οι καροτενοειδείς χρωστικές όπως το λυκοπένιο που υπάρχει στον χυμό ντομάτας είναι υπεύθυνες για το κόκκινο χρώμα και το ΑΟ μπορεί να υποβληθεί σε οξειδωτική σχάση είτε από άμεση αντίδραση με το όζον είτε με έμμεση αντίδραση εξαιτίας των δευτερευόντων οξειδωτικών ή των ενδιάμεσων ριζών όπως δείχνει το σχήμα 7.6. Η άμεση αντίδραση περιγράφεται από τον μηχανισμό Criegee (1975) όπου τα μόρια του όζοντος υποβάλλονται σε διπολική προσθήκη κύκλου με παρόντες διπλούς δεσμούς, καταλήγοντας στην διαμόρφωση των οζονιδίων (1,2,4 trioxolanes) από αλκένια και όζον με αλδεΐδες ή οξείδια του κετονίου ως καθοριστικούς ενδιάμεσους, όπου όλα έχουν περιορισμένη διάρκεια ζωής (Criegee, 1975). Αυτό οδηγεί στην οξειδωτική αποδόμηση του οζονιδίου και την διαμόρφωση ενώσεων καρβονιλίου, ενώ το η οξειδωτική δουλειά οδηγεί σε καρβοξυλικά οξέα ή κετόνες. Το όζον επιτίθεται σε ρίζες OH, κατά προτίμηση στους διπλούς δεσμούς στις οργανικές ενώσεις. Η αποδόμηση των οργανικών ενώσεων έχει επίσης αναφερθεί ότι γίνεται εξαιτίας των διάφορων ενδιάμεσων διαμορφώσεων ριζών (σχήμα 7.6) που οδηγούν σε ηλεκτρονιόφιλες αντιδράσεις που γίνονται με τις αρωματικές ενώσεις που υποκαθίστανται από ένα δότη ηλεκτρονίου (π.χ. OH) έχοντας υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονίων στις ενώσεις άνθρακα. Οι χημικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν ρήξεις των παλαιών δεσμών και την διαμόρφωση νέων δεσμών. Σύμφωνα με την θεωρία

ενέργειας διάσπασης δεσμού, όσο κατώτερη είναι ή ενέργεια διάσπασης δεσμού τόσο πιο ενεργός είναι ο δεσμός (Luo, 2005).

Σύμφωνα με τον Xue κ.ά. (2008) το όζον παίζει ένα σημαντικό ρόλο όχι μόνο την διαδικασία αποδόμησης των οργανικών χρωστικών, αλλά επίσης και στη διαμόρφωση των άλλων υψηλών αντιδραστικών ειδών, όπως OH , HO^2 , O_2^- και O^3 , τα οποία διευκολύνουν την αποδόμηση.

7.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εκτιμήθηκαν οι επιδράσεις της συγκέντρωσης όζοντος και του χρόνου αγωγής σε επιλεγμένες παραμέτρους ποιότητας του χυμού ντομάτας. Δε βρέθηκαν σημαντικές αλλαγές στα pH, °Brix, TA, NEB και στις τιμές θόλωσης. Ωστόσο, η οξονοποίηση βρέθηκε να έχει μια σημαντική επίδραση στο χρώμα του χυμού και στην περιεκτικότητά του σε AO. Έτσι, οι επιδράσεις της οξονοποίησης στις θρεπτικές ιδιότητες του χυμού ντομάτας θα πρέπει να θεωρούνται από τους επεξεργαστές σαν μια τεχνική συντήρησης πριν την υιοθεσία της.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΟΙ ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΜΕ ΟΖΟΝ ΣΤΙΣ ΑΝΘΟΚΥΑΝΙΝΕΣ ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ ΤΟΥ ΑΣΚΟΡΒΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΤΟΥ ΧΥΜΟΥ ΦΡΑΟΥΛΑΣ

8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι φράουλες είναι γνωστές για τα υψηλά επίπεδα των ιχνοστοιχείων τους και των φυτοχημικών τους ενώσεων (Tulipani et al., 2008). Πρόσφατες έρευνες έδειξαν πιθανά οφέλη των φαγώσιμων σαρκωδών καρπών στην ανθρώπινη υγεία και στην πρόβλεψη ασθενειών. Αυτές περιλαμβάνουν καρδιαγγειακές διαταραχές, γήρανση που προκαλείται από το στρές, φλεγμονώδεις αποκρίσεις και διάφορες εκφυλιστικές νόσους (Zafra-Stone et al., 2008). Καρποί όπως τα μύρτιλλα, τα φίγγια και τα βατόμουρα, περιέχουν σημαντικά ποσοστά μη θρεπτικών φυτοχημικών ουσιών συμπεριλαμβανομένων των πολυφαινόλων που έχουν αναφερθεί ότι μειώνουν τον κίνδυνο για καρκίνο (Duthie, Duthie, & Kyle, 2000). Η πελαργονιδίνη 3 γλυκοσίδιο (P3G) είναι η μέγιστη ανθοκυανίνη που συναντάται στην φράουλα και είναι υπεύθυνη για το έντονο κόκκινο χρώμα των φρέσκων φραουλών (Francis, 1989).

Οι ανθοκυανίνες μπορεί να αποδομηθούν εξαιτίας διαφόρων παραγόντων συμπεριλαμβανομένων των pH, φωτός, οξυγόνου, ενζύμων, ασκορβικού οξέος και θερμικής επεξεργασίας (Cemeroglu, Velioglu, & Isik, 1994; Jackman, Yada, Tung, & Speers, 1987; Wang & Xu, 2007). Η θερμική αποδόμηση των ανθοκυανίνων έχει μελετηθεί για το βατόμουρο (Wang & Xu, 2007), το βύσσινο (Cemeroglu et al., 1994), το σμέουρο (Ochoa, Kessler, Vulloud, & Lozano, 1992), το ρόδι (Martv, Pirez-Vicente, & Garcva-Viguera, 2001) και την φράουλα (Skrede, Wrolstad, Lea, & Enersen, 1992; Garzon & Wrolstad, 2002). Η σταθερότητα της ανθοκυανίνης μπορεί επίσης να επηρεαστεί και από άλλα συστατικά των φρούτων, κυρίως από την αλληλεπίδραση με το ασκορβικό οξύ, καταλήγοντας σε αμοιβαία αποδόμηση όπως καταγράφηκε στα προϊόντα φράουλας και φραγκοστάφυλου (Skrede et al., 1992). Η αλληλεπίδραση του ασκορβικού οξέος με τις χρωστικές ανθοκυανίνης έχει ως αποτέλεσμα την αποδόμηση και των δύο ενώσεων και μια μείωση στο χρώμα του προϊόντος και την θρεπτική ποιότητα από την οξειδωση ή την συμπύκνωση του

ασκορβικού οξέος απευθείας με τις χρωστικές της ανθοκυανίνης (Markakis, Livingston, & Fellers, 1957).

Η αποδόμηση των ανθοκυανίνων ή του ασκορβικού οξέος κατά την παρουσία του όζοντος μπορεί να είναι εξαιτίας είτε της άμεσης αντίδρασης με το όζον είτε της έμμεσης αντίδρασης λόγω των δευτερευόντων οξειδωτικών. Η άμεση αντίδραση περιγράφεται από το μηχανισμό Criegee (Criegee, 1975) όπου τα μόρια του όζοντος υποβάλλονται σε 1,3 – διπολική κυκλοπροσθήκη με παρόντες διπλούς δεσμούς, πράγμα που οδηγεί στον σχηματισμό οζονιδίων (1,2,4-trioxolanes) από αλκένια και όζον με αλδεϋδες ή οξείδια κετόνης ως καθοριστικά ενδιάμεσα, πού όλα έχουν περιορισμένο χρόνο ζωής (Criegee, 1975). Αυτό οδηγεί στην οξειδωτική διάσπαση του οζονιδίου και το σχηματισμό καρβονιλικών ενώσεων, ενώ η οξειδωτική κατεργασία οδηγεί σε καρβοξυλικά οξέα ή κετόνες.

Για να διευκολυνθεί ή συντήρηση των ασταθών θρεπτικών ουσιών πολλοί επεξεργαστές χυμών έχουν ερευνήσει εναλλακτικές μεθόδους για θερμική παστερίωση, συμπεριλαμβάνοντας και τους μη παστεριωμένους χυμούς με μικρή διάρκεια ζωής στα ράφια και με υψηλή λιανική τιμή. Αυτή η τάση έχει συνεχιστεί μέσα στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Ωστόσο, στις ΗΠΑ, νέοι κανονισμοί από την Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων απαιτούν από τους επεξεργαστές να επιτυγχάνουν μια μείωση τάξεων 5 log στους αριθμούς των πιο επίμονων παθογόνων στα τελικά τους προϊόντα. Αυτός ο κανονισμός ήρθε έπειτα από μια αύξηση στον αριθμό κρουσμάτων ασθενειών που προέρχονταν από τρόφιμα και ασθενειών των καταναλωτών που σχετίζονται με την κατανάλωση προϊόντων χυμού που δεν έχουν υποστεί αγωγή. Ο κανονισμός επιτάχυνε την έρευνα για νέες μη θερμικές επεξεργασίες που μπορούν να εγγυηθούν την ασφάλεια των προϊόντων και να διατηρήσουν την ίδια στιγμή τα επιθυμητά θρεπτικά και οπτικά χαρακτηριστικά.

Η έγκριση του όζοντος από την Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων ως άμεσο πρόσθετο στα τρόφιμα το 2001, προσέλκυσε το ενδιαφέρον στην εφαρμογή της επεξεργασίας με όζον στην βιομηχανία τροφίμων. Το όζον έχει ερευνηθεί για την απολύμανση των φραουλών και και άλλων φρέσκων φρούτων (Bialka & Demirci, 2007a; Bialka, & Demirci, 2007b). Οι επιδράσεις της αγωγής με όζον στο περιεχόμενο ανθοκυανίνης και ασκορβικού οξέος του χυμού φράουλας δεν έχει καταγραφεί μέχρι σήμερα, ωστόσο, το όζον έχει αναφερθεί ότι έχει ελάχιστες επιδράσεις στο περιεχόμενο ανθοκυανίνης στις φράουλες (Perez, Sanz, Rios, Olias, & Olias, 1999). Ο σκοπός αυτής της μελέτης ήταν να ερευνήσει την επίδραση της

συγκέντρωσης όζοντος και του χρόνου αγωγής στις ανθοκυανίνες, το ασκορβικό οξύ και το χρώμα του χυμού φράουλας. Η μελέτη επίσης προτείνει ένα μηχανισμό αποδόμησης και δείχνει σχηματικά τις κινητικές αποδόμησης.

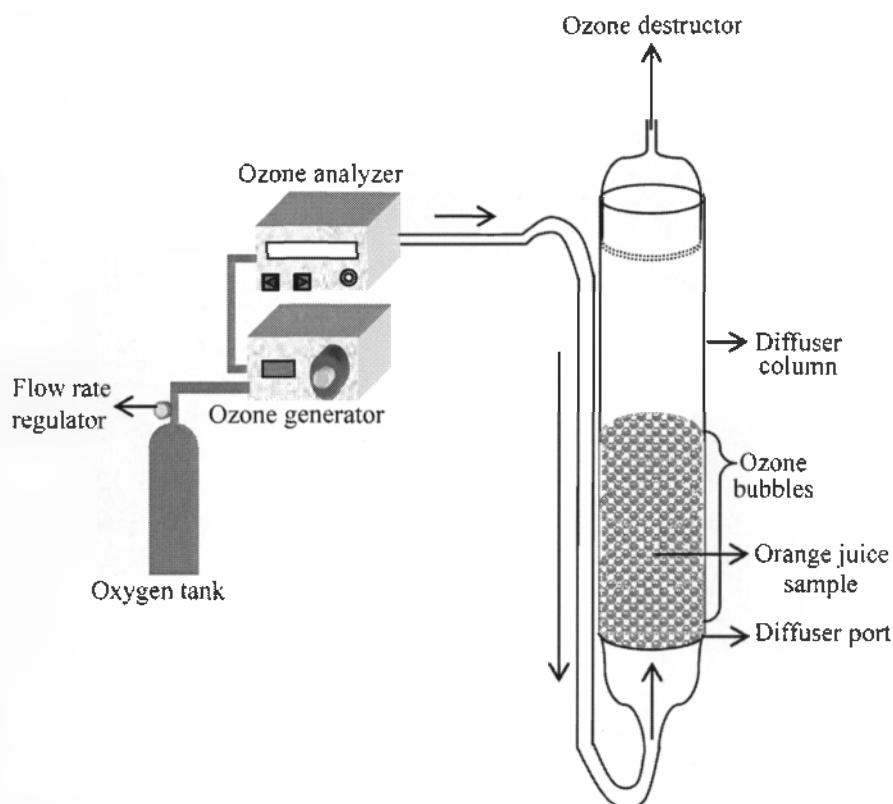
8.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Προετοιμασία των δειγμάτων χυμού φράουλας.

Φρέσκοιες φράουλες (Begley's Marketing Services Ltd., Dublin 7, Ireland) καταψύχθηκαν στους -20°C . Οι κατεψυγμένες φράουλες αποψύχτηκαν μια νύχτα (12h) στους 4°C και πολτοποιήθηκαν σε ένα αποχυμωτή οικιακής χρήσης (Kenstar, Dublin, Ireland). Ο χυμός φιλτραρίστηκε αμέσως σε ένα τουλπάνι για να απομακρυνθούν τα σπόρια και ο πολτός από το χυμό και μετά οξονοποιήθηκε. Η πολτοποίηση των σαρκωδών καρπών, η εξαγωγή του χυμού και το φιλτράρισμα έγιναν σε ένα κρύο δωμάτιο που είχε συντηρηθεί στους 3°C (± 1). Ο χυμός που εξήχθη καταψύχθηκε αμέσως στους -25°C . Τα κατεψυγμένα δείγματα του χυμού δέχθηκαν επεξεργασία μέσα σε ένα μήνα μετά την προετοιμασία του χυμού.

Αγωγή με όζον.

Τα πειράματα έγιναν σε μια στήλη φυσαλλίδων των 250ml με ενσωματωμένο διαχυτήρα (Model OL80, Ozoneservices, Canada). Οι εξωγενείς παράμετροι της συγκέντρωσης όζοντος (0-7,8% w/w οξυγόνου) και ο χρόνος αγωγής (0-10 min) ποίκιλαν. Η συγκέντρωση όζοντος μετρήθηκε χρησιμοποιώντας έναν αναλυτή του αερίου του όζοντος (Model OLA-DLS, Ozoneservices, Canada) σε συνεχή ροή οξυγόνου $0,0625\text{ Lmin}^{-1}$. Ο πειραματικός σχεδιασμός για αυτή την εργασία βασίστηκε σε μια παράλληλη μελέτη για την εξουδετέρωση του E. coli O157:H7 στον χυμό, χρησιμοποιώντας τις ίδιες συνθήκες ελέγχου. Μια μείωση 6 log επιτεύχθηκε σε λιγότερο από 6 min σε άριστο ρυθμό ροής $0,0625\text{ Lmin}^{-1}$ και σε μέγιστη συγκέντρωση όζοντος (7,8%) σ' αυτό το ρυθμό ροής. Τα πειράματα έγιναν τρεις φορές.



Σχήμα 8.1 Σχηματική απεικόνιση του συστήματος αγωγής όζοντος.

Καθορισμός χρώματος.

Το χρώμα των οζονοποιημένων δειγμάτων χυμού μετρήθηκε με ένα χρωματόμετρο HunterLab (ColorFlex, ModelA60-1010-615, Hunter Associates Laboratory Inc., Reston, Virginia, USA). Το όργανο (γεωμετρία 65°/0°, οπτικό αισθητήρα D25, παρατηρητή 10°) βαθμονομήθηκε χρησιμοποιώντας λευκά ($L^*=92,8$ $a^*=-0,8$ $b^*=0,1$) και μαύρα πλακίδια αναφοράς. Οι τιμές χρώματος εκφράστηκαν ως L^* (λευκότητα ή λαμπρότητα/σκουρότητα), a^* (ερυθρότητα/πρασίνισμα) και b^* (κιτρίνισμα/μπλέδισμα). Η ολική διαφορά χρώματος TCD (Tiwari, Muthukumarappan, O'Donnell, and Cullen (2008b) (εξίσωση 8.1) δείχνει το μέγεθος της αλλαγής χρώματος μετά την αγωγή (Minolta, 1994). Οι χρωματικές μετρήσεις έγιναν εις τριπλούν για το κάθε πείραμα και οι πραγματικές τιμές καταγράφηκαν.

$$TDC = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \quad (8.1)$$

όπου L_0 , a_0 και b_0 είναι οι τιμές χρώματος του χυμού που δεν έχει υποστεί αγωγή.

Περιεχόμενο σε ανθοκυανίνες.

Οι ανθοκυανίνες καθορίστηκαν ακολουθώντας την αναλυτική διαδικασία HPLC (Simadzu Model no: SPD - M10AVP, Simadzu Co., Japan) υποτυπωμένοι από τους

Zabetakis, Leclerc, and Kajda (2000), η οποία περιλαμβάνει εκχύλιση 5ml χυμού με ανάμιξη μεθανόλης, οξείκου οξέος και νερού σε αναλογία 25:1:24. Τα δείγματα υπέστησαν διαχωρισμό με μηχανή με φυγόκεντρη δύναμη (Sanyo MSE Mistral 3000i, UK) για 10 min στα 2000g και 4°C. 5ml του υπερκείμενου υγρού φιλτραρίστηκε μέσα από φίλτρα σύριγγες 0,45 μm PTFE (Phenomenex, U.K) και τοποθετήθηκε σε μια φιάλη αυτόματου δειγματολήπτη. Η κινητή φάση ήταν ένα διάλυμα αποτελούμενο από μείγμα ακετονιτριλίου (83ml), μεθανόλης (33ml) και οξείκου οξέος (170ml) το οποίο αναμείχθηκε με τριχλωροξικό οξύ (0,65g) το οποίο προηγουμένως διασπάστηκε σε νερό και μετατράπηκε σε τελικό όγκο του 1L με αποσταγμένο νερό. Οι διαχωρισμοί έγιναν σε ένα Zorbax SB C18, 5 μm, σε στήλη 150 × 4,6 mm (Agilent Technologies, Dublin, Ireland). Ο βρόχος δείγματος ήταν 20μl με ισοκρατικό ρυθμό ροής 1ml/min και ο συνολικός χρόνος εκτέλεσης ήταν λιγότερος από 8 min. Η ανίχνευση έγινε στα 520 nm. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό, προετοιμάστηκαν εξωτερικές καμπύλες βαθμονόμησης για το pelargonidin-3-glucoside (P3G) σε συγκεντρώσεις από 25μg/ml έως 100μg/ml. Τα αποτελέσματα διατυπώθηκαν ως μέσες τιμές των τριών δοκιμών για κάθε επαναλαμβανόμενο πείραμα.

Καθορισμός ασκορβικού οξέος.

Η αποδόμηση της ανθοκυανίνης ή του ασκορβικού οξέος εξαιτίας του όζοντος και του αερίου του οξυγόνου μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση (8.2).

$$-\frac{d(A)}{dt} = K'[A]^n[O_3]^m \quad (8.2)$$

όπου $[A]$ είναι η συγκέντρωση σε ανθοκυανίνες (P3G) ή ασκορβικού οξέος, $[O_3]$ είναι η διαλυμένη συγκέντρωση όζοντος κατά τη διάρκεια της αγωγής, K' (min^{-1}) είναι η σταθερά της αντίδρασης, n είναι η σειρά της αντίδρασης, m είναι η σειρά της αντίδρασης σε σχέση με το όζον (O_3) και t είναι ο χρόνος (min). Στην εξίσωση (2) όταν το διαλυμένο όζον είναι σε περίσσεια σε σχέση με την συγκέντρωση P3G, το $m=0$. Οι Zimeri and Tong (1999) ανέφεραν ότι αν η συγκέντρωση όζοντος παραμείνει σταθερή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της κινητικής μελέτης η εξίσωση (8.2) μειώνεται στην εξίσωση (8.3)

$$-\frac{d(A)}{dt} = K[A]^n \quad (8.3)$$

$$\text{όπου, } K = K'[O_3]^m \quad (8.4)$$

Εάν η ανθοκυανίνη ή το ασκορβικό οξύ ακολουθεί κινητικές πρώτης σειράς σε σχέση με την συγκέντρωση, δηλ. $n=1$, η εξίσωση (8.3) γίνεται

$$-\frac{d(A)}{dt} = K[A] \quad (8.5)$$

Μια αναδιάταξη και ενσωμάτωση της εξίσωσης (8.5) θα απέδιδε

$$-\int \frac{d(A)}{A} = \int K dt \quad (8.6)$$

$$\log_e \left(\frac{A}{A_0} \right) = -K_F t \quad (8.7)$$

Η εξίσωση (8.7) αξιώνει πλήρη αποδόμηση του περιεχομένου ανθοκυανίνης ή ασκορβικού οξέος μετά από παρατεταμένη αγωγή. Μια ειδική περίπτωση μοντέλου πρώτης σειράς είναι το μοντέλο κλασματικής μετατροπής (Van den Broeck, Ludikhuyze, Loey, & Hendrickx, 2000) το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν ένα κλάσμα της ένωσης υπό μελέτη παραμένει μετά την κινητική μελέτη (Van den Broeck, Ludikhuyze, Loey, & Hendrickx, 2000). Μια παρόμοια χρήση του μοντέλου κλασματικής μετατροπής χρησιμοποιήθηκε από τους Zimeri and Tong (1999) για κινητικές αποδόμησης γαλλικής επιγαλλοκατεχίνης ως συνάρτηση του pH και του διαλυμένου οξυγόνου σε ένα μοντέλο υγρού διαλύματος. Ο χρόνος αγωγής της μελέτης αυτής ήταν 10 min ο οποίος βασίστηκε σε προκαταρκτικές δοκιμές που έγιναν με μικροβιακή απενεργοποίηση. Όταν ένα κλάσμα της ένωσης με συγκέντρωση μη μηδενικής ισορροπίας σχετίζεται με το χρόνο όπως ακολουθεί:

$$\log_e \left(\frac{A_0 - A}{A_0 - A_x} \right) = -K_F t \quad (8.8)$$

$$f = \frac{A_0 - A_t}{A_0 - A_x} \quad (8.9)$$

Ένα λογαριθμικό διάγραμμα του $(1-f)$ έναντι του χρόνου είναι γραμμικό και η σταθερά (K_F) είναι η αρνητική κλίση (Levenspiel, 1972).

$$\log_e(1 - f) = \log_e \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0 - A_x} \right) = -K_F t \quad (8.10)$$

Αναδιάταξη των εξ. (8) και (10) έχει ως αποτέλεσμα την ακόλουθη:

$$A_t = A_x + (A_0 - A_x) \times e^{K_F t} \quad (8.11)$$

Για την παραπάνω εξίσωση μπορεί να παρατηρηθεί ότι όταν $A_x \rightarrow 0$, η εξίσωση τείνει σε ένα κινητικό μοντέλο πρώτης σειράς (εξίσωση 8.7).

Ο υπολογισμός των παραμέτρων κινητικής έγινε με μια κλασική μέθοδο παλινδρόμησης σε δυο βήματα. Πρώτα οι σταθερές της αντίδρασης καθορίστηκαν με προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μηδέν και στα κινητικά μοντέλα πρώτης σειράς (εξίσωση 8.12) και (εξίσωση 8.7), αντίστοιχα

$$C = C_0 + k_0 t \quad (8.12)$$

όπου C είναι η παράμετρος της μελέτης (L^* , a^* , b^* , TCD , $P3G$ και ασκορβικό οξύ) σε κάθε δεδομένο χρόνο αντίδρασης, C_0 είναι οι αρχικές τιμές των δειγμάτων που δεν έχουν υποστεί αγωγή και K_0 , K_E είναι σταθερές. Στο δεύτερο βήμα οι σταθερές μοντελοποιήθηκαν σε συνάρτηση με την συγκέντρωση οξόντος. Η προσαρμογή δεδομένων θεωρήθηκε σημαντική σε ένα επίπεδο πιθανότητας 95%. Οι παράμετροι αυτού του μοντέλου (K_E , K_F και A_x) υπολογίστηκαν με ένα πρόγραμμα `proc nlin` μη γραμμικής παλινδρόμησης (SAS Version 9.1, SAS Institute, Cary, NC). Ένας αλγόριθμος Gauss-Newton χρησιμοποιήθηκε για να καθορίσει τις παραμέτρους των μαθηματικών εξισώσεων προσαρμοσμένων από μη γραμμική παλινδρόμηση. Η καλή προσαρμογή αξιολογήθηκε από τον προσαρμοσμένο συντελεστή προσδιορισμού R^2 μαζί με μια ανάλυση των υπολοίπων. Μια διαδικασία μη γραμμικού υπολογισμού χρησιμοποιήθηκε για να ελαχιστοποιηθεί το σύνολο του τετραγωνικού σφάλματος (SSE) μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων τιμών χρησιμοποιώντας την εξίσωση (8.13)

$$SSE = \sum_{i=1}^n [Log_e(A)_{exp} - Log_e(A)_{pred}]^2 \quad (8.13)$$

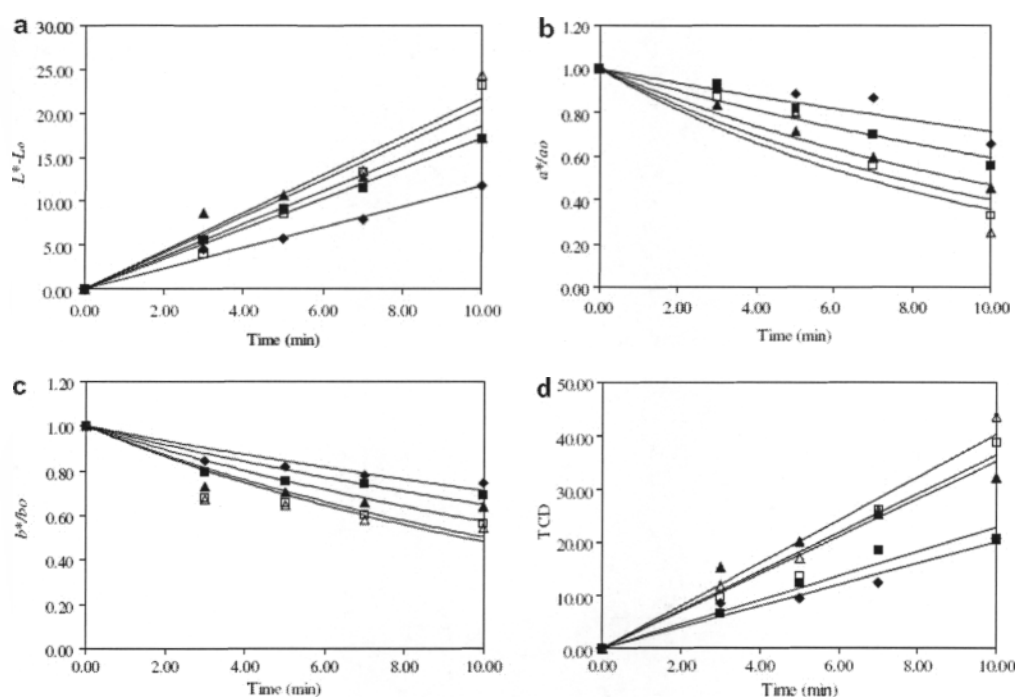
όπου n είναι ο αριθμός των πειραματικών δοκιμών.

Πίνακας 8.1 Χαρακτηριστικά του χυμού φράουλας πριν την οξονοποίηση.

Παράμετροι	Χυμός
Σύνολο διαλυτών στερεών (Brix)	9,82±0,412
pH	3,11±0,031
ολική οξύτητα ^a (g/100ml)	0,75±0,019
Ανθοκυανίνη ^b (mg/100ml)	41,14±1,10
Ασκορβικό οξύ (mg/100ml)	53,3±0,432
Λαμπρότητα (L^*)	28,0±1,21
Κοκκίνισμα (a^*)	44,8±1,17
Κιτρίνισμα (b^*)	33,7±2,34

8.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο πίνακας 8.1 δείχνει τα χαρακτηριστικά του χυμού φράουλας πριν την επεξεργασία του με όζον. Το περιεχόμενο των ανθοκυανίνων όπως του pelargonidin-3-glucoside (P3G) ήταν $41,4 \pm 1,10 \text{ mg/100ml}$ χυμού. Το περιεχόμενο ανθοκυανίνων της φράουλας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποικιλία καθώς και από τις γεωπονικές πρακτικές όπως το στάδιο της συγκομιδής. Το περιεχόμενο των ανθοκυανίνων για τον χυμό φράουλας αναφέρεται ότι ποικίλει από $14,8 \text{ mg/100g}$ (Wrolstad, Putnam, & Varseveld, 1970) έως τιμές τόσο υψηλές όσο $50,3 \text{ mg/100g}$ (Pilando, Wrolstad, & Heatherbell, 1985). Το περιεχόμενο ασκορβικού οξέος του χυμού φράουλας ήταν $53,3 \pm 0,43 \text{ mg/100ml}$. Το σύνολο διαλυτών στερεών ($^{\circ}\text{Brix}$), το pH, και η ογκομετρούμενη οξύτητα καθώς το κιτρικό οξύ ήταν 9,82 , 3,11 και $0,75 \text{ g/100g}$ κιτρικού οξέος, αντίστοιχα.



Σχήμα 8.2: Αλλαγές σε a) λαμπρότητα ($L^* - L_0$), b) κόκκινο-πράσινο (a^*/a_0), c) μπλε - πράσινο (b^*/b_0) και d) ολική οξύτητα (TCD) από χυμό φράουλας κατά τη διάρκεια της οξοποίησης με ρυθμός ροής αερίου $0,625 \text{ Lmin}^{-1}$ με κυμαινόμενη συγκέντρωση των (♦) 1,6% w/w, (□) 3,2% w/w, (Δ) 4,8% w/w, (■) 6,4% w/w και (▲) 7,8% w/w, αντίστοιχα.

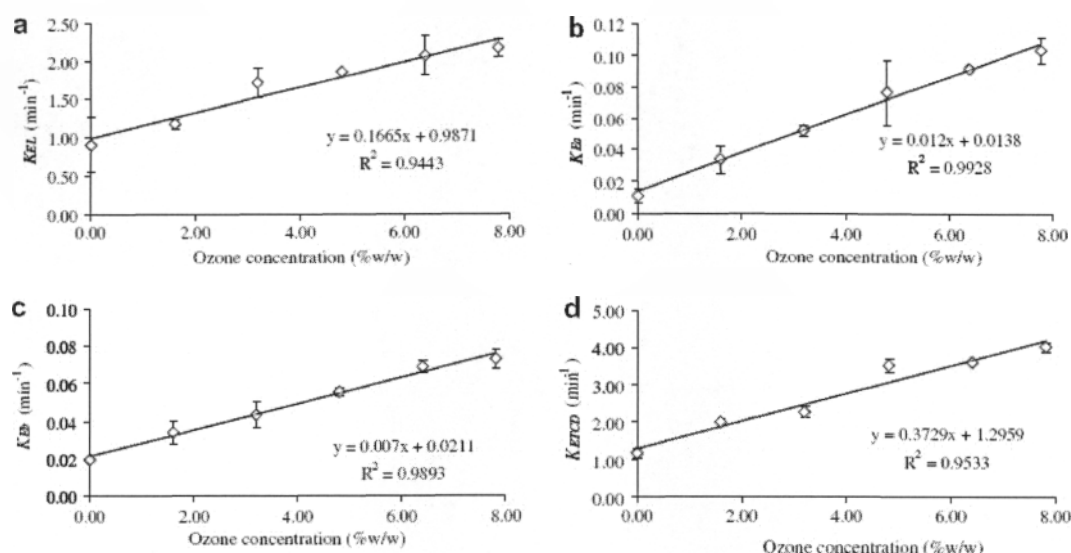
Κινητικές αποδόμησης χρώματος

Τα οξονοποιημένα δείγματα χυμού φράουλας παρατηρήθηκαν να είναι πιο ανοιχτά σε χρώμα, δηλαδή αυξημένη τιμή L^* , ενώ οι τιμές a^* και b^* βρέθηκαν να μειώνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης όζοντος (% w/w) και του χρόνου αγωγής. Η μέση τιμή L^* αυξήθηκαν από 28,0 σε 53,4, ενώ οι μέσες τιμές a^* και b^* μειώθηκαν από 44,8 σε 11,1 και από 33,7 σε 17,2, αντίστοιχα, σε συγκέντρωση όζοντος 7,8 % w/w και χρόνο αγωγής 10min. Οι σχετικές αλλαγές στις τιμές λαμπρότητας (L^*),ερυθρότητας-πρασινίσματος (a^*),μπλεδίσματος-κιτρινίσματος (b^*) και οι τιμές TCD σε σχέση με τον έλεγχο ως συνάρτηση του χρόνου αγωγής (min) για διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης όζοντος σε τιμή ροής αερίου $0,625 \text{ Lmin}^{-1}$ παρουσιάζονται στα σχήματα 8.2 α-d. Ένα κινητικό μοντέλο μηδενικής σειράς προσαρμόστηκε καλά σε L^*-L_0 και στις τιμές TCD , ενώ τα μοντέλα πρώτης σειράς προσαρμόστηκαν καλά στις τιμές a^*/a_0 και b^*/b_0 . Οι σταθερές τιμές αντίδρασης (K_{EL} , K_{Ea} , K_{Eb} και K_{ETCD}) επιτεύχθηκαν με την χρήση των εξισώσεων 7 και 12 και βρέθηκαν να αυξάνονται γραμμικά (σχήμα 8.3) με την συγκέντρωση όζοντος, με τους συντελεστές παλινδρόμησης (R^2) της τάξεως 0,944, 0,993, 0,989 και 0,953 για K_{EL} , K_{Ea} , K_{Eb} και K_{ETCD} αντίστοιχα. Το σχήμα 8.3 δείχνει σταθερές τιμές μη-μηδενικής αντίδρασης K_L , K_a , K_b και K_{TDC} χωρίς όζον στο αέριο τροφοδοσίας (οξυγόνο) υποδεικνύοντας αποδόμηση εξαιτίας του οξυγόνου. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν τη σημαντική επίδραση του οξυγόνου και του όζοντος στην αποδόμηση του χρώματος στα μελετώμενα δείγματα. Η αναλογία του οξυγόνου στο αέριο τροφοδοσίας παίζει συνεργιστικό ρόλο στην αποδόμηση χρώματος. Το χρώμα του χυμού φράουλας είναι ένα μίγμα κόκκινου και κίτρινου. Έτσι, οι τιμές Hunter a^* και b^* ή κάποιος συνδυασμός του a^* και b^* ίσως θεωρηθούν ως οι φυσικές παράμετροι που περιγράφουν την οπτική χρωματική αποδόμηση (Rodrigo, Loey, & Hendrickx, 2007). Για να περιγράψει η οπτική χρωματική αποδόμηση θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ένας συνδυασμός των τιμών L^* , a^* , b^* . Οι Ahmed, Shivhare, and Ramaswamy (2002a) κατέγραψαν ότι όποια αλλαγή στις τιμές Hunter a , b έχει σχέση με τις ταυτόχρονες αλλαγές στην τιμή L^* . Παντός είδους συνδυασμοί όπως Lab , L/ab , La/b , Lb/a των τριχρωματικών τιμών L^* , a^* , b^* χρησιμοποιήθηκαν για να συμβολίσουν την αλλαγή στο οπτικό χρώμα του θερμικά επεξεργασμένου πουρέ τσίλι (Ahmed, Shivhare, & Sandhu, 2002b) και του επεξεργασμένου σε μεγάλη πίεση πουρέ ντομάτας και φράουλας (Rodrigo et al., 2007). Οι αλλαγές στον χυμό φράουλας σχετίζονται με την αποδόμηση ανθοκυανίνης από τη στιγμή που οι

ανθοκυανίνες είναι υπεύθυνες για το ελκυστικό κόκκινο χρώμα του χυμού φράουλας. Ο πίνακας 8.2 δείχνει το μάλριξ συσχέτισης και σχέσης με τις παραμέτρους. Παρατηρήθηκε ένας ισχυρός συντελεστής συσχέτισης (r) του P3G με τα a^* , b^*/L^* ($r = 0,97$) και με το ασκορβικό οξύ ($r = 0,98$).

Πινάκας 8.2 Συσχέτιση μήτρας μεταξύ των διαφόρων παραμέτρων που μελετήθηκαν.

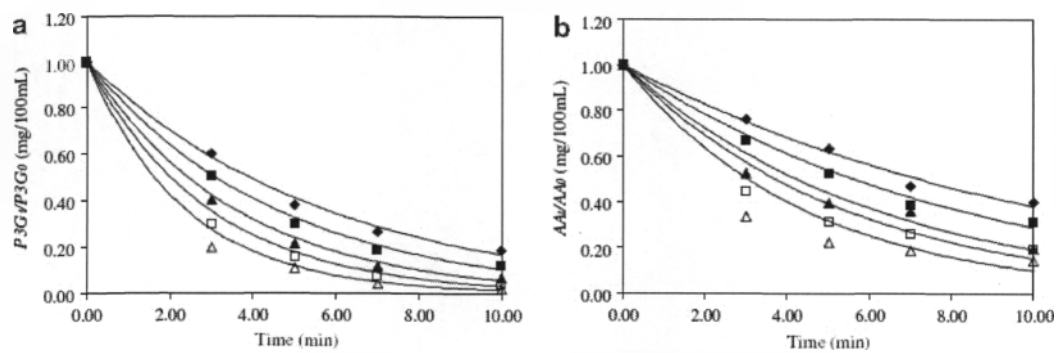
	TCD	$L^*a^*b^*$	L^*a^*/b^*	L^*b^*/a^*	L^*/a^*b^*	a^*b^*/L^*	L^*	a^*	b^*	A.O	P3G
TCD	1.00										
$L^*a^*b^*$	-0.94	1.00									
L^*a^*/b^*	0.05	-0.14	1.00								
L^*b^*/a^*	0.86	-0.80	-0.36	1.00							
L^*/a^*b^*	0.85	-0.83	-0.21	0.96	1.00						
a^*b^*/L^*	-0.91	0.93	-0.38	-0.65	-0.68	1.00					
L^*	0.97	-0.93	0.08	0.88	0.88	-0.91	1.00				
a^*	-0.97	0.95	0.06	-0.90	-0.87	0.88	-0.97	1.00			
b^*	-0.83	0.91	-0.53	-0.55	-0.65	0.96	-0.84	0.78	1.00		
A.O.	-0.88	0.87	-0.49	-0.57	-0.62	0.96	-0.87	0.81	0.94	1.00	
P3G	-0.84	0.84	-0.52	-0.51	-0.56	0.97	-0.83	0.78	0.94	0.98	1.00



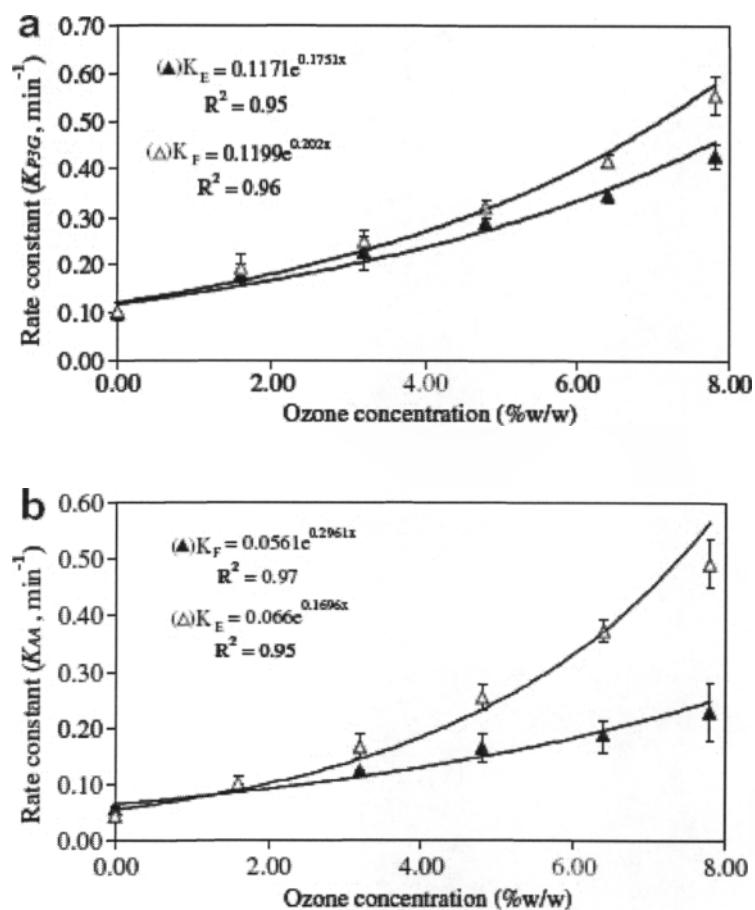
Σχήμα 8.3: Αλλαγές σε σταθερές ταχύτητας για (a) λαμπρότητα (K_{EL}), (b) κόκκινο-πράσινο (K_{Ea}), (c) μπλε – πράσινο (K_{Eb}) και (d) συνολική διαφορά χρώματος (K_{ETCD}) του χυμού φράουλας σε σχέση με τη συγκέντρωση του όζοντος σε ρυθμό ροής αερίου 0,625 L min⁻¹

Ανθοκυανίνες και αποδόμηση ασκορβικού οξέος.

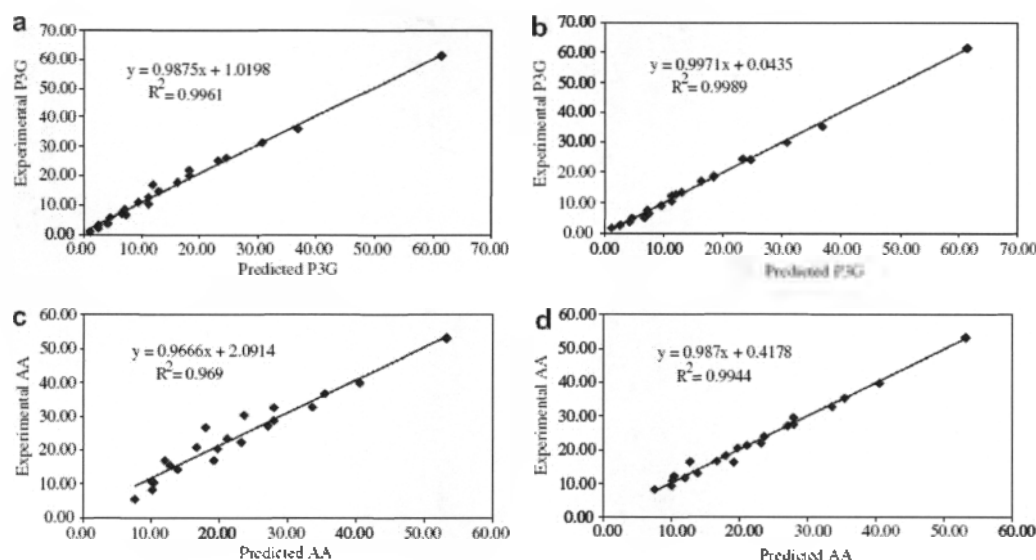
Το περιεχόμενο σε ανθοκυανίνη και ασκορβικό οξύ βρέθηκε να μειώνεται από 41,4 σε 0,76 και 53,3 σε 7,57 mg/100ml αντίστοιχα μετά από 10 min χρόνο αγωγής. Το σχήμα 8.4 a-b δείχνει την αποδόμηση του P3G και του ασκορβικού οξέος σε σχέση με τον χρόνο αγωγής (min) σε ποικίλες τιμές συγκέντρωσης όζοντος (%w/w). Το περιεχόμενο σε P3G και ασκορβικό οξύ μειώθηκε σημαντικά με την αύξηση του χρόνου αγωγής (min) και την συγκέντρωση όζοντος(%w/w). Σχεδόν 39,9% και 23,8% του P3G και του ασκορβικού οξέος, αντίστοιχα, αποδομήθηκαν σε χρόνο 3 min και συγκέντρωση όζοντος 1,6% w/w. Ενώ, το 98,2% και 85,8% αποδόμησης παρατηρήθηκε σε χρόνο αγωγής 10 min και συγκέντρωση όζοντος 7,8% w/w για P3G και ασκορβικό οξύ αντίστοιχα.



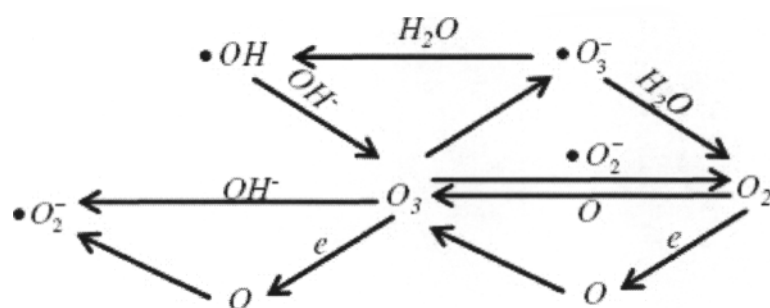
Σχήμα 8.4: Αλλαγές (a) στο περιεχόμενο ανθοκυανίνων και (b) στην περιεκτικότητα σε ασκορβικό οξύ (mg/100 ml χυμού φράουλας) με το χρόνο (min) σε σταθερή ταχύτητα ροής $0,0625 \text{ Lmin}^{-1}$ και τη συγκέντρωση του όζοντος (♦) 1,6% w/w, (□) 3,2% w / w, (Δ) 4,8% w/w, (■) 6,4% w/w και (▲) 7,8% w/w, αντίστοιχα



Σχήμα 8.5: Μεταβολή της σταθεράς ταχύτητας ($K_{AA} \text{ min}^{-1}$) (a) για τις ανθοκυανίνες και (β) για το ασκορβικό οξύ με τη συγκέντρωση του όζοντος (% w/w), για την πρώτη σειρά.



Σχήμα 8.6: Πειραματικές τιμές για συγκέντρωση ανθοκυανινών (mg/100ml), (a) με το πρώτο μοντέλο κινητικής τάξης, (b) με το μοντέλο μετατροπής κλάσματος και ασκορβικού οξέος (mg/100 ml), με c) πρώτη κινητική σειρά και (d) το μοντέλο μετατροπής κλάσματος κατά την διάρκεια επεξεργασίας σε διάφορες συγκεντρώσεις όζοντος (0 έως 7,8% w/w) και του χρόνου θεραπείας (0-10 λεπτά)



Διάγραμμα 8.1: Συγκρότηση και μετασχηματισμοί των ενδιάμεσων ριζών.

Το γενικό σχήμα της καμπύλης αποδόμησης για το P3G και το ασκορβικό οξύ μετά την αγωγή με όζον σε οποιοδήποτε επίπεδο συγκέντρωσης όζοντος δείχνει να είναι εκθετικό. Οι τιμές του περιεχομένου σε P3G και ασκορβικό οξύ ως συνάρτηση του χρόνου αγωγής (min) σε διάφορες τιμές συγκέντρωσης όζοντος προσαρμόστηκαν σε μοντέλο αδρανοποίησης πρώτης σειράς (εξίσωση 8.7) και μοντέλο ποσοστού μετατροπής (εξίσωση 8.11). Οι τιμές K_{EP3G} και K_{FP3G} αυξήθηκαν από 0,098 σε 0,429 min^{-1} αντίστοιχα και η σταθερές ρυθμού αντίδρασης του ασκορβικού οξέος K_{EPA} και

K_{FAA} αυξήθηκαν από 0,056 έως 0,229 min^{-1} και 0,0452 έως 0,491 min^{-1} αντίστοιχα καθώς η συγκέντρωση όζοντος αυξήθηκε από 0,0 σε 7,8% w/w. Οι σταθερές ρυθμού και για τα δύο κινητικά μοντέλα πρώτης σειράς ($K_E \text{ min}^{-1}$) και το κινητικό μοντέλο ποσοστού μετατροπής ($K_F \text{ min}^{-1}$) αυξήθηκαν με τις αυξήσεις στην συγκέντρωση όζοντος, ακολουθώντας μια εκθετική αύξηση (Σχήμα 8.5 a και b) με τιμές R^2 της τάξεως των 0,95, 0,96, 0,95 και 0,97 για K_{EP3F} , K_{FP3F} , K_{EAA} , K_{FAA} , αντίστοιχα. Οι πειραματικές τιμές για το P3G και το περιεχόμενο σε ασκορβικό οξύ παρίστανται γραφικώς έναντι των προβλεπόμενων τιμών από την εξίσωση (8.7) και (8.11). Τα μοντέλα τόσο της πρώτης σειράς όσο και του ποσοστού μετατροπής έδειξαν μια μεγάλη σχέση μεταξύ των παρατηρημένων και προβλεπόμενων τιμών για το ασκορβικό οξύ ($R^2 = 0,99$) (σχήμα 8.6). Ωστόσο, για το P3G το μοντέλο ποσοστού μετατροπής έκανε καλύτερη πρόβλεψη από αυτό της πρώτης σειράς (σχήμα 8.6) με τις τιμές R^2 σε 0,99 και 0,96 αντίστοιχα.

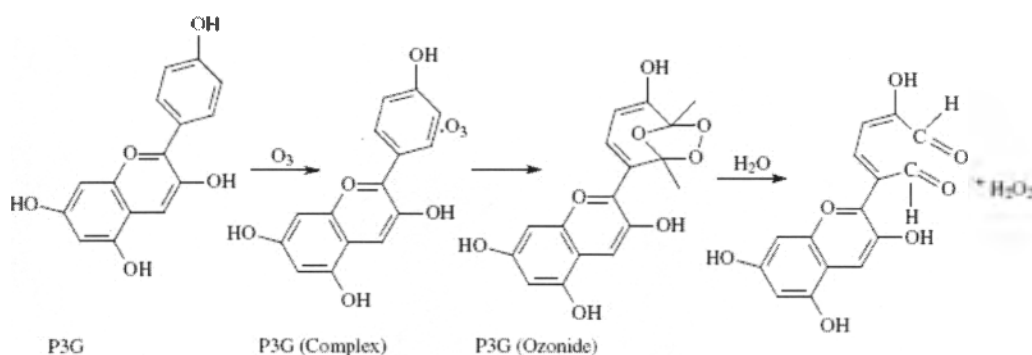
Η απόδοση προσαρμογής των απλών μοντέλων πρώτης σειράς ήταν καλή για την συγκέντρωση όζοντος, αλλά έδειξε να μειώνεται σε υψηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης όζοντος και για το P3G και για το ασκορβικό οξύ. Ένα κλασματικό μοντέλο μετατροπής λαμβάνει υπόψη μια μη μηδενική συγκέντρωση μετά το τέλος της κινητικής μελέτης κάτω από πειραματικές συνθήκες.

Μηχανισμός αποδόμησης.

Οι ανθοκυανίνες ή το ασκορβικό οξύ μπορούν να οξειδωθούν είτε από την άμεση αλληλεπίδραση με το όζον όπως συζητήσαμε στην εισαγωγή ή εξαιτίας του σχηματισμού διαφόρων ενδιάμεσων ριζών (Διάγραμμα 8.1). Αυτή η διαδικασία οδηγεί σε ηλεκτρονιόφιλες ή πυρινόφιλες αντιδράσεις που συμβαίνουν με τις αρωματικές ενώσεις οι οποίες υποκαθίστανται από έναν δότη ηλεκτρονίου (π.χ. OH^-), έχοντας υψηλή πυκνότητα σε ηλεκτρόνια στις ενώσεις άνθρακα. Οι χημικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν σπάσιμο των παλιών δεσμών και τη δημιουργία νέων. Σύμφωνα με την θεωρία ενέργειας διάσπασης δεσμών, όσο πιο χαμηλή η ενέργεια διάσπασης δεσμών τόσο περισσότερο αντιδρά ο δεσμός (Luo, 2005).

Στην αποδόμηση των ανθοκυανίνων, η φάση διάλυσης του δακτυλίου εξαιτίας του σχηματισμού οζονιδίου είναι το πιο κρίσιμο βήμα της αποδόμησης (σχήμα 8.7). Σ' αυτή τη φάση, ο αρωματικός δακτύλιος έσπασε και η αποδοτικότητα αποδόμησης αυξάνεται γρήγορα (Xue, Chen, & Wang, 2008). Σύμφωνα με τον Xue et al. (2008) το όζον παίζει σημαντικό ρόλο όχι μόνο στην διαδικασία αποδόμησης της οργανικής

χρωστικής ύλης, αλλά και στην δημιουργία άλλων υψηλά αντιδραστικών ειδών, όπως τα $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}^{2\bullet}$, $\bullet\text{O}_2^-$, και $\bullet\text{O}_3^-$ που διευκολύνει την αποδόμηση. Μια όμοια οξειδωτική αποδόμηση του ασκορβικού οξέος στην παρουσία οξυγόνου έχει καταγραφεί από τους Kennedy, Rivera, Lloyd, Warner, and Jumel (1992), Samaniego-Esguerra, Boag, and Robertson (1991). Οι Zimeri and Tong (1999) ανέφεραν ένα μηχανισμό αποδόμησης της γαλλικής επιγαλλοκατεχίνης κατά την παρουσία διαλυμένου οξυγόνου σε μοντέλο υγρού διαλύματος.



Σχήμα 8.7: Αποικοδόμηση του μηχανισμού ανθοκυανίνων.

8.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η οξονοποίηση του χυμού φράουλας με μια αρκετά μεγάλη δόση σύμφωνα με τους κανονισμούς του FDA, θα έχει ως αποτέλεσμα μια σημαντική αποδόμηση ανθοκυανίνων, ασκορβικού οξέος και χρώματος. Οι κινητικές αποδόμησης για αυτές τις παραμέτρους μπορούν να μοντελοποιηθούν με μοντέλα μηδενικής και πρώτης τάξης ταχύτητας μεταβολής. Η αποδόμηση ανθοκυανίνης και ασκορβικού οξέος οδηγεί σε απώλεια βιοδιαθεσιμότητας και αντιοξειδωτικής ιδιότητας αυτών των ενώσεων που είναι παρούσες στην φράουλα. Έτσι, τα αποτελέσματα της οξονοποίησης στις θρεπτικές ιδιότητες του χυμού πορτοκαλιού ή των προϊόντων χυμού που περιέχουν χυμό φράουλας θα πρέπει να θεωρούνται από τους επεξεργαστές πριν από την υιοθέτησή της, ως τεχνική συντήρησης.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης φαίνεται ότι κατά την επεξεργασία των χυμών με όζον δεν βρεθήκαν σημαντικές αλλαγές στο pH, στα διαλυτά στερεά °Brix, στην ολική οξύτητα (TA), στην τιμή θόλωσης και την τιμή μη ενζυμικής αμαύρωσης (NEB). Ωστόσο, η οζονοποίηση βρέθηκε να έχει μια σημαντική επίδραση σε σημαντικό ποσοστό στο χρώμα των χυμών και την περιεκτικότητα τους σε ασκορβικό οξύ. Πιο συγκεκριμένα τα αποτελέσματα του χυμού πορτοκαλιού υποδεικνύουν τη σημαντική επίδραση του οξυγόνου στη χρωματική αποδόμηση στα δείγματα χυμού και την μείωση του ασκορβικού οξέος. Το ίδιο παρατηρήθηκε και στα αποτελέσματα του χυμού τομάτας. Τέλος η οζονοποίηση του χυμού φράουλας έχει σημαντική επίδραση στην αποδόμηση των ανθοκυανίνων και την μείωση της περιεκτικότητας του σε ασκορβικό οξύ και την απόδομηση του χρώματος, όπου οδηγούν σε απώλεια αντιοξειδωτικής ιδιότητας του.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Γεώργιος Δ. Καραουλάνης (2007). Τεχνολογία επεξεργασίας οπωροκηπευτικών
2. Ιωάννης Γ. Μπλούκας (2004) . Επεξεργασία και συντήρηση τροφίμων.
3. Κατακάκης Δ., Μεθενίτης Κ.,Μητσοπούλου Χ.,Πνευματικάκης Γ. (2002). Ανοργανη χημεία Β' τα στοιχεία.
4. Food and Drug Administration. FDA Guidance to Industry:Recommendations to processors of apple juice or cider on the use of ozone for pathogen reduction purposes. Available online <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/juicgu13.html>, 2004.
5. Muthukumarappan, K.; Halaweish, F. Naidu, A. S. Ozone. In Natural Food AntiMicrobial Systems; Naidu, A. S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2000; pp 783-800.
6. Graham, D. M. Use of ozone for food processing. Food Technol.1997, 51, 121-137.
7. Staehelin, J.; Hoigne, J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydrogen ions and hydrogen peroxide. Environ.Sci. Technol. 1982, 16, 676.
8. Staehelin, J.; Buhler, R. Hoigne, J. Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. J. Phys. Chem. 1984, 88, 5999.
9. Tomiyasu, H.; Fukutomi, H. Gordon, G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. Inorg. Chem.1985, 24, 2962.
10. Choi, L. H.; Nielsen, S. S. The effects of thermal and nonthermal processing methods on apple cider quality and consumer acceptability.J. Food Qual. 2005, 28, 13-29.
11. Steenstrup Dock, L.; Floros, J. D. Inactivation of E. coli O157: H7 in apple cider by ozone at various temperatures and concentrations.J. Food Process. Preserv. 2004, 28, 103-116.
12. Williams, R. C.; Sumner, S. S.; Golden, D. A. Inactivation of Escherichia coli O157:H7 and Salmonella in apple cider and orange juice treated with combinations of ozone, dimethyl dicarbonate, and hydrogen peroxide. J Food Sci. 2005, 70 (4), M197-M201.
13. Fonseca, J. M.; Rushing, J. W. Effect of ultraviolet-C light on quality and microbial population of fresh-cut watermelon. PostharVest Biol. Technol. 2006, 40, 256-261.

14. Zhang, H.; Duan, L.; Zhang, D. Decolorization of methyl orange by ozonation in combination with ultrasonic irradiation. *J. Hazard. Mater.* 2006, 138 (1), 53–59.
15. Zerdin, K.; Rooney, M. L.; Vermue, J. The vitamin C content of orange juice packed in an oxygen scavenger material. *Food Chem.* 2003, 82, 387–395.
16. Al-Zubaidy, M. M. I.; Khalil, R. A. Kinetic and prediction studies of ascorbic acid degradation in normal and concentrate local lemon juice during storage. *Food Chem.* 2007, 101 (1), 254–259.
17. Rojas, A.; Gerschenson, L. Ascorbic acid destruction in sweet aqueous model systems. *LWT-Food Sci. Technol.* 1997, 30, 567–572.
18. Manousaridis, G.; Nerantzaki, A.; Paleologos, E. K.; Tsiotsias, A.; Savvaidis, I. N.; Kontominas, M. G. Effect of ozone on microbial, chemical and sensory attributes of shucked mussels. *Food Microbiol.* 2005, 22, 1–9.
19. Cho, M.; Chung, H.; Yoon, J. Disinfection of water containing natural organic matter by using ozone-initiated radical reactions. *Appl. Environ. Microbiol.* 2003, 69, 2284–2291.
20. Selma, M. V.; Ferná'ndez, P. S.; Valero, M.; Salmero'n, M. C. Control of *Enterobacter aerogenes* by high-intensity, pulsed electric fields in horchata, a Spanish low-acid vegetable beverage. *Food Microbiol.* 2003, 20, 105–110.
21. Kim, J. G.; Yousef, A. E.; Dave, S. Application of ozone for enhancing the microbiological safety and quality of foods: a review. *J. Food Prot.* 1999, 62 (9), 1071–1087.
22. Meydavi, S.; Saguy, I.; Kopelman, I. J. Browning determination in citrus products. *J. Agric. Food Chem.* 1977, 25, 602–604.
23. Versteeg, C.; Rombouts, F. M.; Spaansen, C. H.; Pilnik, W. Thermostability and orange juice cloud destabilizing properties of multiple pectinesterases from orange. *J. Food Sci.* 1980, 45, 969–972.
24. Lee, H. S.; Coates, G. A. Vitamin C in frozen, fresh squeezed, unpasteurized, polyethylene-bottled orange juice: a storage study. *Food Chem.* 1999, 65, 165–168.
25. Arabshahi, A.; Lund, D. B. Considerations in calculating kinetic parameters from experimental data. *J. Food Process. Eng.* 1985, 7, 239–251.
26. Ho, K. L. G. Dense phase carbon dioxide processing for juice. In *IFT Annual Meeting Book of Abstracts*; Institute of Food Technologists: Chicago, IL, 2003; Abstract 50-3.

27. Yagiz, Y.; Lim, S. L.; Balaban, M. O. Continuous high pressure CO₂ processing of mandarin juice. In IFT Annual Meeting Book of Abstracts; Institute of Food Technologists: Chicago, IL, 2005; Abstract 54F-16.
28. Tiwari, B. K.; Muthukumarappan, K.; O'Donnell, C. P.; Cullen, P. J. Colour degradation and quality parameters of sonicated orange juice using response surface methodology LWT-Food Sci. Technol. 2008, DOI: 10.1016/j.lwt.2007.11.016.
29. Kim, H. Y.; Lee, Y. J.; Hong, K. H.; Kwon, Y. K.; Sim, K. C.; Lee, J. Y.; Cho, H. Y.; Kim, I. S.; Han, S. B.; Lee, C. W.; Shin, I. S.; Cho, J. S. Isolation of antimicrobial substances from natural products and their preservative effects. Food Sci. Biotechnol. 2001, 10 (1), 59–71.
30. Ugarte-Romero, E.; Feng, H.; Martin, S. E.; Cadwallader, K. R.; Robinson, S. J. Inactivation of *Escherichia coli* with power ultrasound in apple cider. J. Food Sci. 2006, 71, E102–E108.
31. Cortes, C.; Esteve, M. J.; Frigola, A. Color of orange juice treated by high intensity pulsed electric fields during refrigerated storage and comparison with pasteurized juice. Food Cont. 2007, doi:10.1016/j.foodcont.2007.03.001.
32. FDA Guidance to Industry, 2004a. Recommendations to processors of apple juice or cider on the use of ozone for pathogen reduction purposes. Available at: <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/juicgui6.html>. Accessed 1 April 2009.
33. FDA Guidance to Industry, 2004b. Exemptions from the warning label requirement for Juice – recommendations for effectively achieving a 5-log pathogen reduction. Available at: <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/juicgu13.html>. Accessed 5 April 2009.