

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΟΛΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΛΛΑΓΙΚΩΝ ΤΑΝΙΝΩΝ ΑΠΟ ΠΡΟΙΟΝΤΑ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΒΑΡΕΛΙΟΥ ΣΕ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΤΕΣ ΟΙΝΟΥ
Δ. Μποζινάκη¹, Σ. Καλλίθρακα², Γ. Κοτσερίδης², Φ.Α. Κουτελιέρης³ και Α. Καναβούρας^{1,*}

¹ Γεωπονικό Πανεπιστήμιο της Αθήνας, Εργαστήριο Μηχανικής και Επεξεργασίας Τροφίμων, Ιερά Οδός 75, 11855, Αθήνα.

² Γεωπονικό Πανεπιστήμιο της Αθήνας, Εργαστήριο Οινολογίας

³ Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Διαχείρισης Περιβάλλοντος & Φυσικών Πόρων, Πανεπιστήμιο Πατρών, Αγρίνιο, Ελλάδα

(*antonios.kanavouras@aua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μεταφορά συστατικών από την συσκευασία στο τρόφιμο είναι ένα φαινόμενο που απασχολεί την επιστημονική κοινότητα και τις βιομηχανίες τροφίμων, καθώς τα συστατικά αυτά επηρεάζουν την ποιότητα και την ασφάλεια του συσκευασμένου τροφίμου. Έχει πραγματοποιηθεί πολύ μεγάλη ερευνητική δραστηριότητα προκειμένου, εκτός των άλλων πειραματικών μεθόδων, να μοντελοποιηθεί αυτή η μεταφορά μάζας. Όλα τα υφιστάμενα μοντέλα θεωρούν ως κυρίαρχη διεργασία τη διάχυση και στηρίζονται στους νόμους του Fick, σχέση που είναι αμφισβητήσιμη. Η παρούσα μελέτη αφορά στην μεταφορά μάζας των ολικών φαινολικών συστατικών και ελλαγικών τανινών από προϊόντα εναλλακτικά βαρελιού σε προσομοιωτή οίνου. Απώτερος στόχος αυτής της μελέτης είναι η ακριβής μοντελοποίηση του φαινομένου.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αλληλεπίδραση της συσκευασίας με το τρόφιμο αφορά στην μεταφορά ουσιών, κυρίως αερίων, ατμών, νερού και ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους:

- 1) από το τρόφιμο, μέσω της συσκευασίας, στο περιβάλλον (egress permeation)
- 2) από το περιβάλλον, μέσω της συσκευασίας, στο τρόφιμο (ingress permeation)
- 3) από το τρόφιμο στη συσκευασία (scalping) και
- 4) από τη συσκευασία στο τρόφιμο (migration).^[1]

Η μεταφορά ουσιών από τα ξύλινα βαρέλια στο κρασί και το ούισκι κατά την παλαίωση τους, όπως και η ενεργός συσκευασία, συνιστούν παραδείγματα επιθυμητής μεταφοράς ουσιών από τους περιέκτες στο τρόφιμο, ενώ είναι επιθυμητές η ελεγχόμενη αλληλεπίδραση του περιέκτη και του συσκευασμένου προϊόντος κατά την μετανάστευση των ουσιών σε αυτό.^[1]

Η μοντελοποίηση ανάγεται στον προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης ως συνάρτησης της θερμοκρασίας και των συστατικών που αφορούν στην υπό μελέτη εφαρμογή, διαδικασία που μπορεί να περιγραφεί επαρκώς από τους νόμους του Fick.^[2] Αναγνωρίζεται, υπάρχει η ανάγκη, η διαδικασία αυτή να μοντελοποιηθεί με πιο ολοκληρωμένες μαθηματικές εκφράσεις, που να συμπεριλαμβάνουν μη γραμμικούς όρους, για την πιο ολοκληρωμένη έκφραση των φαινομένων μετανάστευσης.^[2]

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στη συγκεκριμένη μελέτη, εξετάζεται το φαινόμενο μεταφοράς μάζας ολικών φαινολικών και ελλαγικών τανινών από προϊόντα ξύλου ως εναλλακτικά υλικά βαρελιού σε επαφή με προσομοιωτή οίνου. Τα συγκεκριμένα προϊόντα ξύλου χρησιμοποιούνται στο στάδιο της παλαίωσης των οίνων, προκειμένου να προσδώσουν επιθυμητά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά στους οίνους.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Μελετήθηκε η μεταφορά μάζας των φαινολικών ουσιών και των ελλαγικών τανινών από προϊόντα ξύλου (*chips γαλλικής δρυός medium toast - NADALIE OAK Add-Ins, France*) σε προσομοιωτή κρασιού (*model wine: 12% EtOH καθαρότητας 96%, 5g/L τρυγικό οξύ (AppliChem) και pH 3,5*). Το pH ρυθμίστηκε με NaOH 1N (*Panreac*) (*Πεχάμετρο : HANNA Instruments HL 25s*). Η αναλογία ξύλου /προσομοιωτή κρασιού ήταν 1g ξύλου προς 51mL model wine. Ο μέσος όρος της επιφάνειας των ξύλων από 10 διαφορετικά γραμμάρια ξύλου (που αντιστοιχούν 10 διαφορετικά δείγματα) είναι $3819,6 \pm 359,4 \text{ mm}^2$ (Πρόγραμμα *Image Pro Plus* και με *Scanner DPI300*). Η μεταφορά αυτών των συστατικών μελετήθηκε για μέγιστο 2,5 μήνες και στις θερμοκρασίες των 15°C, 25°C και 45°C. Σε κάθε δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκε ένα δείγμα σε διπλή ανάλυση.

Αρχικά προσδιορίστηκαν τα εξής:

- Πυκνότητα προσομοιωτή οίνου με πυκνόμετρο.
- Αλκοολικός τίτλος σε αυτόματη αποστακτική συσκευή (*P. Selecta DE-1626*) διορθωμένος στην θερμοκρασία αναφοράς (20°C).
- Πυκνότητα του ξύλου με ξήρανση-ζύγιση και εμβάπτιση σε νερό. Για την εύρεση του πορώδους χρησιμοποιήθηκε ο μαθηματικός τύπος: $C=100-66,7\rho_o$ (όπου C=το ποσοστό των κενών χώρων και ρ_o = η ξηρή πυκνότητα).^[3]
- Ολική περιεκτικότητα των φαινολικών συστατικών και των ελλαγικών τανινών μέσω της εκχύλισης με την μέθοδο Soxhlet σε 5g γραμμάρια ξύλου με μεθανόλη (*HoneyWell*) για 8 ώρες σε θερμοκρασία 40-45°C.^[4]

Επίσης μετρήθηκε με ζύγιση των νωπών ξύλων, η προσροφώμενη από αυτά ποσότητα του προσομοιωτή οίνου στον χρόνο.

Αναλυτικές μέθοδοι

Η συγκέντρωση των ολικών φαινολικών προσδιορίστηκε με την μέθοδο Folin-Ciocalteu (*τροποποιημένη μέθοδος OIV-MA-AS2-10*)^[5] και απορρόφηση στα 765nm σε φασματοφωτόμετρο (*UV-VIS Spectrophotometer V-530-Jasco*) ως mg/L γαλλικού οξέος.

Οι συγκεντρώσεις των ελλαγικών τανινών υπολογίστηκαν μετά από όξινη υδρόλυση (πυκνό HCL 37% για δύο ώρες) και ανάλυση με HPLC και στήλη Pinnacle II C18 (5μm, 4,6 x 250mm) της Restek και πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλουσης με τους διαλύτες A: 0,4% φορμικό οξύ σε νερό και B: 0,4% φορμικό οξύ σε μεθανόλη (*Methanol HPLC grade-Fisher Chemical*). Τα αποτελέσματα εκφράζονται ως mg/L ελλαγικού οξέος.^[6-7]

Στατιστική ανάλυση

Τα αποτελέσματα επεξεργάστηκαν στατιστικά ως συγκεντρώσεις σε mg/L με το πρόγραμμα στατιστικής ανάλυσης JMP11. Το Tukey's HSD (honest significant difference) test χρησιμοποιήθηκε για την σύγκριση των δειγμάτων, όταν παρουσίαζαν σημαντικές διαφορές μετά τη εφαρμογή ANOVA ($p < 0.05$).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα των αρχικών μετρήσεων σε ξύλα και προσομοιωτή κρασιού αναφέρονται στον πίνακα 1:

Πίνακας 1 Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των ιδιοτήτων των ξύλων και του προσομοιωτή οίνου.

Ιδιότητα	Αποτέλεσμα
Πυκνότητα προσομοιωτή κρασιού (g/mL)	1,986
Ποσοστό αλκοόλης (%vol)	11,53
Ξηρή πυκνότητα (g/cm ³)	ΓΑΛΛΙΚΗ ΔΡΥΣ medium toast 0,44
Φαινομενική πυκνότητα (g/cm ³)	ΓΑΛΛΙΚΗ ΔΡΥΣ medium toast 0,44
Πορώδες	70,7%
Ολικά Φαινολικά Συστατικά (mg φαινολικών / g ξύλου)	41,21
Ολικές ελλαγιικές τανίνες (mg τανινών/ g ξύλου)	1,09
Επιφάνεια 1g ξύλου (mm ²)	3819,6± 360

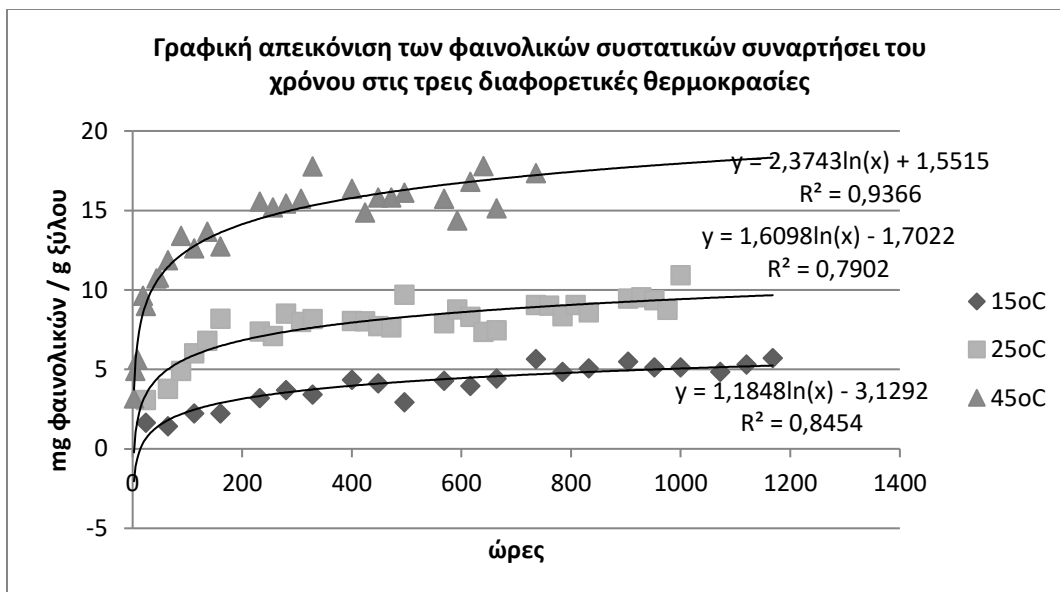
Η ξηρή και η φαινόμενη πυκνότητα των ξύλων είχαν την ίδια τιμή, καθώς τα ξύλα έχουν υποστεί την ίδια διαδικασία της ξήρανσης και του ψήσιματος που οδηγούν στην ίδια απώλεια νερού.

Πίνακας 2 Τα mL του προσομοιωτή οίνου που προσροφήθηκαν από τα ξύλα σε τρεις συγκεκριμένες χρονικές στιγμές.

Ώρες	15°C	25°C	45°C
	mL	mL	mL
472	0,375	0,440	0,451
496	0,404	0,426	0,453
568	0,404	0,445	0,460

Η θερμοκρασία επηρεάζει τον ρυθμό προσρόφησης και όχι την τελική προσροφούμενη ποσότητα (Πίνακας 2), για τους χρόνους και τις θερμοκρασίες στο μέγιστο της προσρόφησης προσομοιωτή στην μάζα του ξύλου, πέραν από τις οποίες η συγκέντρωση παρέμεινε πρακτικά αμετάβλητη, υποδεικνύοντας τον κορεσμό του ξύλου σε προσομοιωτή κρασιού.

Στο γράφημα (Σχήμα 1) που ακολουθεί φαίνεται η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών εκφρασμένη σε mg φαινολικών / g ξύλου, συναρτήσει του χρόνου στις 3 διαφορετικές θερμοκρασίες στις οποίες διεξήχθη στο πείραμα.

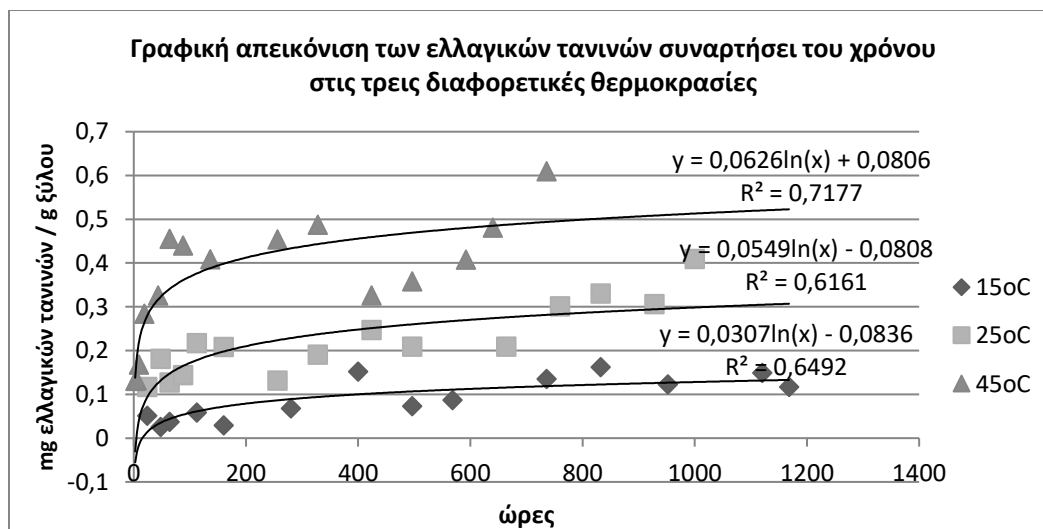


Σχήμα 1 Η συγκέντρωση των φαινολικών συστατικών συναρτήσει του χρόνου στις θερμοκρασίες 15 οC, 25 οC, 45 οC.

Το ποσοστό μεταφοράς φαινολικών συστατικών στον προσομοιωτή οίνου αυξάνεται με την θερμοκρασία και συγκεκριμένα κατά 42% στους 45°C 26% στους 25 °C και 14% στους 15 °C.

Ο χρόνος έχει στατιστικώς σημαντική επίδραση σε 3 διαφορετικές χρονικές στιγμές και στις τρεις θερμοκρασίες. Η θερμοκρασία φαίνεται ότι έχει στατιστικώς σημαντική επίδραση, καθώς κάθε θερμοκρασία έχει διαφορετικό γράμμα.

Από τα δεδομένα του σχήματος 2 και του πίνακα 1 φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωση των ελλαγιικών τανινών κατά 11% στους 15 °C, 37% στους 25 °C και 56% στους 45 °C.



Εικόνα 2 Η συγκέντρωση (mg/g) ελλαγιικών τανινών συναρτήσει του χρόνου στις θερμοκρασίες 15, 25, 45οC.

Σύμφωνα με τη στατική ανάλυση η επίδραση του χρόνου διαφέρει στην συγκέντρωση των φαινολικών σε σχέση με τις ελλαγικές τανίνες ενώ σημαντικό ρόλο έχει και η αύξηση της θερμοκρασίας στην αύξηση της μεταφοράς ουσιών από το ξύλο στον προσομοιωτή κρασιού.

Πίνακας 3 Στατιστική ανάλυση ως προς την θερμοκρασία του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των φαινολικών συστατικών και των ελλαγικών τανινών. (όπου Δ.Σ.Σ.Δ : Δείκτης Στατιστικώς Σημαντικής Διαφοράς)

Θερμοκρασία	Φαινολικά συστατικά		Ελλαγικές Τανίνες	
	mg/L ± SD	Δ.Σ.Σ.Δ.	mg/L ± SD	Δ.Σ.Σ.Δ.
15°C	77,42± 8,28	C	1,81±0,94	C
25°C	153,01± 3,42	B	4,44±0,25	B
45°C	261,84±3,16	A	17,58±0,15	A

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην συγκεκριμένη μελέτη δείξαμε την μεταφορά των φαινολικών συστατικών και των ελλαγικών τανινών από προϊόντα εναλλακτικά βαρελιού σε προσομοιωτή οίνου όπως επηρεάζεται από την θερμοκρασία. Ο χρόνος επιδρά σημαντικά στο φαινόμενο αλλά σε συγκεκριμένα κάθε φορά χρονικά διαστήματα. Προκειμένου να ολοκληρωθεί η μελέτη, είναι αναγκαίο να επαναληφθεί το πείραμα σε διαφορετικές συνθήκες π.χ. διαφορετική αναλογία προσομοιωτή/ ξύλου, διαφορετικές συγκεντρώσεις αλκοόλης κ.α. Απώτερος στόχος είναι η δημιουργία ενός μαθηματικού μοντέλου που να περιγράφει πλήρως το φαινόμενο αυτό.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Την Dr. Μ. Γεωργιάδου (Εργαστήριο Μηχανικής και επεξεργασίας τροφίμων, τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθήνας) και την κα. Ν. Προξενιά (Εργαστήριο Οινολογίας και επεξεργασίας τροφίμων, τμήμα Επιστήμης Τροφίμων και Διατροφής του Ανθρώπου, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθήνας) για την βοήθεια τους στις εργαστηριακές αναλύσεις.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Μπλούκας, Ιωάννης Γ. *ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ*. Αθήνα : ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΣΤΑΜΟΥΛΗ Α.Ε., 2004.
[2] *Food-packaging migration models: A critical discussion*. Gavriil Gavriil, Antonis Kanavouras and Frank A. Coutelieiris.

- [3] Μαντάνης, Δρ. Γεώργιος. *ΔΟΜΗ & ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΞΥΛΟΥ ΜΕΡΟΣ ΙΙ. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ*. Καρδίτσα : Τ.Ε.Ι. Λάρισας, Σεπτέμβριος 2004. http://www.wfdt.teilar.gr/material/EDU_FILES/226_Didaktikes_simeivseis.pdf.
- [4] M. S. Perez-Coello, J. Sanz, M. D. Cabezudo. *Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of Volatile Compounds in Oak Wood Used for Ageing of Wines and Spirits*. Madrid, Spain : Departamento de Química Analítica y Tecnología de los Alimentos, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de, 1997.
- [5] OIV, RECUEIL INTERNATIONAL DES METHODES D'ANALYSES –. *Indice de Folin-Ciocalteu, Méthode OIV-MA-AS2-10* . 2009. <http://www.oiv.int/public/medias/2326/oiv-ma-as2-10.pdf>.
- [6] *Insoluble ellagitannins in Castanea sativa and Quercus petraea woods*. Shuyun Peng, Augustin Scalbert, Bernard Monties. Issue 3, 1991, *Phytochemistry*, Τόμ. Volume 30, σσ. Pages 775-778. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0031942291852504>.
- [7] *Extraction of oak volatiles and ellagitannins compounds and sensory profile of wine aged with French winewoods subjected to different toasting methods: Behaviour during storage*. Kleopatra Chira, Pierre-Louis Teissedre. France : s.n., 2013, *Food Chemistry*, Τόμ. 140, σσ. 168–177.