Σχολή Επιστημών Τροφίμων

Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Συγκριτική μελέτη αντιοξειδωτικής δράσης ποικιλιών καφέ κι εκτίμηση της ποιότητάς του με χρήση φασματοσκοπίας IR και μέτρηση χρώματος

Comparative study of antioxidant activity of coffee varieties and quality assessment using IR spectroscopy and color measurement

ΠΕΤΡΙΔΗ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ (Α.Μ.: 18684059), ΣΑΒΒΑ ΙΩΑΝΝΑ (Α.Μ.: 71606083)

PETRIDI PANAGIOTA, SAVVA IOANNA

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΣΙΝΑΝΟΓΛΟΥ ΒΑΣΙΛΕΙΑ

SINANOGLOU VASSILIA

ΑΙΓΑΛΕΩ/AIGALEO 2023

Έγινε δεκτή

Οι υπογράφοντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη πτυχιακή εργασία με τίτλο **'Συγκριτική μελέτη αντιοξειδωτικής δράσης ποικιλιών καφέ κι εκτίμηση της ποιότητάς του με χρήση φασματοσκοπίας IR και μέτρηση χρώματος'** που παρουσιάσθηκε από την **ΠΕΤΡΙΔΗ ΠΑΝΑΓΙΩΤΑ**, **ΣΑΒΒΑ ΙΩΑΝΝΑ** και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

No	**Ονοματεπώνυμο και Ιδιότητα**	**Υπογραφή**
1	Βασιλεία Σινάνογλου Καθηγήτρια, Κοσμήτορας της Σχολής Επιστημών Τροφίμων	Vasileia Sinanoglou Digitally signed by Vasileia Sinanoglou Date: 2023.04.26 12:44:56 +03'00'
2	Σωτήριος Μπρατάκος Μέλος ΕΔΙΠ	Sotirios Bratakos Digitally signed by Sotirios Bratakos Date: 2023.04.26 12:40:06 +03'00'
3	Θάλεια Τσιάκα Ακαδημαϊκός Υπότροφος	THALEIA TSIAKA Digitally signed by THALEIA TSIAKA Date: 2023.04.26 12:40:44 +03'00'

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι κάτωθι υπογεγραμμένες Πετρίδη Παναγιώτα του Κωνσταντίνου και Σάββα Ιωάννα του Χαράλαμπου, με αριθμό μητρώου 18684059 και 71606083 φοιτήτριες του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, δηλώνουμε υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της πτυχιακής/διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Οι Δηλούσες

Πετρίδη Παναγιώτα

Σάββα Ιωάννα

Ευχαριστίες

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας και Κοσμήτορος κ. Σινάνογλου Βασιλείας, την οποία ευχαριστούμε θερμά για τις γνώσεις, που μας μετέφερε και την συνεχή καθοδήγησή της, τόσο κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων, όσο και κατά την συγγραφή.

Ακόμη, θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας στο Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό του εργαστηρίου Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης, και ιδιαίτερα στον κ. Μπρατάκο και στην κ. Τσιάκα, για την βοήθειά τους καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων. Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Κάβουρα, για την βοήθεια του ως προς την ανάλυση των αποτελεσμάτων της εργασίας μας.

Τέλος, οφείλουμε ένα μεγάλο ευχαριστώ στις οικογένειές μας και τους ανθρώπους, που μας προσέφεραν κατανόηση, στήριξη και ενθάρρυνση σε όλη την διάρκεια της πτυχιακής εργασίας και φοίτησής μας στο Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής.

Αφιερώσεις

Αφιερωμένο στην οικογένειά μου, που είναι πάντα δίπλα μου.

Πετρίδη Παναγιώτα

Αφιερωμένο στην Γιαννούλα Τσιμικλή, που μου λείπει πολύ.

Σάββα Ιωάννα

Περίληψη

Ο καφές αποτελεί ένα από τα πιο γνωστά ροφήματα, εξαιτίας κυρίως των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών και των θετικών αποτελεσμάτων του στην υγεία. Αρκετές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί, με αντικείμενο τις κύριες ποικιλίες Arabica και Robusta ή τον καφέ espresso, ωστόσο η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στον ελληνικό καφέ. Ειδικότερα, μετά από εκτενή έρευνα αγοράς, κωδικοποίηση των δειγμάτων και εκπόνηση πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε συγκριτική μελέτη, της αντιοξειδωτικής δράσης ποικιλιών καφέ, με την χρήση των μεθόδων: Folin-Ciocalteu, ABTS, FRAP, και η αξιολόγηση της ποιότητας τους, μέσω φασματοσκοπίας μέσου υπερύθρου και μέτρησης χρώματος. Ακόμη, τα αποτελέσματα που προέκυψαν, υποβλήθηκαν σε στατιστική επεξεργασία.

Το υψηλότερο φαινολικό περιεχόμενο βάσει της μεθόδου Folin-Ciocalteu, διαθέτουν οι ελληνικοί καφέδες με αρώματα, χωρίς καφεΐνη και οι παραδοσιακοί-ξανθοί με εύρος τιμών από 22,30±2,62 mg TP/g μέχρι 25,92±3,89 mg TP/g. Χαμηλότερα αποτελέσματα διαθέτουν οι σκούροι και μαύροι ελληνικοί με τιμές 18,16±4,06 mg TP/g και 16,70±4,55 mg TP/g αντίστοιχα. Στην μέθοδο ABTS, δεν υπήρξε σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των καφέδων. Από την μέθοδο FRAP, προέκυψε ότι την μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα διαθέτουν οι καφέδες χωρίς καφεΐνη, με αρώματα και οι παραδοσιακοί – ξανθοί με εύρος τιμών από 244,79±8,14 mg FeE/g μέχρι 257,00±3,43 mg FeE/g. Από την μικρότερη αντιοξειδωτική ικανότητα, χαρακτηρίστηκαν οι σκούροι και μαύροι ελληνικοί με τιμές 236,64±14,65 mg FeE/g και 220,84±35,28 mg FeE/g αντίστοιχα. Όσον αφορά το χρώμα, υπάρχουν διαβαθμίσεις αποτελεσμάτων, ανάλογα με το καβούρδισμα, δηλαδή οι ηπιότερα καβουρδισμένοι καφέδες, διαθέτουν τιμές L*= 38,11±2,27 και οι εντονότερα χαρακτηρίζονται από τιμές L*= 35,35±1,33 μέχρι L*= 34,45±1,16. Σχετικά με τα φάσματα IR, παρατηρούνται έντονες ενδείξεις κορυφών στα σημεία, που σχετίζονται κατά βάση με κάμψεις δεσμών C-H που αφορούν στοιχεία λιπιδίων, καφεΐνης σακχαρόζης και δονήσεις των δεσμών C-O του χλωρογενικού οξέος.

Από τα αποτελέσματα μέτρησης χρώματος, παρατηρείται ότι οι παράμετροι b* και h μειώνονται στα πιο καβουρδισμένα δείγματα και επιβεβαιώνεται ότι οι τιμές του a*, σχετίζονται με την παρουσία ακρυλαμιδίου. Ακόμη προέκυψε υψηλός συσχετισμός μεταξύ των παραμέτρων L*, a*, b* και h. Επιπλέον από τον συσχετισμό των παραμέτρων, αποδεικνύεται ότι στην αντιοξειδωτική και αντιριζική δράση, δεν συμβάλλουν όλες οι ενώσεις. Αναφορικά με την φασματοσκοπία υπερύθρου, φάνηκε ξεκάθαρη διαφοροποίηση των καφέδων χωρίς καφεΐνη. Τέλος, από την ανάλυση κυρίων συνιστωσών, προέκυψαν υψηλά ποσοστά ακρίβειας διάκρισης μεταξύ των κατηγοριών καφέδων.

Λέξεις -Κλειδιά: ελληνικός καφές, αντιοξειδωτική δράση, φασματοσκοπία IR, μέτρηση χρώματος, συγκριτική μελέτη

Abstract

Coffee is one of the most well-known beverages, mainly due to its sensorial characteristics and its positive health effects. Several investigations have been carried out, focusing on the main Arabica and Robusta varieties or espresso coffee, however the present study focuses on Greek coffee. In particular, after an extended market research, codification of the samples and a series of experiments carried out, a comparative study of the antioxidant activity of coffee varieties was conducted, using the methods: Folin-Ciocalteu, ABTS, FRAP. Furthermore, the samples' quality was evaluated, through medium infrared spectroscopy and color measurement. Additionally, the obtained results were subjected to statistical analysis.

In present study, according to the Folin-Ciocalteu method, the highest phenolic content have the Greek coffees with aromas, decaffeinated and traditional-blonde with a range of values from 22.30±2.62 mg TP/g to 25.92±3.89 mg TP /g. On the contrary, dark and black Greek coffees show lower results with values of 18.16±4.06 mg TP/g and 16.70±4.55 mg TP/g, respectively. In the ABTS method, there was no significant difference between the coffees. According to FRAP method, the decaffeinated coffees, with aromas and the traditional-blonde ones have the highest antioxidant capacity with a range of values from 244.79±8.14 mg FeE/g to 257.00±3.43 mg FeE/ g. Dark and black Greek coffees were characterized by the lowest antioxidant capacity, with values of 236.64±14.65 mg FeE/g and 220.84±35.28 mg FeE/g, respectively. Color measurements, show grading results, depending on the roasting, viz lighter roasted coffees have values of L*= 38.11±2.27 and darker roasted are characterized by values of L*= 35.35±1.33 up to L *= 34.45±1.16. The Mid-IR spectra, show intense peaks at the points, mainly related to C-H bond bends, which involve lipids, caffeine, sucrose and vibrations of the C-O bond of chlorogenic acid.

In conclusion, color measurements, present that the parameters b* and h decrease in more roasted samples and it is confirmed that the values of a* are related to the presence of acrylamide. In addition, correlation of the parameters, showed a high correlation between the parameters L*, a*, b* and h. Moreover, it demonstrated that not all compounds contribute to the antioxidant and antiradical activity. According to the results of infrared spectroscopy, arised a clear differentiation of decaffeinated coffees. Last but not least, principal component analysis, showed high percentages of discrimination accuracy between the coffee categories.

Keywords: Greek coffee, antioxidant activity, IR spectroscopy, color measurement, comparative study

Περιεχόμενα

Δήλωση συγγραφέα πτυχιακής εργασίας iii
Ευχαριστίες iv
Αφιερώσεις v
Περίληψη vi
Abstract vii
1. Εισαγωγή 1
2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση 3
2.1. Πληροφορίες – Ιστορία 3
2.1.1. Γενικά για τον καφέ 3
2.1.2. Η ιστορία του καφέ 4
2.2. Ποικιλίες και τύποι καφέ 5
2.2.1. Ποικιλίες του καφέ (Arabica και Robusta) 5
2.2.2. Τύποι του καφέ 5
2.2.2.1. Καφές φίλτρου 5
2.2.2.2. Espresso 6
2.2.2.3. Ελληνικός (ή αλλιώς αποκαλούμενος, Τούρκικος καφές) 6
2.2.2.4. Στιγμιαίος καφές 7
2.2.2.5. Καφές χωρίς καφεΐνη (Decaffeinated) 7
2.2.2.6. Καφές ζεστής και κρύας εκχύλισης (Hot brew and Cold brew) 8
2.3. Καρπός έως τελικό προϊόν 8
2.3.1. Ανατομία καρπού καφέ 8
2.3.2. Συγκομιδή 9
2.3.3. Μετασυλλεκτική επεξεργασία 10
2.3.4. Εμπορευματοποίηση 11
2.3.4.1. Αποφλοίωση και γυάλισμα 11
2.3.4.2. Καθαρισμός και απολιθοποιήση 12
2.3.4.3. Ταξινόμηση κόκκων 13
2.3.5. Επεξεργασία κατανάλωσης 14
2.3.5.1. Καβούρδισμα 14
2.3.5.2. Άλεση 15
2.3.5.3. Ανάμειξη 16
2.3.5.4. Αποθήκευση και συσκευασία 16
2.4. Φυσικοχημικές μεταβολές κατά την επεξεργασία 17
2.4.1. Μεταβολές φυσικών και δομικών χαρακτηριστικών 17

2.4.2. Μεταβολές στη χημική σύσταση 18
2.4.2.1. Αζωτούχες ενώσεις 18
2.4.2.2. Πρωτεΐνες 19
2.4.2.3. Υδατάνθρακες 19
2.4.2.4. Λιπίδια 20
2.4.2.5. Οξέα και παράγωγα 20
2.4.2.6. Μελανοϊδίνες 21
2.4.2.7. Πτητικές ενώσεις 21
2.4.2.8. Βιταμίνες και Ιχνοστοιχεία 21
2.4.2.9. Ακρυλαμίδιο 22
2.5. Αντιοξειδωτική δράση καφέ 23
2.6. Καφές και υγεία 25
2.6.1. Διαβήτης τύπου 2 26
2.6.2. Νόσος του Παρκινσον 26
2.6.3. Νόσος του Αλτσχάιμερ 26
2.6.4. Ηπατική νόσος 27
3. Σκοπός της εργασίας 28
4. Υλικά και μέθοδοι 29
4.1. Δειγματοληψία – Χαρακτηρισμός δειγμάτων 29
4.2. Προετοιμασία των εκχυλισμάτων καφέ 31
4.3. Μέτρηση χρώματος 32
4.4. Μέτρηση αντιοξειδωτικής δράσης καφέ 33
4.4.1. Μικρο-μέθοδος προσδιορισμού ολικών φαινολικών ενώσεων (Folin-Ciocalteu) 33
4.4.2. Εκτίμηση της ικανότητας δέσμευσης/ανάσχεσης της σταθερής ελεύθερης ρίζας ABTS●+ [2,2'-αζινο-δις(3-αιθυλοβεζοθειαζολινο-6-σουλφονικό οξύ)] - Μέθοδος ABTS 34
4.4.3. Μέθοδος μέτρησης αντιοξειδωτικής δράσης (FRAP) 36
4.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου 38
4.6. Στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων 39
5. Αποτελέσματα & Συζήτηση 40
5.1. Παράμετροι χρώματος δειγμάτων καφέ 40
5.2. Φασματοφωτομετρικές αναλύσεις δειγμάτων καφέ 44
5.3. Αποτίμηση φασμάτων μέσου υπερύθρου δειγμάτων καφέ 49
5.4. Συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων 55
5.5. Ανάλυση κυρίων συνιστωσών 56
6. Συμπεράσματα και υποδείξεις για περαιτέρω έρευνα 58
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 60

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 4.1 : Κωδικοποίηση, εταιρία, όνομα βάσει της εταιρίας, ποικιλία και προέλευση των δειγμάτων καφέ 29
Πίνακας 5.1 : Αποτελέσματα των χρωματικών παραμέτρων των επιμέρους δειγμάτων καφέ 41
Πίνακας 5.2 : Συγκριτική μελέτη αποτελεσμάτων χρωματικών παραμέτρων κατηγοριών δειγμάτων καφέ 43
Πίνακας 5.3 Αποτελέσματα του ολικού φαινολικού περιεχομένου, της αντιριζικής και της αντιοξειδωτικής δράσης των επιμέρους δειγμάτων καφέ 45
Πίνακας 5.4 : Συγκριτική μελέτη αποτελεσμάτων του ολικού φαινολικού περιεχομένου, της αντιριζικής και της αντιοξειδωτικής δράσης κατηγοριών δειγμάτων καφέ 47
Πίνακας 5.5 : Χαρακτηριστικές απορροφήσεις από την βιβλιογραφία, που αναμένονται σε δείγματα καφέ 50
Πίνακας 5.6 : Αποτίμηση φασμάτων υπερύθρου (ATR-FTIR) 52
Πίνακας 5.7 : Συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων 55

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 4-1 : Η αντίδραση μεταξύ γαλλικού οξέος και ενώσεων μολυβδαινίου με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteau μέσω μηχανισμού μεταφοράς ενός e- 33
Σχήμα 4-2 : Αναγωγή σιδήρου 36

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Η δομή του καρπού του καφέ 8
Εικόνα 2: Το καφεόδεντρο 9
Εικόνα 3: Μέθοδοι επεξεργασίας 10
Εικόνες 4, 5 : Απολιθοποιητής αέρα και μαγνητικός διαχωριστής 12
Εικόνα 6 : Σχέση ελεύθερης ρίζας και αντιοξειδωτικού 24
Εικόνες 7, 8: Φωτογραφικό υλικό προετοιμασίας δειγμάτων (Προετοιμασία εκχυλισμάτων καφέ και κωδικοποίηση εκχυλισμάτων καφέ) 32
Εικόνες 9, 10, 11, 12: Κυψελίδες και υδατόλουτρο για τη θέρμανση αυτών 34
Εικόνες 13, 14: Κυψελίδες πριν και μετά την τοποθέτηση τους στο υδατόλουτρο 37
Εικόνα 15: Στιγμιότυπο κατά την διενέργεια της φασματοσκοπίας υπερύθρου 38
Εικόνα 16 : Το διάγραμμα χρωματικού χώρου CIELAB 40
Εικόνα 17 : Ανάλυση κυρίων συνιστωσών για τους σκούρους (200), μαύρους (300) και χωρίς καφεΐνη ελληνικούς καφέδες (400), με βάση τα μήκη κύματος 745-705, 1028, 1053 56
Εικόνα 18: Ανάλυση κυρίων συνιστωσών για τους παραδοσιακούς-ξανθούς (100), μαύρους (300) και χωρίς καφεΐνη ελληνικούς καφέδες (400), με βάση το ολικό φαινολικό περιεχόμενο και τα μήκη κύματος 860-800, 1053 57
Εικόνα 19 : Ανάλυση κυρίων συνιστωσών για τους παραδοσιακούς-ξανθούς (100), χωρίς καφεΐνη (400) και με αρώματα ελληνικούς καφέδες (500), με βάση τα μήκη κύματος 770-735, 860-800, 1028 57

1. Εισαγωγή

Ο καφές είναι ένα δημοφιλές ρόφημα που καταναλώνουν εκατομμύρια άνθρωποι σε όλο τον κόσμο. Παρασκευάζεται από καβουρδισμένους κόκκους καφέ, οι οποίοι αλέθονται κι έπειτα προτίθεται νερό, δημιουργώντας έτσι ένα γευστικό και αρωματικό ρόφημα. Ο καφές περιέχει καφεΐνη, ένα φυσικό διεγερτικό που μπορεί να βελτιώσει τη νοητική εστίαση και να μειώσει την κούραση. Εκτός από τη γεύση και την περιεκτικότητά του σε καφεΐνη, ο καφές απολαμβάνεται επίσης για την πολιτιστική του σημασία και τις κοινωνικές του πτυχές. Ορισμένες μελέτες έχουν δείξει ότι η μέτρια κατανάλωση καφέ μπορεί να έχει οφέλη για την υγεία, όπως η μείωση του κινδύνου ορισμένων ασθενειών. Συνολικά, ο καφές είναι ένα ευέλικτο και ευρέως αγαπητό ρόφημα που έχει γίνει σημαντικό μέρος της καθημερινής ρουτίνας πολλών ανθρώπων. (Górecki & Hallmann, 2020; Duangjai et al., 2021; Endeshaw & Belay, 2020; Lyman et al., 2003; Bolka & Emire, 2020; Pokorná et al., 2015; Barbin et al., 2014)

Θεωρήθηκε αρκετά ενδιαφέρον να μελετηθεί η αξία προσφοράς των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του τρόπου παρασκευής που, αντιστοιχεί στον ελληνικό (ή αλλιώς αποκαλούμενο, τούρκικο καφέ). Το συγκεκριμένο, είναι ένα αγαπημένο ρόφημα που έχει πλούσια ιστορία και συνεχίζουν να το απολαμβάνουν οι λάτρεις του καφέ σε όλο τον κόσμο.

Στην παρούσα έρευνα, αρχικά παρουσιάζεται μια συνοπτική γενεαλογική προέλευση του καφέ, από το γένος Coffea έως τις βασικές ποικιλίες κατανάλωσης, arabica, robusta και liberian/liberica (Davis et al., 2006). Παράλληλα, αναφέρονται και οι κύριες περιοχές παραγωγής με τις ποσότητες προσφοράς τους στο παγκόσμιο εμπόριο (International Coffee Organisation, 2023). Επισημαίνεται, η εξαιρετικά σημαντική αξία του, ως προϊόν ευρείας αποδοχής και προτίμησης του καταναλωτικού κοινού. Σημειώνονται οι ιστορικές αναφορές σχετικά με τις περιοχές προέλευσης και το ενδιαφέρον πραγματοποίησης χημικών μελετών ήδη από τον 16ο και 17ο αιώνα (Bizzo et al., 2015; Schouten et al., 2020). Παρουσιάζονται αναλυτικότερες πληροφορίες για τις ποικιλίες arabica και robusta, οι οποίες είναι οι βασικές που καταλήγουν στην αγορά (Legas et al., 2021) και απαριθμούνται οι πιο διαδεδομένοι τρόποι παρασκευής του ροφήματος, όπως ο espresso, ο καφές φίλτρου, ο ελληνικός/ τούρκικος, ο στιγμιαίος, ο καφές χωρίς καφεΐνη (Decaffeinated) και ο καφές ζεστής και κρύας εκχύλισης (Hot brew and Cold brew).

Ακολουθείται η πορεία του καρπού, από τη συγκομιδή του καφεόδεντρου, τα στάδια επεξεργασίας για την απαλλαγή όλων των στρωμάτων που παρεμβάλλονται, μέχρι την κατάληξη στον πράσινο κόκκο που είναι και το ζητούμενο σαν πρώτη ύλη (Farah & Santos, 2015; Banchón, 2022; Illy & Viani, 2005; Pazmiño-Arteaga et al., 2022). Οι μετέπειτα διαδικασίες επεξεργασίας για το τελικό προϊόν κατανάλωσης (το καβούρδισμα, η άλεση, η ανάμειξη και ο τρόπος αποθήκευσης και συσκευασίας), είναι πολύ σημαντικές καθώς καθορίζουν την τελική κατάταξη αλλά και την ποιότητα του προϊόντος, προσδίδοντάς ή μεταβάλλοντας τις οργανοληπτικές και φυσικοχημικές ιδιότητές του (Fiore et al., 2016; Ghosh & Venkatachalapathy, 2014; Alamri et al., 2022).

Γίνεται ανάλυση των χημικών ενώσεων που αποτελείται, με κύριο συστατικό τις αζωτούχες ενώσεις (πρωτίστως η καφεΐνη και έπειτα η τριγωνελλίνη), , τις πρωτεΐνες, τους υδατάνθρακες, τα λιπίδια, τα ελεύθερα αμινοξέα, τις μελανοϊδίνες τις πτητικές αρωματικές ενώσεις αλλά και τις βιταμίνες και τα ιχνοστοιχεία (Kocadağlı & Gökmen, 2022; Hu et al., 2019; Adler et al., 2019; Yu et al., 2021).

Έπειτα παρουσιάζεται η συμβολή του καφέ στην υγεία, καθώς μπορεί να έχει τόσο θετικές όσο κι αρνητικές επιπτώσεις, επηρεαζόμενες από παράγοντες όπως η ποσότητα που καταναλώνεται, η συχνότητα κατανάλωσης και η ευαισθησία του ατόμου στην καφεΐνη (Bae et al., 2014; Ahsan & Bashir, 2019).

Καταλήγοντας λοιπόν, στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε τόσο η χημική σύσταση και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά, όσο και η βιολογική δράση του ελληνικού καφέ, μετά από εκπόνηση πειραμάτων και χρήση συνδυασμού μεθόδων.

2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

2.1. Πληροφορίες – Ιστορία

2.1.1. Γενικά για τον καφέ

Η κατανάλωσή του, που πιθανώς ξεκίνησε από την βορειοανατολική Αφρική, απλώθηκε στη Μέση Ανατολή στον 15^{ο} αιώνα και έκτοτε στην Ευρώπη (Bae et al., 2014). Προέρχεται από το καφεόδεντρο, το οποίο ανήκει στην οικογένεια *Rubiaceae* και στο γένος *Coffea*. Στο συγκεκριμένο γένος περιλαμβάνονται οι εξής τρεις ποικιλίες, *Coffea arabica*, *Coffea canephora* και *Coffea liberica*, από τις οποίες προκύπτει ο καφές arabica, robusta και liberian/ liberica. Ωστόσο, υπάρχουν γύρω στις 100 ακόμα ποικιλίες, οι οποίες δεν είναι εμπορικά αξιοποιήσιμες και ένα μεγάλο ποσοστό αυτών απειλείται προς εξαφάνιση (Davis et al., 2006). Το καφεόδεντρο αναπτύσσεται σε περιοχές της Ασίας, Αφρικής, Νότιας Αμερικής και της Καραϊβικής (Naidu et al., 2008; Legas et al., 2021). Επίσης, τα φυτά αυτού του γένους, δεν παράγουν εξαρχής καρπούς, αλλά μετά το πέρασμα τριών έως τεσσάρων ετών (Ferreira et al., 2019).

Σήμερα, αποτελεί ένα από τα πιο γνωστά και ευρέως αποδεκτά, από τους καταναλωτές, ροφήματα σε όλο τον κόσμο (Górecki & Hallmann, 2020; Duangjai et al., 2021; Endeshaw & Belay, 2020; Lyman et al., 2003; Bolka & Emire, 2020; Pokorná et al., 2015; Barbin et al., 2014). Μάλιστα, θεωρείται το δεύτερο σε σειρά πιο δημοφιλές ρόφημα μετά το νερό, ενώ έχει χαρακτηριστεί και ως «πράσινος χρυσός», καθώς προσδίδει σημαντικά κέρδη στις χώρες, όπου καλλιεργείται και εξάγεται μαζικά (Monje et al., 2018; Barbin et al., 2014). Η μεγάλη του απήχηση, πιθανότατα οφείλεται, τόσο στα ιδιαίτερα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά, όσο και στις ευεργετικές του ιδιότητες στην υγεία (Affonso et al., 2016; Lyman et al., 2003; Priftis et al.,2015; Dybkowska et al., 2017; Yashin et al., 2013; Kwak et al., 2017).

Έχει υψηλή αξία στο παγκόσμιο εμπόριο και σημαντική οικονομική συμμετοχή στον κλάδο των τροφίμων, που δημιούργησε ένα συγκεκριμένο τμήμα για τον ποιοτικό του έλεγχο. Λόγω αυτού, ο καφές αναλύεται συνεχώς για να διασφαλίζεται η ποιότητα και η ασφάλειά του. Δεκαετίες ερευνών κι εκατοντάδες μελέτες έχουν απασχοληθεί στο να διερευνήσουν την ποιότητα του καφέ. Αυτές περιλαμβάνουν οργανοληπτική αξιολόγηση (cupping), χημικές αναλύσεις, χρωματογραφικές τεχνικές, φασματοσκοπικές μεθόδους, κλπ. (Baqueta et al., 2020).

Επί του παρόντος, περισσότερες από 70 χώρες παράγουν καφέ. Το 2020, η παγκόσμια παραγωγή καφέ ήταν περίπου 170 εκατομμύρια σάκοι των 60 κιλών, ενώ η κατανάλωση έφτασε περίπου τους δέκα εκατομμύρια τόνους. Η Βραζιλία είναι η μεγαλύτερη παραγωγός χώρα καφέ στον κόσμο (~64 εκατομμύρια σάκοι 60 κιλών το 2020) και ακολουθεί το Βιετνάμ (29 εκατομμύρια σάκοι των 60 κιλών). Η Κολομβία και η Ινδονησία βρίσκονται στην τρίτη και τέταρτη θέση, αντίστοιχα (International Coffee Οργάνωση, 2023).

2.1.2. Η ιστορία του καφέ

Οι πρώτες αναφορές σχετικά με τον καφέ προήλθαν από Αιθίοπες πολεμιστές που τον κατανάλωναν σε στερεή μορφή. Έπειτα τον 15ο αιώνα, καλλιεργήθηκε στην αραβική χερσόνησο και οι πρώτες αναφορές, για τις φαρμακευτικές του ιδιότητες, έγιναν από τους Περσικούς ιατρούς Rhazes και Αβέννα (Bizzo et al., 2015; Schouten et al., 2020).

Μάλιστα, σύμφωνα με έναν πολύ διαδεδομένο θρύλο, ο καφές έγινε γνωστός στην Αραβία, όταν παρατηρήθηκε η θετική του επίδραση σε κατσίκες, οι οποίες τυχαία κατανάλωσαν τους καρπούς καφεόδεντρου (Schouten et al., 2020).

Ακολούθως, πολλοί επιστήμονες έμαθαν για αυτόν, ενώ κατά τον 16ο και 17ο αιώνα πραγματοποιήθηκαν σχετικές χημικές μελέτες (Bizzo et al., 2015; Schouten et al., 2020).

Ωστόσο, μέχρι και τον 17ο αιώνα, η προμήθεια καφέ ήταν περιορισμένη και προερχόμενη από την Υεμένη της Αραβίας. Αργότερα, διαδόθηκε στα νησιά του Ινδονησιακού αρχιπελάγους και στην Αμερική (καλλιέργεια καφέ στα νησιά της Χαβάης) τον 18ο αιώνα (Schouten et al., 2020). Επίσης, στην διάρκεια του 18ου αιώνα, ο καφές αναφέρθηκε σε εξειδικευμένα ιατρικά περιοδικά. Έτσι κατά τον 19ο, όχι μόνο αποτελούσε πλέον αντικείμενο ενδιαφέροντος, αλλά χαρακτηρίζονταν και από μεγάλη κατανάλωση (Bizzo et al., 2015). Από τον 20ο αιώνα, το μεγαλύτερο μέρος του καφέ παράγεται στην Βραζιλία (Schouten et al., 2020).

Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι μεταξύ 19ου και 20ου αιώνα υπήρξε η σημαντικότερη ανάπτυξη του βιομηχανικού εξοπλισμού, της συσκευασίας και των μεθόδων απομάκρυνσης της καφεΐνης (Schouten et al., 2020).

2.2. Ποικιλίες και τύποι καφέ

2.2.1. Ποικιλίες του καφέ (Arabica και Robusta)

Έχουν απαριθμηθεί πολλά είδη καφέ, αλλά μόνο δύο είναι περισσότερο οικονομικά ωφέλιμα, τα οποία ονομάζονται Arabica και Robusta (Legas et al., 2021). Οι υπόλοιπες ποικιλίες εμφανίζουν αρκετά μικρότερη κατανάλωση, γύρω στο 4%, ενώ τα ποσοστά για τις ποικιλίες Arabica και Robusta φτάνουν το 70% και 26%, αντίστοιχα (Saeed et al., 2020). Όσον αφορά την ποικιλία Arabica, καλλιεργείται στην Αιθιοπία, καθώς εκεί επικρατούν ευνοϊκές καιρικές συνθήκες για αυτό το σκοπό και στη Νότια Αμερική (κυρίως στη Βραζιλία) (Endeshaw & Belay, 2020; Sentkowska et al., 2016). Συγκεκριμένα, καλλιέργειες του καφέ, στην Αιθιοπία, βρίσκονται τόσο σε πεδινές όσο και σε ορεινές αλλά και ενδιάμεσου υψομέτρου περιοχές. Μάλιστα, υπάρχουν διαφορετικοί τύποι καφέ, που ξεχωρίζουν λόγω προέλευσης και ποιότητας. Μερικά παραδείγματα είναι τα εξής: Bebeka, Harar, Jimma, Kaffa, Wollega, Limmu, Sidama, Teppi και Yirgacheffe. Ως εκ τούτου, η Αιθιοπία επωφελείται οικονομικά, εξάγοντας καφέ Arabica, το κόστος του οποίου είναι υψηλότερο από αυτό της ποικιλίας Robusta (Legas et al., 2021). Επιπλέον, ο καφές είναι στενά συσχετισμένος με τον πολιτισμό της χώρας, πράγμα που αντικατοπτρίζεται από υπάρχουσες παραδόσεις, όπως η τελετή του καφέ. Οργανοληπτικά μιλώντας, η ποικιλία χαρακτηρίζεται από ήπιο άρωμα και κατάλληλο βαθμό οξύτητας.

Σχετικά με την ποικιλία Robusta, καλλιεργείται στη Νότια Ασία (κυρίως στο Βιετνάμ) και στις πεδινές περιοχές της Κεντρικής και Δυτικής Αφρικής (Sentkowska et al., 2016). Επίσης, διαθέτει μεγαλύτερη ποσότητα καφεΐνης και χαρακτηρίζεται από ένα πιο έντονο άρωμα και σώμα, συγκριτικά με την ποικιλία Arabica (Fiore et al., 2008; Kwak et al., 2017). Παράλληλα, μπορεί να διαθέτει κρεμώδη υφή και γεύση σοκολάτας (Fiore et al., 2008).

Στο εμπόριο, πέρα από αυτές τις δύο ποικιλίες καφέ ξεχωριστά, διατίθενται και μείγματα αυτών σε συγκεκριμένες αναλογίες, για την επίτευξη των επιθυμητών οργανοληπτικών χαρακτηριστικών.

2.2.2. Τύποι του καφέ

2.2.2.1. Καφές φίλτρου

Ο καφές φίλτρου ονομάζεται και γαλλικός καφές και παρασκευάζεται από εκχύλιση του διαλυτού υλικού από καβουρδισμένο άλεσμα καφέ, με βραστό νερό δηλαδή με διήθηση

βαρύτητας (Mussatto et al., 2011). Χαρακτηρίζεται ως πιο ελαφρύς καφές, καθώς διαθέτει μικρότερη ποσότητα καφεΐνης.

Οι μηχανές, που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του, διακρίνονται στην κλασσική συσκευή καφέ (drip coffee) που λειτουργεί αυτόματα και στην ατομική – χειρός (french press). Στην πρώτη περίπτωση, ο καφές, που προκύπτει χαρακτηρίζεται πιο ελαφρύς γευστικά και πιο καθαρός καθώς παρεμβάλλεται φίλτρο μικροδιήθησης (Crawford, C. 2018). Στο εμπόριο, διατίθενται διαφόρων ειδών φίλτρα ως προς το μέγεθος και το υλικό, όπως διηθητικό χαρτί, μουσελίνα, διάτρητο πλαστικό φίλτρο, πυροσυσσωματωμένο γυαλί, κι άλλα, καλύπτοντας τις ανάγκες των καταναλωτών (Mussatto et al., 2011). Το φίλτρο, ουσιαστικά, χρησιμεύει στην συγκράτηση της σκόνης του καφέ και επιτρέπει την ροή του εκχυλίσματος καφέ.

Αντίθετα, στην δεύτερη περίπτωση, ο καφές ίσως να περιέχει ίχνη από ίζημα και διαθέτει εντονότερη γεύση. Αυτό οφείλεται στο ότι δεν φιλτράρονται τα έλαια, λόγω των μεγαλύτερων οπών μεταλλικού φίλτρου της κατασκευής (Crawford, 2018).

Ένα από τα πλεονεκτήματα που αποδίδεται στην κατανάλωση καφέ φίλτρου σε σύγκριση με τον μη φιλτραρισμένο καφέ είναι η μείωση της περιεκτικότητας σε διτερπένια των παρασκευασμάτων. Τα διτερπένια είναι ενώσεις που υπάρχουν στο λιπιδικό κλάσμα του καφέ και σχετίζονται με αυξήσεις των επιπέδων χοληστερόλης στο αίμα, ιδιαίτερα της καφεστόλης (Rendón et al., 2018).

2.2.2.2. Espresso

Ο espresso παρασκευάζεται με την διοχέτευση μικρής ποσότητας νερού (20-50 mL) υψηλής θερμοκρασίας και σε υψηλή πίεση, σε ένα συσσωμάτωμα αλεσμένου καφέ. Το ρόφημα χαρακτηρίζεται από έντονο άρωμα, διαθέτει ένα πυκνό στρώμα αφρού και σημαντικό είναι να γεύεται σύντομα από την ώρα της παρασκευής (Alves et al., 2010)

2.2.2.3. Ελληνικός (ή αλλιώς αποκαλούμενος, Τούρκικος καφές)

Ο συγκεκριμένος καφές, που αποτελεί και το αντικείμενο της παρούσης εργασίας, είναι διαδεδομένος στη Μέση Ανατολή, στη Βόρεια Αφρική και στα Βαλκανικά κράτη (Küçükkömürler & Özgen, 2009).

Η παρασκευή του ελληνικού καφέ, πραγματοποιείται σε μεταλλικό σκεύος (μπρίκι) και δεν χρειάζεται φιλτράρισμα. Πιο συγκεκριμένα, ο αλεσμένος καφές θερμαίνεται με νερό

και ζάχαρη (προαιρετικά), σε κατάλληλη αναλογία, μέχρι λίγο πριν τον βρασμό χωρίς ανάμειξη, ώστε να μην διαλυθεί ο αφρός, που σχηματίζεται. Το καϊμάκι, δηλαδή ο πηχτός αφρός στην επιφάνεια του καφέ, και το ίζημα που σχηματίζεται, είναι τα βασικότερα γνωρίσματά του (Küçükkömürler & Özgen, 2009).

2.2.2.4. Στιγμιαίος καφές

Ο στιγμιαίος καφές ή αλλιώς διαλυτός καφές, είναι το αφυδατωμένο προϊόν του εκχυλίσματος αλεσμένου καφέ (Clarke, 2003).

Η παρασκευή του στιγμιαίου καφέ γίνεται αρχικά με την παραλαβή και συγκέντρωση των εκχυλισμάτων του καφέ και μετά ακολουθεί ξήρανσή τους είτε με κατάψυξη είτε με ψεκασμό, ενώ υπάρχει και σε συμπυκνωμένη υγρή μορφή. Ο καφές, ο οποίος προκύπτει από ξήρανση με ψεκασμό, υφίσταται επιπλέον την επεξεργασία της συσσωμάτωσης, ώστε να επιτευχθεί καλύτερη διαλυτότητα του προϊόντος (Clarke, 2003).

Τα κυριότερα πλεονεκτήματά του είναι η γρήγορη και απλή παρασκευή του από τους καταναλωτές (με προσθήκη θερμού νερού ή γάλακτος στην σκόνη στιγμιαίου καφέ), το μικρό βάρος, ο μικρός όγκος του, η εκτενέστερη διάρκεια ζωής του αλλά και ο σύντομος καθαρισμός του σκεύους παρασκευής του (καθώς δεν υπάρχουν κόκκοι καφέ) (Humbert et al., 2009).

2.2.2.5. Καφές χωρίς καφεΐνη (Decaffeinated)

Ως καφές χωρίς καφεΐνη χαρακτηρίζεται ο καφές, ο οποίος έχει δεχθεί επεξεργασία με διάφορους τρόπους (αποκαφεϊνοποίηση), ώστε να διαθέτει μικρότερη ποσότητα καφεΐνης. Ωστόσο, με την αποκαφεϊνοποίηση έχει αποδειχθεί ότι επηρεάζεται αρνητικά η γεύση και το άρωμά του (Zou et al., 2022).

Λόγω της δράσης της καφεΐνης και των διάφορων παρενεργειών της, η βιομηχανία αυτών των προϊόντων έχει παρουσιάσει μεγάλη ανάπτυξη. Αυτό εξάλλου αποδεικνύεται και από τα ποσοστά καθώς, η κατανάλωση του συγκεκριμένου καφέ, υπολογίζεται στο 10-15% της συνολικής κατανάλωσης καφέ παγκοσμίως (Silvarolla et al., 2004; Ghosh & Venkatachalapathy, 2015)

Παρ’ όλα αυτά, υπάρχουν στην φύση και ορισμένοι γενότυποι, που μπορούν να χαρακτηριστούν ως χωρίς καφεΐνη (Silvarolla et al., 2004; Ghosh & Venkatachalapathy, 2015)

2.2.2.6. Καφές ζεστής και κρύας εκχύλισης (Hot brew and Cold brew)

Συνήθως για την εκχύλιση του καφέ χρησιμοποιείται θερμό νερό (hot brew), όμως τα τελευταία χρόνια έχει γίνει γνωστή και η εκχύλιση με κρύο νερό (cold brew).

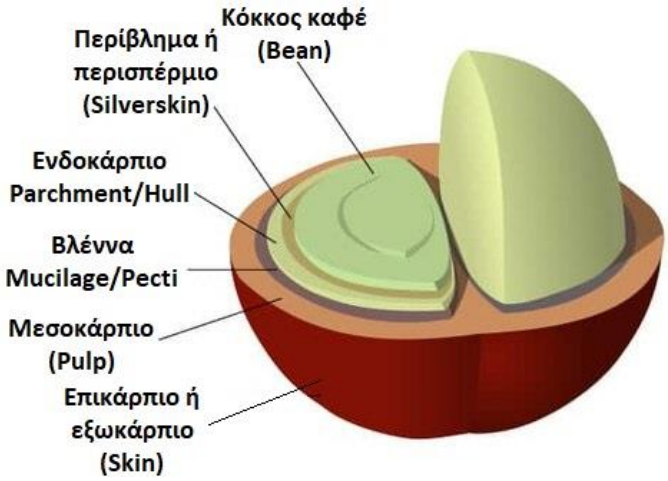
Τα χαρακτηριστικά των μεθόδων είναι πως στην θερμή εκχύλιση, χρησιμοποιούνται υψηλές θερμοκρασίες (κοντά στο σημείο βρασμού) και σύντομοι χρόνοι που δεν ξεπερνούν τα 5 λεπτά, ενώ στην ψυχρή εκχύλιση, η παρασκευή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου (20 έως 25°C ή πιο κρύο) για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα που κυμαίνεται από 8 έως 24 ώρες (Cordoba et al., 2019).

Σημαντικό είναι το γεγονός, ότι τα πτητικά συστατικά διατηρούνται και δεν απομακρύνονται λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας, οπότε διατηρείται καλύτερα και το άρωμά του σε διάφορες συνθήκες (Lane et al., 2017).

2.3. Καρπός έως τελικό προϊόν

2.3.1. Ανατομία καρπού καφέ

Ο καρπός του καφέ μοιάζει με κουκούτσι κερασιού και στο εσωτερικό του διαθέτει τους κόκκους καφέ, οι οποίοι περιβάλλονται από μία λεπτή μεμβράνη, το περίβλημα. Εξωτερικά αυτού υπάρχει το ενδοκάρπιο, που αποτελεί έναν λεπτό φλοιό, ο οποίος με την σειρά του περιβάλλεται από βλεννώδες υλικό αποτελούμενο κυρίως από σάκχαρα και νερό (mucilage). Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι το τελευταίο προσδίδει αρώματα και γεύσεις κατά την επεξεργασία. Τέλος, η στρώση αυτή περιβάλλεται από το μεσοκάρπιο και το εξωκάρπιο, που αποτελεί προστασία του καρπού από το περιβάλλον του (Farah & Santos, 2015).



Εικόνα 1: Η δομή του καρπού του καφέ

2.3.2. Συγκομιδή

Η συγκομιδή γίνεται σε διαφορετικούς μήνες ανάλογα με την περιοχή που βρίσκεται η καλλιέργεια και είναι σημαντικό κατά την διάρκειά της να μην προκληθεί καταστροφή του δέντρου (Haile, & Kang 2019). Στο στάδιο της συγκομιδής, χρειάζεται να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στο επίπεδο ωρίμανσης των κόκκων. Εάν τελικά συμπεριληφθούν κόκκοι που δεν έχουν ωριμάσει ολοκληρωτικά, θα επηρεαστεί αρνητικά η ποιότητα του καφέ καθώς, προσδίδουν πικρή γεύση και διαθέτουν μικρότερες ποσότητες πτητικών ουσιών, σε σχέση με τους ώριμους (Velásquez & Banchón, 2022). Ο καρπός, που είναι έτοιμος για συγκομιδή, διαθέτει λαμπρό βαθύ κόκκινο χρώμα. (National Coffee Association of USA, n.d.)

Εικόνα 2: Το καφεόδεντρο

Οι τεχνικές συγκομιδής των καρπών καφέ που χρησιμοποιούνται είναι οι εξής:

i. **Επιλεκτική συλλογή (picking):** Η συγκομιδή σε αυτή την περίπτωση πραγματοποιείται χειρονακτικά και γίνεται συλλογή μόνο των ώριμων καρπών. Αυτός ο τρόπος συγκομιδής είναι πιο ακριβός, λόγω των εργατικών χεριών που απαιτούνται (Velásquez & Banchón, 2022; National Coffee Association of USA, n.d.).

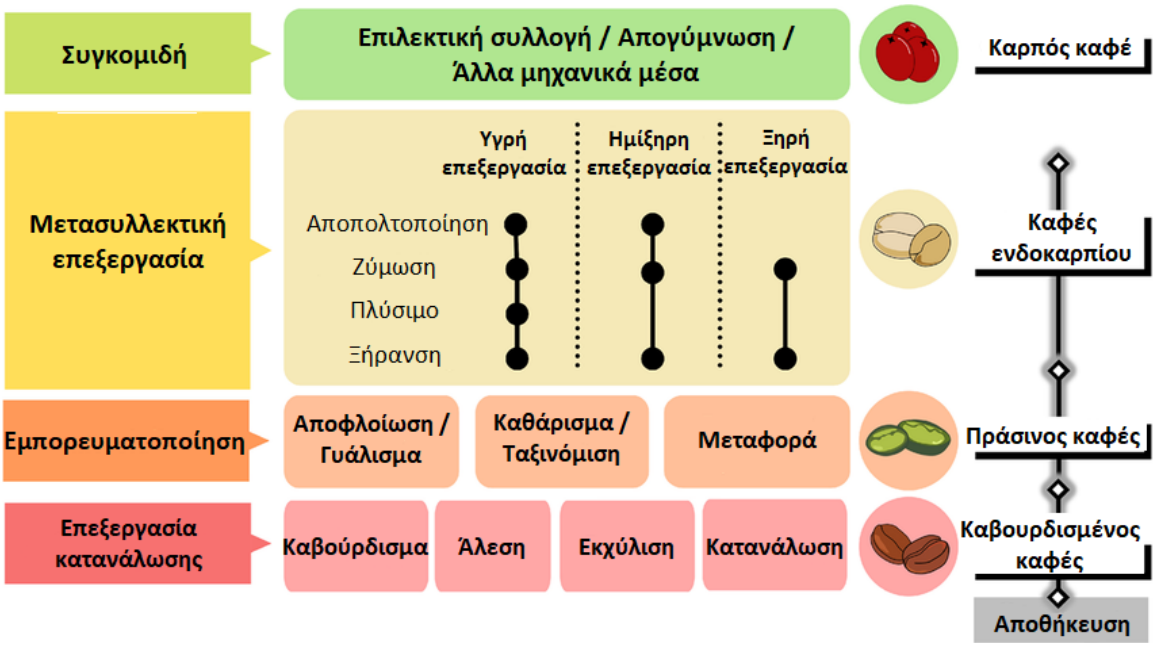
ii. **Απογύμνωση του φυτού (stripping):** Αποτελεί μία γρήγορη τεχνική, κατά την οποία απομακρύνονται όλοι οι καρποί από το δέντρο είτε χειρονακτικά, είτε μηχανικά (Haile & Kang 2019). Κατά αυτόν τον τρόπο συγκομιδής, χρειάζεται να υπάρχουν πανιά κάτω από τα δέντρα, ώστε οι καρποί να μην μολύνονται από άλλους, που έχουν πέσει πιο νωρίς, αυθόρμητα. Επίσης, είναι καίριο να αξιολογηθεί σωστά το επίπεδο ωρίμανσης, διαφορετικά πιθανώς να συλλεχθούν από ανώριμοι μέχρι υπερώριμοι καρποί, γεγονός που επηρεάζει την ποιότητα (Illy & Viani, 2005). Άλλο ένα μειονέκτημα είναι

ότι προκαλούνται ζημιές στα φυτά και η ποιότητα της σοδειάς είναι κατώτερη (Γεράρδης, 1998).

iii. **Άλλα μηχανικά μέσα:** Η συγκομιδή πραγματοποιείται με την χρήση διαφόρων μηχανικών συστημάτων, που προκαλούν είτε δόνηση είτε «χτένισμα» των κλαδιών του καφεόδεντρου. Το κυριότερο πλεονέκτημα αυτού του τρόπου συγκομιδής είναι η μείωση του κόστους της (Illy & Viani,2005; de Melo Pereira et al., 2019).

2.3.3. Μετασυλλεκτική επεξεργασία

Μετά τη συγκομιδή, ξεκινάει το συντομότερο δυνατό η επεξεργασία των καρπών, ώστε να μην προκύψει αλλοίωσή τους (Velásquez & Banchón, 2022).



Εικόνα 3: Μέθοδοι επεξεργασίας

Υπάρχουν τρεις κλασικές μέθοδοι επεξεργασίας καφέ μετά τη συγκομιδή, με αποτέλεσμα καλά διαφοροποιημένα αισθητηριακά προφίλ (Pazmiño-Arteaga et al., 2022) Ωστόσο, όλες οι μέθοδοι στοχεύουν στην αφαίρεση της σάρκας των καρπών (Velásquez & Banchón, 2022).

i. **Υγρή μέθοδος (washed coffee):** Το εξωκάρπιο και μέρος του μεσοκαρπίου αφαιρούνται μηχανικά με τη διαδικασία αποπολτοποίησης (χρησιμοποιείται περιστρεφόμενος κύλινδρος με εγκοπές για την απομάκρυνση της πούλπας). Στη συνέχεια, το μεσοκάρπιο αφαιρείται πλήρως με ζύμωση. Οι κόκκοι καφέ της συγκεκριμένης μεθόδου, έχουν μεγαλύτερη αποδοχή από τον καταναλωτή από

τους ξηρά επεξεργασμένους, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης πτητικών, ασθενέστερου σώματος και πιο ευχάριστου αρώματος (Pazmiño-Arteaga et al., 2022; Sunarharum et al. 2014; Gumecindo-Alejo et al. 2021).

ii. **Ημίξηρη μέθοδος (honey coffee):** Ο καρπός του καφέ αποπολτοποιείται, ζυμώνεται υπό έλεγχο, ξηραίνεται και αποφλοιώνεται (Pazmiño-Arteaga et al., 2022). Αυτή η μέθοδος ονομάζεται επίσης διαδικασία μελιού, επειδή η βλέννα στεγνώνει μαζί με τους κόκκους του καφέ και παράγει ένα άρωμα σαν μέλι ή σαν ζάχαρη μετά τη διαδικασία ξήρανσης (Bastian et al. 2021). Όσον αφορά τους καφέδες κορυφαίας ποιότητας, η ημίξηρη μέθοδος προάγει μια σημαντική ενίσχυση της συνοχής (σώμα), της αίσθησης στον ουρανίσκο, της οξύτητας και της πιο καραμελένιας-φρουτώδους ή φυτικής γεύσης (Ferreira et al. 2021).

iii. **Ξηρή μέθοδος (φυσικός καφές):** Ολόκληρος ο καρπός υπόκειται σε ζύμωση και ξηραίνεται φυσικά ή μηχανικά. Το αποτέλεσμα, είναι ένας καφές με «δυνατό» σώμα και πικάντική γεύση (Pazmiño-Arteaga et al., 2022; Sunarharum et al. 2014). Η ξηρή διαδικασία είναι η ευκολότερη τεχνική για την παραγωγή πράσινων κόκκων καφέ, αλλά δύσκολα καταλήγει σε υψηλής ποιότητας καφέ (Bastian et al. 2021).

2.3.4. Εμπορευματοποίηση

2.3.4.1. Αποφλοίωση και γυάλισμα

Κατά τη μηχανική αποφλοίωση του επεξεργασμένου καφέ με υγρή κι ημίξηρη μέθοδο, απομακρύνεται μόνο το ενδοκάρπιο, που έχει παραμείνει. Ωστόσο, στην ξηρή μέθοδο, απομακρύνονται το εξωκάρπιο, το μεσοκάρπιο και το ενδοκάρπιο (Pazmiño-Arteaga et al., 2022).

Συνήθως υπάρχουν δύο ειδών μηχανές αποφλοίωσης του καφέ. Στην μια, απομακρύνεται το ενδοκάρπιο με τριβή, και αυτό μπορεί να αναπτύξει θερμότητα. Στον δεύτερο τύπο, απλώς κόβεται και αφαιρείται. Είναι απαραίτητο να αποφεύγεται η φυσική ζημιά, ή η θέρμανση των κόκκων κατά το ξεφλούδισμα γιατί, επηρεάζει το χρώμα και τη γεύση του καφέ.

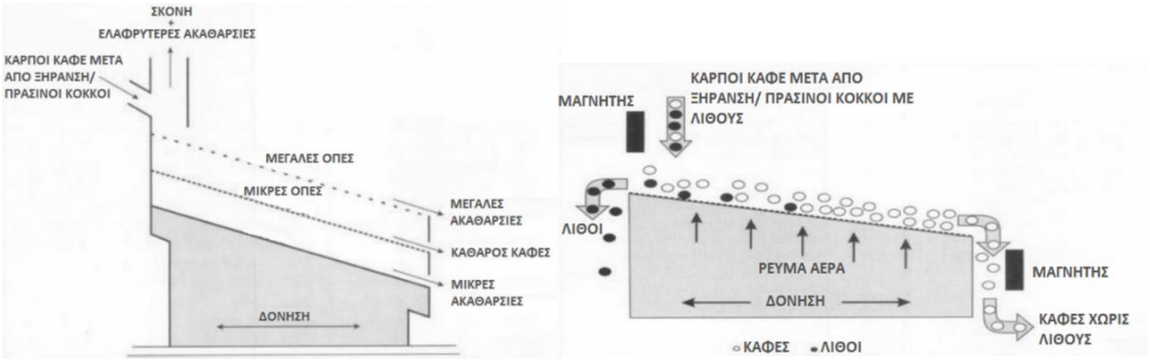
Με τον όρο γυάλισμα, εννοούμε την επιπλέον αποφλοίωση προς την αφαίρεση της επιδερμίδας του κόκκου (σπερμόδερμα), με αποτέλεσμα την πιο ελκυστική εμφάνιση του

κόκκου. Αποτελεί μία προαιρετική διαδικασία και το μειονέκτημά της, είναι ότι οδηγεί σε φυσικοχημικές αλλοιώσεις λόγω αύξησης της θερμοκρασίας των κόκκων, καθώς το γυάλισμα γίνεται με τριβή μεταξύ των κόκκων ή του μηχανήματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αποκρύπτονται φυσικά ελαττώματα της επιφάνειας των κόκκων (Haile & Kang, 2019)

2.3.4.2. Καθαρισμός και απολιθοποιήση

Ο καθαρισμός πραγματοποιείται για την απομάκρυνση διαφόρων ακαθαρσιών, όπως μικρές πέτρες ή άλλα ξένα σώματα μεγαλύτερα ή μικρότερα από τους κόκκους, με σκοπό την προστασία του εξοπλισμού επεξεργασίας. Οι βασικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι (Brando, 1999; Clarke, 2012):

a) Η αναρρόφηση, για απομάκρυνση της σκόνης και ελαφρύτερων ακαθαρσιών κατά την είσοδο του καφέ
b) Το κοσκίνισμα, για αφαίρεση μικρότερων ή μεγαλύτερων ακαθαρσιών ανάλογα με τις οπές
c) Η δόνηση, που προκαλεί την κίνηση των κόκκων



Εικόνες 4, 5 : Απολιθοποιητής αέρα και μαγνητικός διαχωριστής

Η απολιθοποίηση αποσκοπεί, στην απομάκρυνση λίθων, που διαθέτουν το ίδιο μέγεθος με τους κόκκους καφέ, και δεν μπορούν να απομακρυνθούν κατά τον καθαρισμό. Η διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί με μηχάνημα απολιθωτή που συνδυάζει κοσκίνισμα και πνευματικό διαχωρισμό. Ο απολιθωτής, αποτελείται από κεκλιμένο κόσκινο που κινείται και κατά μήκος του οποίου δημιουργείται ρεύμα αέρα. Με αυτό τον τρόπο, σωματίδια με μεγάλη πυκνότητα μεταφέρονται προς τα πάνω και απομακρύνονται. Έτσι, προκύπτει διαχωρισμός σωματιδίων με ίδια διάμετρο αλλά διαφορετική πυκνότητα (Brando, 1999; Clarke, 2012).

Κατά την απολιθοποίηση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και μαγνητικός διαχωριστής για την αφαίρεση τυχόν μετάλλων (Clarke, 2012)

2.3.4.3. Ταξινόμηση κόκκων

Η ταξινόμηση είναι ένα κρίσιμο βήμα γιατί επηρεάζει την κατάσταση του ψησίματος (Haile & Kang, 2019). Στηρίζεται στην ανάλυση και αξιολόγηση των παραμέτρων, που αφορούν τον καφέ. Γενικότερα, ταξινόμηση μπορεί να γίνει βάσει είδους και ποικιλίας, μεγέθους και σχήματος, εμφάνισης και υγρασίας, χρώματος αλλά και αριθμού ορατών ελαττωμάτων των κόκκων.

Η ταξινόμηση βάσει σχήματος, διαχωρίζει τους κόκκους σε όσους διαθέτουν μακρύ σχήμα (μία κοίλη και μία επίπεδη επιφάνεια) και όσους διαθέτουν πιο σφαιρικό. Οι κόκκοι ονομάζονται chatos ή flats και mocas ή caracoles αντίστοιχα. Η ταξινόμηση βάσει μεγέθους, πραγματοποιείται με κόσκινα, που διαθέτουν διαφορετικής διάστασης οπές. Για τους πιο σφαιρικούς κόκκους χρησιμοποιούνται στρογγυλές οπές και για εκείνους με μακρύ σχήμα, επιμήκεις. Αυτό το είδος ταξινόμησης αποσκοπεί στο ομοιόμορφο καβούρδισμα του προϊόντος (Illy & Viani, 2005).

Η ταξινόμηση κατά την εμφάνιση και υγρασία, αποτελεί εργαλείο για την αξιολόγηση της ποιότητας του προϊόντος. Συγκεκριμένα, μία καλή εμφάνιση συνδέεται με ομοιόμορφο σχήμα, υγρασία και χρώμα στο μεγαλύτερο μέρος των κόκκων. Αντίθετα, μία μη ικανοποιητική εμφάνιση συσχετίζεται με ανομοιομορφία και ελαττώματα στην πλειονότητα των κόκκων (Illy & Viani, 2005).

Κατά την ταξινόμηση με βάση το βάρος (χρήση ροής αέρα και αιώρηση του προϊόντος/ επίπλευση σε νερό), οι κόκκοι διαχωρίζονται ανάλογα με την πυκνότητα. Με αυτό τον τρόπο απομακρύνονται ελαττωματικοί κόκκοι και κατηγοριοποιούνται ποιοτικά, καθώς πολλά ελαττώματα έχουν σχέση με την έλλειψη πυκνότητας. Με άλλα λόγια, οι μεγάλης πυκνότητας κόκκοι θεωρούνται καλύτερης ποιότητας (Brando, 1999; National Coffee Association of USA, n.d.)

Η ταξινόμηση με βάση το χρώμα (χρήση διαχωριστών χρωμάτων, σύγκριση μηκών κύματος), διαχωρίζει ποιοτικά τους κόκκους. Το μπλε-πράσινο χρώμα, αποτελεί ένδειξη υψηλής ποιότητας και φρεσκότητας, σε αντίθεση με το κιτρινωπό (Illy & Viani, 2005).

Για την ταξινόμηση βάσει ορατών ελαττωμάτων, χρησιμοποιούνται κανόνες, έλεγχοι και πίνακες, οι οποίοι έχουν καθοριστεί από τον Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης, με σκοπό την μέτρηση της επίπτωσης στην ποιότητα (Illy & Viani, 2005).

Οι ελαττωματικοί κόκκοι αφαιρούνται χειρονακτικά ή μηχανικά. Σε μερικές χώρες, χρησιμοποιούνται και οι δύο τρόποι, για καλύτερο αποτέλεσμα (Haile & Kang, 2019).

2.3.5. Επεξεργασία κατανάλωσης

2.3.5.1. Καβούρδισμα

Το καβούρδισμα, αποτελεί το πιο σημαντικό στάδιο επεξεργασίας του καφέ (Odžaković et al., 2016). Η συγκεκριμένη διαδικασία, αναδεικνύει το άρωμα κόκκων καφέ και συνάμα προκαλεί ποικίλες μεταβολές τόσο στην χημική σύσταση όσο και στα φυσικά χαρακτηριστικά, οι οποίες θα αναφερθούν αναλυτικότερα παρακάτω (Duarte et al., 2005; Odžaković et al., 2016; Myhrvold, 2023)

Κατά το καβούρδισμα, οι πράσινοι κόκκοι καφέ θερμαίνονται σε θερμοκρασία 200-250 βαθμών Κελσίου, για 0,75-25 λεπτά, με ιδανικό χρόνο τα 1,5-6 λεπτά, ανάλογα με τον βαθμό καβουρδίσματος που επιθυμείται (del Castillo et al., 2002). Ο βαθμός καβουρδίσματος μπορεί να οριστεί βάσει του χρώματος, που λαμβάνουν οι κόκκοι και διαχωρίζεται σε ελαφρύς, μέτριος και έντονος (light, medium, dark) (Myhrvold, 2023). Ο βαθμός του επιθυμητού καβουρδίσματος διαφέρει από χώρα σε χώρα. Στις Η.Π.Α. και στην Κεντρική Ευρώπη οι σπόροι καβουρδίζονται μέχρι ενός ελαφρού χρώματος (200-220°C, 3-10min), ενώ στη Γαλλία, Ιταλία και χώρες των Βαλκανίων, μέχρι ένα πιο σκούρο χρώμα (230°C) (Knox &Huffaker, 1997)

Η θερμοκρασία και ο χρόνος, που καβουρδίζεται ο καφές, επηρεάζουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, την βιολογική και την αντιοξειδωτική δράση των συστατικών του καφέ (Bobková et al., 2020). Ιδιαίτερα στους εντονότερα καβουρδισμένους κόκκους, αρκεί ένα σφάλμα μερικών δευτερολέπτων, ώστε να μεταβληθεί η ποιότητα του ροφήματος. Ο έλεγχος του καβουρδίσματος, μπορεί να γίνει, είτε χειροκίνητα από εκπαιδευμένο προσωπικό, είτε με την βοήθεια αυτοματισμού (Fiore et al., 2016). Όσον αφορά, τον ποιοτικό έλεγχο, μπορεί να διενεργηθεί με τεχνικές ανάλυσης εικόνας και φασματοσκοπικές μεθόδους. Για υψηλής ποιότητας καφέ μετά το καβούρδισμα, μπορεί

να ακολουθήσει ταξινόμηση των κόκκων, ώστε να απομακρυνθούν εκείνοι που έχουν καβουρδιστεί σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό από όσο χρειάζεται (Myhrvold, 2023).

Η θερμότητα μεταφέρεται με την επαφή των σπόρων πάνω στα τοιχώματα της συσκευής καβουρδίσματος, ή με θερμό αέρα. Η πρώτη μέθοδος παρουσιάζει μειονεκτήματα ως προς το μεγάλο χρονικό διάστημα που απαιτείται (20-30 λεπτά) και την άνιση μεταφορά θερμότητας στην μάζα του καφέ. Αντίθετα, οι άλλες δύο μέθοδοι είναι συντομότερες (6-15 λεπτά) και μέσω ποικίλων τρόπων υπάρχει η δυνατότητα αύξησης της μεταφοράς θερμότητας και ομοιόμορφου καβουρδίσματος. Έτσι, χρησιμοποιούνται συνεχείς ή ασυνεχείς εξοπλισμοί, όπως φυγόκεντροι καβουρδιστές (περιστρεφόμενα επίπεδα ταψιά), περιστρεφόμενοι κυλινδρικοί καβουρδιστές, καβουρδιστές ρευστού στρώματος (Knox &Huffaker, 1997). Το τελικό προϊόν ψύχεται άμεσα με αέρα ή ψεκάζεται με νερό, ώστε να αποφευχθεί το υπερβολικό καβούρδισμα, ή το κάψιμο και η απώλεια αρώματος (Myhrvold, 2023; National Coffee Association of USA, n.d.)

2.3.5.2. Άλεση

Η άλεση του καφέ γίνεται σε μύλο με μεταλλικούς δίσκους και σε κυλίνδρους (μύλοι εμπορικοί/βιομηχανικοί). Οι κύλινδροι έχουν την δυνατότητα περιστροφής σε διάφορες ταχύτητες και είναι εξοπλισμένοι με αξονικές ή ακτινικές αυλακώσεις. Αυτά, μπορούν να ρυθμίσουν την πίεση, που δέχεται κάθε φορά το υλικό.

Κατά τη διάρκεια της άλεσης, οι σημαντικές πτητικές ενώσεις διασκορπίζονται στο περιβάλλον από τον κονιοποιημένο καφέ, επομένως ιδανικά, πρέπει να εκτελείται ακριβώς πριν από την προβλεπόμενη παρασκευή (1–12 λεπτά μετά το άλεσμα) για να διατηρηθούν (Haile & Kang, 2019).

Μάλιστα, οι χρήσεις του καφέ διαφοροποιούνται βάσει του βαθμού άλεσης του. Δηλαδή:

• ο χοντροαλεσμένος καφές χρησιμοποιείται για συμπυκνωμένο καφέ,

• ο μέτρια αλεσμένος καφές χρησιμοποιείται για καφέ φίλτρου και

• ο λεπτοαλεσμένος καφές είναι κατάλληλος για ελληνικό καφέ (von Blittersdorff & Klatt 2017)

Όσο πιο λεπτή είναι η άλεση, τόσο πιο γρήγορα ετοιμάζεται ο καφές (National Coffee Association of USA, n.d.)

2.3.5.3. Ανάμειξη

Η ανάμειξη διαφόρων ποικιλιών καφέ γίνεται σε συγκεκριμένες αναλογίες, ώστε να ληφθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα (Illy & Viani, 2005). Η ανάμιξη, μπορεί να αποσκοπεί, είτε στην δημιουργία ενός μοναδικού μίγματος καλύτερης ποιότητας σε σύγκριση με την κάθε ποικιλία ξεχωριστά, είτε στην νοθεία, στην οποία χρησιμοποιούνται κατώτερης ποιότητας ποικιλίες (Fiore et al., 2008) Μάλιστα, ο καφές θεωρείται ένα προϊόν αρκετά επιρρεπές στην νοθεία και η ίδια είναι αρκετά δύσκολο να εντοπιστεί, καθώς μέσω της διεργασίας του καβουρδίσματος οι διαφορές μεταξύ των ποικιλιών εξομαλύνονται (Silva et al., 2011; Fiore et al., 2008). Η νοθεία μπορεί να γίνει και με άλλα οικονομικότερα υλικά, όπως ψημένο κριθάρι, καλαμπόκι, κακάο και σόγια (Silva et al., 2011).

2.3.5.4. Αποθήκευση και συσκευασία

Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσής του καφέ, λαμβάνουν χώρα μεταβολές, τόσο χημικές, όσο και φυσικές, που υποβαθμίζουν την ποιότητά του και τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά. Οι κύριες αιτίες για την ποιοτική υποβάθμιση του καφέ είναι η παρουσία υγρασία και οξυγόνου και η επίδραση της θερμοκρασίας, ενώ οι μεταβολές (μπαγιάτεμα), που λαμβάνουν χώρα είναι η έκλυση διοξειδίου του άνθρακα και πτητικών ουσιών, ο σχηματισμός ελαιώδους επιφάνειας και οι αντιδράσεις οξείδωσης (Nicoli et al., 2009; Anese et al., 2006).

Κάθε ένα από τα διάφορα προϊόντα καφέ της αγοράς, έχει τα δικά του χαρακτηριστικά και επομένως διαφορετικοί είναι οι μηχανισμοί που οδηγούν στην υποβάθμιση της ποιότητας. Έτσι είναι λογικό, να χρησιμοποιούνται διαφορετικές συσκευασίες, ώστε να καλύπτουν τις ανάλογες ανάγκες (Nicoli et al., 2009).

Στον καβουρδισμένο καφέ, απελευθερώνεται εύκολα το διοξείδιο του άνθρακα και οι πτητικές ενώσεις, λόγω της υψηλότερης πίεσης που επικρατεί στους πόρους των κόκκων. Εάν η απελευθέρωσή τους συμβεί μετά την συσκευασία, τότε υπάρχει πιθανότητα απώλειας της ακεραιότητάς της. Ακόμη, η έντονη πίεση μεταξύ των πόρων των κόκκων, οδηγεί στην απελευθέρωση λιπαρών και λιποδιαλυτών ουσιών, και εν συνεχεία στην οξείδωση του προϊόντος (Nicoli et al., 2009).

Η διάρκεια ζωής του αλεσμένου καβουρδισμένου καφέ ή σε κόκκους είναι ενός μήνα, όταν συσκευαστεί σε εύκαμπτο πλαστικοποιημένο υλικό ή μεταλλικούς περιέκτες. Ωστόσο, επέκταση του χρόνου ζωής σε 4-6 και 6-8 μήνες μπορεί να δοθεί με συσκευασία

κενού ή τροποποιημένης ατμόσφαιρας αντίστοιχα. Ακόμη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ενεργές συσκευασίες. Η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής παρατηρήθηκε με την δημιουργία υψηλότερης πίεσης στην συσκευασία, συγκριτικά με τους πόρους των κόκκων καφέ (Nicoli et al., 2009).

Όσον αφορά τον καβουρδισμένο καφέ, επειδή παρουσιάζει ευαισθησία στο οξυγόνο, το υλικό συσκευασίας που θα χρησιμοποιηθεί, χρειάζεται να έχει μικρή διαπερατότητα σε αυτό. Συνήθως, χρησιμοποιούνται θερμοσφραγιζόμενα σακουλάκια με εσωτερική επικάλυψη στρώματος αλουμινίου (Αρβανιτογιάννης κ.α., 2001). Γενικότερα, η διάρκεια ζωής του καφέ, εξαρτάται από δύο παράγοντες, το καβούρδισμα και την συσκευασία.

Σημαντική, επίσης, είναι η αποθήκευση των πράσινων κόκκων καφέ, διότι μπορεί να συμβάλλει στην βελτίωση ποιότητας του (πρόδρομες ενώσεις από τις οποίες προέρχεται το άρωμα κατά το ψήσιμο) (Broissin – Vargas et al., 2018).

2.4. Φυσικοχημικές μεταβολές κατά την επεξεργασία

2.4.1. Μεταβολές φυσικών και δομικών χαρακτηριστικών

Κατά το καβούρδισμα, προκαλούνται έντονες μεταβολές στις φυσικές ιδιότητες των κόκκων καφέ. Ειδικότερα, ο όγκος των σπόρων αυξάνεται, αλλάζει η δομή, το σχήμα, το χρώμα τους και παρατηρείται απώλεια βάρους της και σταδιακή εμφάνιση του χαρακτηριστικού αρώματος των καβουρδισμένων κόκκων. Παράλληλα, το ειδικό βάρος μειώνεται και έτσι οι καβουρδισμένοι κόκκοι μπορούν να επιπλέουν στο νερό ενώ οι χλωροί βυθίζονται. Ακόμη, μειώνεται η σκληρότητα και η δύναμη των κόκκων, με αποτέλεσμα να γίνονται εύθραυστοι και μαλακοί μετά το καβούρδισμα.

Έτσι, διάφορα φυσικά χαρακτηριστικά όπως, το χρώμα, το άρωμα και η απώλεια βάρους χρησιμοποιούνται συχνά ως δείκτες βαθμού καβουρδίσματος (Fiore et al., 2016).

Με βάση τις μεταβολές των φυσικών χαρακτηριστικών του κόκκου, το καβούρδισμα, διαθέτει τρία στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο, χάνεται ένα μεγάλο ποσοστό νερού, υπό την μορφή ατμού, με αποτέλεσμα την μείωση βάρους. Στο δεύτερο στάδιο, λαμβάνει χώρα η πυρόλυση των σακχάρων και απελευθερώνονται πτητικές ουσίες και διοξείδιο του άνθρακα. Ταυτόχρονα, αυξάνεται η εσωτερική πίεση, λόγω απελευθέρωσης των ίδιων, στο εσωτερικό του κόκκου και προκαλείται διαστολή. Στο τέλος του δεύτερου σταδίου, επέρχεται έλλειψη ελαστικότητας και προκαλούνται τα λεγόμενα “σπασίματα” (cracks)

στην επιφάνεια του κόκκου. Κατά το τρίτο στάδιο, μειώνεται περαιτέρω το βάρος και η συγκράτηση του διοξειδίου του άνθρακα (Fiore et al., 2016; Illy & Viani, 2005).

Πιο συγκεκριμένα, το ελαφρύ καβούρδισμα, αναφέρεται στο ελαφρύ καφέ χρώμα των καβουρδισμένων κόκκων, οι οποίοι διαθέτουν γεμάτο σώμα κόκκου και ελαφρώς θαμπή όψη. Ο μέτριος βαθμός καβουρδίσματος, έχει ελαφρώς σκουρότερο χρώμα και ο χρόνος ψησίματος είναι μεγαλύτερος. Η διαφορά μεταξύ των δύο παραπάνω βαθμών καβουρδίσματος, εντοπίζεται στο πρώτο "σπάσιμο" κατά το ψήσιμο, ένα χαρακτηριστικό σημείο, στο οποίο η επιφάνεια του κόκκου σπάει. Το έντονο καβούρδισμα (παρουσιάζει μεγαλύτερη ζήτηση), προσδίδει στους κόκκους του καφέ εμφανώς σκούρο χρώμα, πιο γυαλιστερή όψη, περισσότερη λιπαρότητα σε υφή και έχει πιο μαλακό σώμα, το οποίο θρυμματίζεται εύκολα.

Σχετικά με το σχήμα των κόκκων, έχει φανεί ότι αρχικά είναι ελλειπτικό αλλά μετά το καβούρδισμα παρατηρείται πιο σφαιρικό (Fiore et al., 2016).

2.4.2. Μεταβολές στη χημική σύσταση

Κατά το καβούρδισμα, παρατηρούνται μεταβολές στην χημική σύσταση του καφέ, οι οποίες αφορούν τις πρωτεΐνες, τους υδατάνθρακες, τα λιπίδια, τα οξέα και άλλες ενώσεις, όπως, η τριγωνελλίνη, τα πτητικά συστατικά, οι βιταμίνες, τα ιχνοστοιχεία και οι μελανοϊδίνες (Duarte et al., 2005). Έτσι, ο βαθμός καβουρδίσματος, μπορεί να αξιολογηθεί και με βάση τις μεταβολές ορισμένων χημικών ουσιών (Fiore et al., 2016).

Γενικότερα, η χημική σύσταση του τελικού ροφήματος, μπορεί να επηρεαστεί από την χημική σύνθεση του κόκκου καφέ, τις συνθήκες καβουρδίσματος αλλά και από την προετοιμασία που θα ακολουθηθεί για την παρασκευή του (Duarte et al., 2005).

Στην κατηγορία των βιοδραστικών συστατικών του καφέ ανήκουν οι παρακάτω τέσσερεις ομάδες ενώσεων: φαινολικές ενώσεις, αλκαλοειδή, τερπενοειδή αλλά και προϊόντα της αντίδρασης Maillard (Ghosh & Venkatachalapathy, 2014).

2.4.2.1. Αζωτούχες ενώσεις

Οι ενώσεις του καφέ που διαθέτουν άζωτο είναι η καφεΐνη και η τριγωνελλίνη (Choi & Koh, 2017).

Η καφεΐνη αποτελεί αντιοξειδωτικό, βιοδραστικό συστατικό του καφέ με πολλές ιδιότητες (Yashin et al., 2013; Miłek et al., 2021; Bobková et al., 2020). Ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν την ποσότητά της είναι η διάρκεια καβουρδίσματος, δηλαδή το ελαφρύ καβούρδισμα ισοδυναμεί με υψηλή περιεκτικότητα καφεΐνης (Alamri et al., 2022). Επιπλέον, προσδίδει πικρή γεύση στο ρόφημα και συγκαταλέγεται στην κατηγορία των αλκαλοειδών (Alamri et al., 2022; Seninde & Chambers, 2020).

Η τριγωνελλίνη, διαθέτει αντιοξειδωτική δράση, συμβάλλει στην πικρή γεύση και υπάρχει στους ακατέργαστους πράσινους κόκκους, αλλά με τη θερμική επεξεργασία μειώνεται η συγκέντρωσή της (Yashin et al., 2013, (Bobková et al., 2020; Seninde & Chambers, 2020). Συγκεκριμένα, μετατρέπεται σε νικοτινικό οξύ και άλλες ενώσεις (Seninde & Chambers, 2020).

2.4.2.2. Πρωτεΐνες

Οι πρωτεΐνες, με θέρμανση, παρουσιάζουν έντονες μεταβολές. Ειδικότερα, ένα ποσοστό τους γύρω στο 21% χάνεται, ως αποτέλεσμα της συμμετοχής τους στις αντιδράσεις Maillard και στον σχηματισμό της μελανοειδίνης (Duarte et al., 2005; del Castillo et al., 2002; Alamri et al., 2022). Ωστόσο, υπάρχουν και αμινοξέα, τα οποία, μη συμμετέχοντας σε χημικές αντιδράσεις κατά το καβούρδισμα, παραμένουν σε υψηλές συγκεντρώσεις έναντι άλλων που καταναλώνονται μέσω αντιδράσεων. Στην κατηγορία των σταθερών αμινοξέων συγκαταλέγονται η αλανίνη, η λευκίνη και το γλουταμινικό οξύ, ενώ στα αμινοξέα που αντιδρούν συμπεριλαμβάνονται η σερίνη, το ασπαρτικό οξύ, η αργινίνη, η κυστίνη, η ιστιδίνη, η θρεονίνη, η λυσίνη και η μεθειονίνη. Όσον αφορά, τα ελεύθερα αμινοξέα, απαντώνται σε ίχνη, καθώς είναι ασταθή κατά το καβούρδισμα (Belitz et al., 2009; Narita & Inouye, 2015).

2.4.2.3. Υδατάνθρακες

Ο καφές διαθέτει, χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους υδατάνθρακες. Στην πρώτη κατηγορία, περιλαμβάνεται η σακχαρόζη και στην δεύτερη, οι πολυσακχαρίτες, που αποτελούν βασικό συστατικό του ακατέργαστου καρπού και των κυτταρικών τοιχωμάτων. Στους πολυσακχαρίτες, ανήκουν οι γαλακτομαννάνες, η αραβινογαλακτάνη και η κυτταρίνη (Arya & Rao, 2007).

Κατά το καβούρδισμα, η σακχαρόζη διασπάται πολύ γρήγορα, αρχικά, σε φρουκτόζη και γλυκόζη και σε άλλα προϊόντα όπως 1,6 άνυδρο-γλυκόζη, αραβινόζη και ερυθριτόλη (Arya & Rao, 2007).

Οι περισσότεροι πολυσακχαρίτες του ακαβούρδιστου καφέ, είναι αδιάλυτοι στο νερό. Ωστόσο, κατά το καβούρδισμα, προκαλείται διάσπαση επιλεγμένων πολυσακχαριτών, οι οποίοι λόγω αυτού μετατρέπονται σε υδατοδιαλυτοί (Oosterveld et al., 2003; Arya & Rao, 2007). Έτσι, επικρατούν αντιδράσεις υδρόλυσης και οι πολυσακχαρίτες μετατρέπονται σε ολιγοσακχαρίτες και μονοσακχαρίτες, που και αυτοί με την σειρά τους αποδομούνται περαιτέρω (Oosterveld et al., 2003).

2.4.2.4. Λιπίδια

Στον ακαβούρδιστο καφέ περιέχονται λιπίδια, όπως τριγλυκερίδια, στερόλες (σιτοστερόλη, σιγμαστερόλη) και πεντακυκλικά διτερπένια κυρίως σε εστεροποιημένη μορφή (καφεστόλη, η καχεόλη και η 16- Ο-μεθυλοκαφεστόλη (16-OMC). Τα κυριότερα λιπαρά οξέα των τριγλυκεριδίων είναι τα : παλμιτικό, βεχενικό, στεατικό, λινολενικό, λινελαϊκό οξύ (Narita & Inouye, 2015). Κατά την διαδικασία του καβουρδίσματος, οι ποσότητες καχεόλης και καφεστόλης μειώνονται σε αντίθεση με την 16-Ο μεθυλοκαφεστόλη που παραμένει αρκετά σταθερή και βρίσκεται μόνο στην ποικιλία Robusta. Ωστόσο, σε γενικές γραμμές τα λιπίδια διαθέτουν σημαντική σταθερότητα στην δομή τους (Belitz et al., 2009; Narita & Inouye, 2015).

2.4.2.5. Οξέα και παράγωγα

Η πλειονότητα των οξέων και μεγάλο μέρος των φαινολικών ενώσεων που απαντώνται στον καφέ, έχουν ως αντιπροσωπευτικότερο οξύ, το χλωρογενικό οξύ. Επίσης υπάρχουν ισομερείς ενώσεις του χλωρογενικού οξέος, που συνήθως είναι εστέρες καφεϊκού φερουλικού, και κινικού οξέος, οι οποίες διαθέτουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες και επιδρούν στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του καφέ (Farah et al., 2006; Duarte et al., 2005).

Επιπλέον, οι εστέρες αυτοί ανάλογα με την διάρκεια του καβουρδίσματος μπορούν να υποστούν υδρόλυση σε καφεϊκό και κινικό οξύ, ή να ενσωματωθούν σε μελανοϊδίνες, ή να υποστούν ισομερίωση κτλ. (Farah, et al., 2006; Hu et al., 2019).

2.4.2.6. Μελανοϊδίνες

Οι μελανοϊδίνες, παράγονται κατά το τελικό στάδιο των αντιδράσεων Maillard και είναι ετεροπολυμερή αζωτούχων ενώσεων με χλωρογενικό οξύ, πολυσακχαρίτες και πεπτίδια τα οποία διαθέτουν αντιοξειδωτική και αντιφλεγμονώδη δράση (Duarte et al., 2005; Hu et al., 2019; Narita & Inouye, 2015). Διατροφικά, οι μελανοϊδίνες δεν απορροφώνται εύκολα και είναι δύσπεπτες (Hu et al., 2019).

Με το καβούρδισμα των κόκκων καφέ, οι μελανοϊδίνες αυξάνονται και επηρεάζουν τις ιδιότητες και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του καφέ, όπως το χρώμα, τη γεύση και το άρωμα (Duarte et al., 2005; Farah, et al., 2006). Επίσης, αντισταθμίζουν την μείωση του χλωρογενικού οξέος και αποτελούν βασικό παράγοντα αντιοξειδωτικής ικανότητας και δέσμευσης μετάλλων, του έντονα καβουρδισμένου ροφήματος καφέ (Hu et al., 2019).

2.4.2.7. Πτητικές ενώσεις

Οι πτητικές ουσίες, που βρίσκονται στον καφέ, προέρχονται από την διάσπαση ενώσεων των πράσινων κόκκων καφέ (π.χ. διάσπαση λιπιδίων, πρωτεϊνών, χλωρογενικού οξέος, υδατανθράκων κτλ) και επηρεάζονται από παράγοντες όπως είναι η προέλευση του καφέ, οι συνθήκες καβουρδίσματος και οι μέθοδοι εκχύλισης (Yu et al., 2021; Seninde & Chambers, 2020).

Μάλιστα, αρκετές έχουν ταυτοποιηθεί, αλλά μόνο οι 28 από αυτές συμβάλλουν στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του καφέ (Seninde & Chambers, 2020; Narita & Inouye, 2015).

Η ποσότητα των πτητικών ενώσεων, μειώνεται όταν οι συνθήκες που επικρατούν κατά το καβούρδισμα γίνονται εντονότερες (Yu et al., 2021). Όμως, ισχύει το αντίθετο για τις πτητικές ενώσεις που σχηματίζονται κατά την αντίδραση Maillard, οι οποίες παίζουν τον βασικότερο ρόλο στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ροφήματος (Yu et al., 2021; Seninde & Chambers, 2020).

2.4.2.8. Βιταμίνες και Ιχνοστοιχεία

Στον καφέ, περιέχονται βιταμίνες όπως το νικοτινικό οξύ και μέταλλα όπως το ασβέστιο, το μαγνήσιο, το κάλιο, και ο σίδηρος (Adler et al., 2019).

Οι πράσινοι κόκκοι διαθέτουν βιταμίνες του συμπλέγματος Β, βιταμίνη Ε και C. Ωστόσο, με το καβούρδισμα, επέρχεται καταστροφή στις βιταμίνες Β1 και C, ενώ παρατηρείται

αύξηση της Β3 (νιασίνη), που οφείλεται στην διάσπαση της τριγωνελλίνης σε νιασίνη (Παναγιωτοπούλου, 2014).

Με την ξήρανση και το καβούρδισμα, μπορεί να επηρεαστεί η ποσότητα των μετάλλων. Η συγκέντρωση στοιχείων αυξάνεται μέσω της ξήρανσης, ενώ μετά το καβούρδισμα μπορεί να παρατηρηθεί αύξηση ή μείωση για ορισμένα μέταλλα (Adler et al., 2019).

2.4.2.9. Ακρυλαμίδιο

Κατά το καβούρδισμα, πέρα από τα ωφέλιμα συστατικά, σχηματίζονται και καρκινογόνα. Έτσι, στις βασικότερες αντιδράσεις που πραγματοποιούνται συγκαταλέγεται και ο σχηματισμός του ακρυλαμιδίου (Schouten et al., 2020)

Το ακρυλαμίδιο, αποτελεί μία πολική ουσία, η οποία απαντάται όχι μόνο στον καφέ αλλά σε πολλά άλλα θερμικώς επεξεργασμένα τρόφιμα. Η συγκεκριμένη ουσία, θεωρείται τοξική, καθώς έχει βρεθεί ότι ευθύνεται για περιπτώσεις καρκινογενέσεων (Guenther et al., 2007; Kocadağlı & Gökmen, 2022)

Στην περίπτωση του καφέ, το ακρυλαμίδιο σχηματίζεται κατά τα αρχικά στάδια της επεξεργασίας του καβουρδίσματος, ενώ στην συνέχεια παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσής του (Guenther et al., 2007; Kocadağlı & Gökmen, 2022). Οι μηχανισμοί σχηματισμού του, είναι αρκετοί, αλλά ο βασικότερος σχετίζεται με την αντίδραση Maillard, κατά τα πρώτα στάδια της οποίας, αντιδρούν το αμινοξύ ασπαραγίνη με ανάγοντα σάκχαρα, όπως η γλυκόζη, ή η φρουκτόζη. Αναλυτικότερα, το αμινοξύ αντιδρά με ένα αναγωγικό σάκχαρο, απελευθερώνεται ένα μόριο νερού και ως ενδιάμεσο προϊόν σχηματίζεται η αντίστοιχη βάση Schiff, η οποία ύστερα μέσα από μια σειρά αντιδράσεων οδηγεί στο σχηματισμό του ακρυλαμιδίου. Στα επόμενα στάδια του καβουρδίσματος και αργότερα κατά την αποθήκευση, η συγκέντρωση του ακρυλαμιδίου, μειώνεται (Guenther et al., 2007; Kocadağlı & Gökmen, 2022). Κατά την εκχύλιση με ζεστό νερό, το ακρυλαμίδιο μεταφέρεται σχεδόν ποσοτικά στο ρόφημα, διότι όπως προαναφέρθηκε διαθέτει υψηλή πολικότητα (Guenther et al., 2007; Giulia et al., 2022).

Από τα παραπάνω, απορρέει ότι οι ηπιότερα καβουρδισμένοι καφέδες (light), περιέχουν μεγαλύτερη ποσότητα ακρυλαμιδίου από τους πιο έντονα επεξεργασμένους (Guenther et al., 2007). Γενικώς, η περιεκτικότητα του ακρυλαμιδίου στο τελικό προϊόν εξαρτάται από παράγοντες όπως η ποικιλία και η προέλευση του καφέ, η συγκέντρωση της ασπαραγίνης

και πρόδρομων ουσιών του ακρυλαμιδίου στους πράσινους κόκκους, η ποιότητα των κόκκων, οι συνθήκες καβουρδίσματος, αποθήκευσης και ο τρόπος προετοιμασίας του ροφήματος (Schouten et al., 2020; Giulia et al., 2022).

Μάλιστα, λόγω της τοξικής δράσης του ακρυλαμιδίου, έχουν οριστεί συγκεκριμένα όρια συγκέντρωσης και γίνονται προσπάθειες να βρεθούν τρόποι περιορισμού του σχηματισμού του, με σκοπό την ασφάλεια των τροφίμων (Schouten et al., 2020).

Μία πρώτη σκέψη, για την μείωση της παραγωγής της ουσίας, θα ήταν το εντονότερο καβούρδισμα ή η χρονικά μεγαλύτερη αποθήκευση του προϊόντος, όμως με αυτό τον τρόπο, σχηματίζονται άλλες ανεπιθύμητες ενώσεις, που μπορούν να προκαλέσουν μεταβολές στις οργανοληπτικές ιδιότητες του προϊόντος (Guenther et al., 2007; Kocadağlı & Gökmen, 2022).

Μερικές άλλες μέθοδοι, που βρίσκονται υπό έρευνα είναι οι εξής:

- Χρήση ενζύμων στους πράσινους κόκκους καφέ
- Βελτιστοποίηση καβουρδίσματος
- Απομάκρυνση ακρυλαμιδίου από καβουρδισμένους κόκκους ή ρόφημα καφέ (χρήση υπερκρίσιμου διοξειδίου του άνθρακα, βακτηριακών ενζύμων, ακινητοποιημένων ενζύμων κτλ) (Schouten et al., 2020; Giulia et al., 2022).

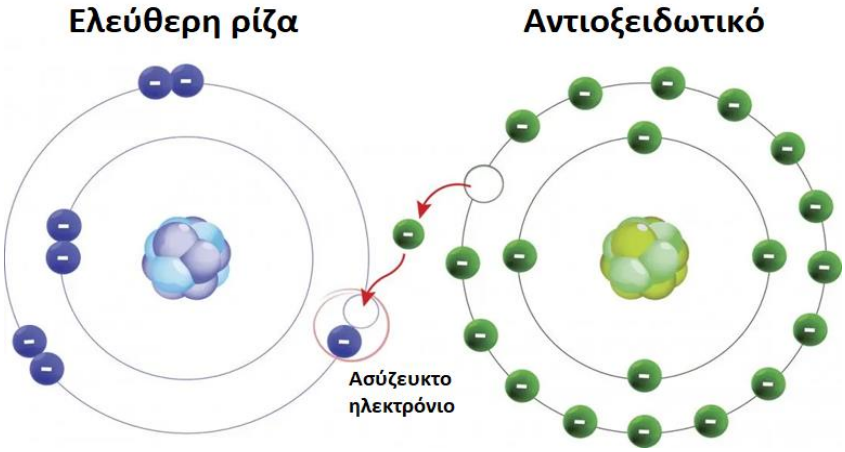
Σε αυτό το σημείο, είναι σημαντικό να τονιστεί, ότι παρά την περιεκτικότητα του καφέ σε ακρυλαμίδιο, η κατανάλωσή του με μέτρο, ωφελεί ιδιαίτερα την υγεία (Guenther et al., 2007).

2.5. Αντιοξειδωτική δράση καφέ

Ως ελεύθερες ρίζες ορίζονται ασταθείς δομές, που διαθέτουν ένα ή περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στιβάδα γεγονός που τους προσδίδει υψηλή δραστικότητα έναντι άλλων ουσιών. Ως εκ τούτου, οι ελεύθερες ρίζες μπορούν να προκαλέσουν την έναρξη πολλών ανεπιθύμητων αντιδράσεων και κυρίως οξειδώσεων, οδηγώντας στην υποβάθμιση βιοδραστικών συστατικών όπως λιπιδίων, πρωτεϊνών και μορίων DNA, και προκαλώντας βλάβη στον ανθρώπινο οργανισμό.

Αντιοξειδωτική ονομάζεται μια ουσία που προστατεύει τα κύτταρα από τις βλάβες που προκαλούν οι ελεύθερες ρίζες, δεσμεύοντάς τες (Phaniendra et al., 2015).

Η αντιοξειδωτική δράση του καφέ, οφείλεται τόσο στις φυσικά απαντώμενες φαινολικές ενώσεις, όσο και σε ενώσεις, οι οποίες σχηματίζονται κατά την επεξεργασία του (αντίδραση Maillard). Απόδειξη αυτού είναι το γεγονός ότι κατά το καβούρδισμα, παρατηρείται διατήρηση στα ίδια επίπεδα ή ακόμα και αύξηση των αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων, παρόλο που λαμβάνουν χώρα μειώσεις των φυσικών αντιοξειδωτικών (π.χ. χλωρογενικό οξύ) (Yashin et al., 2013; del Castillo et al., 2002).



Εικόνα 6 : Σχέση ελεύθερης ρίζας και αντιοξειδωτικού

Οι ταννίνες, οι τοκοφερόλες, οι τοκοτριενόλες, η καφεΐνη, τα καροτενοειδή, το υδροξυκινναμικό οξύ, το χλωρογενικό οξύ και τα προϊόντα της αντίδρασης Maillard είναι ενώσεις του καφέ με αντιοξειδωτικές ιδιότητες (Odžaković et al., 2016).

Πολλές έρευνες έχουν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι οι ήπια καβουρδισμένοι καφέδες (κυρίως μετρίου βαθμού), διαθέτουν υψηλότερη αντιοξειδωτική δράση, σε σχέση με τους εντονότερα καβουρδισμένους, που μπορεί να είναι πιο γευστικοί (Duarte et al., 2005; Odžaković et al., 2016; del Castillo et al., 2002; Bobková et al., 2020). Ωστόσο, ο ακατέργαστος καφές διαθέτει χαμηλότερη αντιοξειδωτική δράση, από τον ήπια επεξεργασμένο (Nakilcioğlu-Taş, 2018). Έτσι, οι καφέδες που έχουν δεχθεί ήπιο καβούρδισμα (light, medium), χαρακτηρίζονται από υψηλότερη διατροφική αξία (Herawati et al., 2019; Bobková et al., 2020).

Συνοπτικά, η σχέση μεταξύ του βαθμού καβουρδίσματος και της αντιοξειδωτικής δράσης μεταβάλλεται, λόγω των συνθηκών επεξεργασίας, του είδους του καφέ, ακόμα, και του τρόπου εκχύλισης (Duarte et al., 2005; Bobková et al., 2020).

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι προσδιορισμού αντιοξειδωτικής ικανότητας. Στην παρούσα εργασία, για την μέτρηση της αντιοξειδωτικής δράσης του ελληνικού καφέ, ο προσδιορισμός έγινε με την χρήση τριών (από τις πιο διαδεδομένες) μεθόδων:

A. **Μικρο-μέθοδος προσδιορισμού ολικών φαινολικών ενώσεων (Folin-Ciocalteu)**
B. **Εκτίμηση της ικανότητας δέσμευσης/ανάσχεσης της σταθερής ελεύθερης ρίζας ABTS$^{\bullet+}$ [2,2'-αζινο-δις(3-αιθυλοβεζοθειαζολινο-6-σουλφονικό οξύ)]**
C. **Μέθοδος μέτρησης αντιοξειδωτικής δράσης (FRAP)**

2.6. Καφές και υγεία

Η σχέση καφές-υγεία έχει μελετηθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια και έχει αποδειχθεί ότι η κατανάλωση καφέ, επηρεάζει θετικά και αρνητικά την ανθρώπινη υγεία (Bae et al., 2014; Ahsan & Bashir, 2019).

Μερικές από τις παρενέργειες της καφεΐνης, σχετίζονται με καρδιαγγειακά νοσήματα, όπως αύξηση της αρτηριακής πίεσης, ταχυκαρδία και αρρυθμία (Bae et al., 2014; Ahsan & Bashir, 2019). Ακόμη, υποστηρίζεται ότι η κατανάλωση καφέ μπορεί να συμβάλλει στην έλλειψη ορισμένων μετάλλων και στην εμφάνιση οστεοπόρωσης, καθώς μειώνεται κατά ένα βαθμό η απορρόφηση του ασβεστίου στο γαστρεντερικό σωλήνα (Bae et al., 2014;Ahsan & Bashir, 2019)

Όμως από την άλλη πλευρά, αποτελέσματα επιδημιολογικών ερευνών αποδεικνύουν ότι η κατανάλωση καφέ με μέτρο μπορεί να συνεισφέρει στην πρόληψη αρκετών χρόνιων ασθενειών όπως ο σακχαρώδης διαβήτης τύπου 2, η νόσος του Πάρκινσον, του Αλτσχάιμερ, η ηπατικής νόσος και οι καρδιαγγειακές παθήσεις (Bae et al., 2014; Ahsan & Bashir, 2019). Παράλληλα, προσφέρει θρεπτικά συστατικά, όπως μαγνήσιο, κάλιο, νιασίνη και τοκοφερόλη. Επίσης, προσδίδει αντοχή σε μεγάλης χρονικής διάρκειας δραστηριότητες.

Η επίδραση που έχει ο καφές, εξαρτάται από την ευαισθησία του κάθε ατόμου, η οποία βασίζεται σε γενετικούς παράγοντες. Βέβαια, τα αρνητικά αποτελέσματα, τείνουν πιο συχνά να εμφανίζοντα σε κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων καφέ (Bae et al., 2014).

2.6.1. Διαβήτης τύπου 2

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι διαβήτη: Ο τύπος 1, στον οποίο το πάγκρεας δεν παράγει αρκετή ινσουλίνη και ο τύπος 2, κατά τον οποίο παρουσιάζεται αντίσταση και μείωση ευαισθησίας των κυττάρων στην ινσουλίνη κι άλλες διαταραχές, όπως υπεργλυκαιμία (υψηλά επίπεδα γλυκόζης στο αίμα), δυσλιπιδαιμία (Akash et al., 2014; Natella & Scaccini 2012).

Στην σύγχρονη εποχή, ο διαβήτης τύπου 2, είναι μία από τις πιο απειλητικές ασθένειες για την ανθρώπινη ζωή σε παγκόσμιο επίπεδο (Akash et al., 2014)

Έρευνες έχουν δείξει ότι, η μεγάλη κατανάλωση καφέ μειώνει τον κίνδυνο για διαβήτη τύπου 2 και μάλιστα υποστηρίζεται ότι κάθε κούπα καφέ (για κατανάλωση: 4 κούπες/μέρα) συσχετίστηκε με 6% μειωμένο κίνδυνο. Ωστόσο, δεν έχει διαλευκανθεί ακόμα ο μηχανισμός δράσης του και θεωρείται ότι διαφορετικές ενώσεις του καφέ συμμετέχουν σε αυτό το αποτέλεσμα. Επίσης, υποστηρίζεται ότι και ο καφές χωρίς καφεΐνη οδηγεί σε μειωμένο κίνδυνο εμφάνισης της νόσου (Akash et al., 2014, Baspinar et al., 2017).

2.6.2. Νόσος του Παρκινσον

Μελέτες έχουν δείξει ότι υπάρχει αντίστροφη σχέση μεταξύ της πρόσληψης καφεΐνης και του κινδύνου της νόσου του Πάρκινσον (Bae et al., 2014; Ahsan & Bashir, 2019). Αυτή την φορά, τον βασικότερο ρόλο παίζει η καφεΐνη, καθώς από ότι έχει φανεί κατανάλωση του καφέ χωρίς καφεΐνη δεν σχετίζεται με την συγκεκριμένη ασθένεια (Bae et al., 2014). Έτσι, πρόληψη της ασθένειας, μπορεί να υπάρξει όχι μόνο με την κατανάλωση καφέ, αλλά και διαφορετικών πηγών καφεΐνης (Ahsan & Bashir, 2019).

Πιο συγκεκριμένα, βάσει έρευνας, όσοι καταναλώνουν τουλάχιστον ένα φλιτζάνι καφέ την μέρα, έχουν μικρότερο κίνδυνο εμφάνισης της νόσου, σε σύγκριση με αυτούς που δεν καταναλώνουν (Ahsan & Bashir, 2019).

2.6.3. Νόσος του Αλτσχάιμερ

Η νόσος Αλτσχάιμερ είναι μια προοδευτική και μη αναστρέψιμη διαταραχή, που προκαλεί απώλεια της μνήμης, των πνευματικών ικανοτήτων και αλλοίωση της προσωπικότητας του ασθενούς (Kolahdouzan,& Hamadeh, 2017).

Έχει βρεθεί ότι οι άνθρωποι που καταναλώνουν τακτικά καφέ (3-5 φλιτζάνια, μέτρια κατανάλωση), εμφανίζουν μικρότερο κίνδυνο, έως και 65%, να νοσήσουν από Αλτσχάιμερ ή άνοια, ενώ αντίθετα, όσοι προσβλήθηκαν είχαν καταναλώσει λιγότερη καφεΐνη στα 20 χρόνια που προηγήθηκαν (Bae et al., 2014; Kolahdouzan,& Hamadeh, 2017, Wierzejska, 2017)

Ακόμη, ένα πολύ σημαντικό εύρημα είναι ότι η καφεΐνη ίσως να μπορεί να αντιστρέφει τις βλάβες του εγκεφάλου που προέρχονται από τη νόσο και να αποκαθιστά σε ένα βαθμό ακόμα και τη μνήμη. Ο πιθανός μηχανισμός δράσης της καφεΐνης βασίζεται, στη μείωση παραγωγής και καθαρισμού της β-αμυλοειδούς ουσίας, η οποία συσσωρεύεται στον εγκέφαλο των ασθενών. Ωστόσο, είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθούν και άλλες μελέτες για να αποδειχτεί η σχέση καφεΐνης και νόσου Αλτσχάιμερ (Kolahdouzan,& Hamadeh, 2017)

Στην μείωση της πιθανότητας εμφάνισης της νόσου συμμετέχουν και τα χλωρογενικά οξέα του καφέ (Farah, et al., 2006; Wierzejska, 2017).

2.6.4. Ηπατική νόσος

Έχει προκύψει από έρευνες ότι η κατανάλωση καφέ συμβάλλει στην πρόληψη του καρκίνου του ήπατος κατά 38% και της ηπατικής κίρρωσης. Επιπλέον, από πειράματα έχει φανεί ότι με την κατανάλωση καφέ, παρατηρείται μείωση του λίπους, που οφείλεται στην μη αλκοολούχο λιπώδη ηπατική νόσο, και θετικά αποτελέσματα στην εξέλιξη της ηπατίτιδας C (Wadhawan & Anand 2016). Ακόμη, φαίνεται ότι μειώνεται ο κίνδυνος σχηματισμού λίθων στην χολυδόχο κύστη (Monje et al., 2018).

Ο μηχανισμός της ηπατοπροστασία που διαθέτει ο καφές είναι άγνωστος και πιθανώς οφείλεται σε συνδυασμό ενώσεων που βρίσκονται στον καφέ (Wadhawan & Anand, 2016).

3. Σκοπός της εργασίας

Η ανωτέρω βιβλιογραφική ανασκόπηση παραθέτει πλήθος ερευνών που σχετίζονται τόσο με τη σημασία του καβουρδίσματος στην ποιότητα και διατροφική αξία του καφέ όσο και στην μελέτη διαφόρων τύπων καφέ αναλόγως με την προέλευση ή μέθοδο επεξεργασίας ή χρήσης. Επίσης η ανασκόπηση αυτή καταδεικνύει την μη ύπαρξη ενδελεχούς μελέτης του ελληνικού καφέ και ως προς την επεξεργασία του, τα εμπορικά του είδη και τη διατροφική του αξία. Ως εκ τούτου, σκοπός της παρούσης μελέτης ήταν η συγκριτική μελέτη ποικιλιών καφέ ως προς την αντιοξειδωτική τους δράση και η εκτίμηση της ποιότητάς τους με χρήση φασματοσκοπίας μέσου υπερύθρου και μέτρηση χρώματος.

Προς υλοποίηση του σκοπού αυτού πραγματοποιήθηκε ενδελεχής καταγραφή των ειδών ελληνικού καφέ της Ελληνικής αγοράς και συλλογή αντιπροσωπευτικών δειγμάτων αυτών. Ακολούθησε προετοιμασία ροφημάτων των δειγμάτων και ανάλυση αυτών με χρήση φασματοφωτομετρικών, φασματοσκοπικών και χρωματομετρικών μεθόδων. Συγκεκριμένα, η μέτρηση του χρώματος, πραγματοποιήθηκε με χρωματόμετρο. Επιπροσθέτως, έγινε μέτρηση του προφίλ των ενώσεων που περιέχονται, με την υπέρυθρη φασματοσκοπία και με την μέτρηση αντιοξειδωτικής και αντιριζικής δράσης.

Τα αποτελέσματα, επεξεργάστηκαν στατιστικά, προκειμένου να διαπιστωθεί αν προκύπτουν συγκριτικές διαφορές των καφέδων με βάση το καβούρδισμα, ή άλλες παραμέτρους που διαθέτουν.

4. Υλικά και μέθοδοι

4.1. Δειγματοληψία – Χαρακτηρισμός δειγμάτων

Ακολουθεί πίνακας με τη διαδικασία κωδικοποίησης των δειγμάτων:

Πίνακας 4.1 : Κωδικοποίηση, εταιρία, όνομα βάσει της εταιρίας, ποικιλία και προέλευση των δειγμάτων καφέ

100 – Παραδοσιακοί - Ξανθοί				
Α/Α	Εταιρία	Brand Name	Ποικιλία	Προέλευση
101	Δάνδαλη	Παραδοσιακός	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Κολομβία, Αιθιοπία & Ινδία
102	Brazita	Παραδοσιακός	Arabica-Robusta	Κόστα Ρίκα, Γουατεμάλα, Κολομβία
103	Παγκράτιον	Παραδοσιακός		
104	Παγκράτιον	Ξανθός		
105	Παγκράτιον	Έξτρα Ξανθός		
106	Μισεγιάννη	Ξανθός	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Αιθιοπία
107	Kaldi	Ξανθός		
108	Ουζούνογλου	Παραδοσιακός		
109	Λουμίδης	Ξανθός	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Ινδία
110	Nektar	Παραδοσιακός	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Ινδία
111	Mokka	Κλασικός	Arabica	Βραζιλία, Αιθιοπία
112	Mokka	Ξανθός		
113	Ριζόπουλος	Παραδοσιακός	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Ινδία
114	Ριζόπουλος	Ελαφρύς	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Ινδία
115	Η Γωνία Του Καφέ	Κλασικός	Arabica	Βραζιλία, Κένυα, Κολομβία
116	Η Γωνία Του Καφέ	Ξανθός	Arabica	Βραζιλία, Αιθιοπία
117	Η Γωνία Του Καφέ	Ξανθός	Arabica	Harar (Αιθιοπία)
118	Η Γωνία Του Καφέ	Ξανθός	Arabica	Κένυα
119	Η Γωνία Του Καφέ	Ξανθός	Arabica	Κολομβία
120	Mokka	Ξανθός	Arabica	Βραζιλία, Αιθιοπία
121	Λουμίδης	Ξανθός	Arabica	Γουατεμάλα
122	Λουμίδης	Ξανθός	Arabica	Κολομβία
123	Λουμίδης	Ξανθός	Arabica	Σάντος (Βραζιλία)
124	Λουμίδης	Ξανθός	Arabica-Robusta	Ν. Αμερική, Αφρική, Ινδία
125	Λουμίδης	Ξανθός	Arabica-Robusta	Ν. Αμερική, Ινδία

200 - Σκούροι				
Α/Α	Εταιρία	Brand Name	Ποικιλία	Προέλευση
201	Παγκράτιον	Σκούρος		
202	Μισεγιάννη	Σκούρος	Arabica	Βραζιλία, Κολομβία
203	Kaldi	Σκούρος		
204	Λουμίδης	Σκούρος	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Ινδία
205	Mokka	Σκούρος		
206	Ριζόπουλος	Σκούρος	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Ινδία
207	Η Γωνία Του Καφέ	Σκούρος	Arabica	Βραζιλία, Ινδία
208	Brazita	Σκούρος	Arabica-Robusta	Κόστα Ρίκα, Γουατεμάλα, Κολομβία
209	Η Γωνία Του Καφέ	Σκούρος	Arabica	Γουατεμάλα
210	Η Γωνία Του Καφέ	Σκούρος	Arabica	Περού
211	Η Γωνία Του Καφέ	Σκούρος	Arabica	Λιμού (Αιθιοπια)
300 - Μαύροι				
Α/Α	Εταιρία	Brand Name	Ποικιλία	Προέλευση
301	Παγκράτιον	Μαύρος		
302	Μισεγιάννη	Μαύρος	Arabica	Βραζιλία, Κολομβία
303	Kaldi	Μαύρος		
304	Λουμίδης	Αραβικός	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Ινδία
305	Ριζόπουλος	Μαύρος	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Ινδία
306	Brazita	Αραβικός	Arabica-Robusta	Κόστα Ρίκα, Γουατεμάλα, Κολομβία
400 - Ντεκαφεϊνέ				
Α/Α	Εταιρία	Brand Name	Ποικιλία	Προέλευση
401	Nektar	Decaffeinated	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Κολομβία, Ινδία
402	Kaldi	Decaffeinated		
403	Λουμίδης	Decaffeinated	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Ινδία
404	Mokka	Decaffeinated	Arabica	Βραζιλία και Κεντρική Αμερική
405	Ριζόπουλος	Decaffeinated	Arabica	Κολομβία
406	Η Γωνία Του Καφέ	Decaffeinated	Arabica	Κολομβία

500 – Με αρώματα				
Α/Α	Εταιρία	Brand Name	Ποικιλία	Προέλευση
501	Nektar	Μαστίχα		
502	Kaldi	Μαστίχα		
503	Λουμίδης	Μαστίχα	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Ινδία
504	Kaldi	Κάρδαμο		
505	Λουμίδης	Κάρδαμο	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Ινδία
506	Λουμίδης	Μπακλαβάς	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Ινδία
507	Λουμίδης	Φουντούκι	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Ινδία
508	Λουμίδης	Τσουρέκι	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Ινδία
509	Kaldi	Μπαχαρικά		
600 - Βιολογικός				
Α/Α	Εταιρία	Brand Name	Ποικιλία	Προέλευση
601	Nektar	Bio	Arabica-Robusta	Βραζιλία, Περού, Ινδία

4.2. Προετοιμασία των εκχυλισμάτων καφέ

Υλικά – Όργανα:

- Ηλεκτρική συσκευή προετοιμασίας καφέ v Ζυγός
- Ογκομετρικός κύλινδρος
- Γυάλινη ράβδος
- Μικροπιπέτα
- Ποτηράκια μιας χρήσης
- Eppendorfs

Εκτέλεση:

Αρχικά, έγινε ζύγιση περίπου 3 g από όλα τα δείγματα καφέ εις διπλούν (Α, Β), με την χρήση αναλυτικού ζυγού τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Στην συνέχεια, με την βοήθεια ογκομετρικού κυλίνδρου, μετρήθηκαν 50 mL πόσιμου νερού. Στη συνέχεια, η ποσότητα του νερού και του καφέ μεταφέρθηκαν ποσοτικά σε ηλεκτρική συσκευή προετοιμασίας καφέ, έγινε ανάδευση και πραγματοποιήθηκε ο βρασμός εντός 35 sec. Τα προκύπτοντα εκχυλίσματα συλλέχθηκαν σε ποτηράκια μίας χρήσεως, έως ότου να μειωθεί η θερμοκρασία τους και να καταστεί το διάλυμα κορεσμένο με καταβύθιση της πλεονάζουσας ποσότητας. Στη συνέχεια, 500 μL κάθε δείγματος καφέ μεταφέρθηκαν σε

eppendorfs με την χρήση μικροπιπέτας, αραιώθηκαν με νερό στον τετραπλάσιο όγκο (2000 μL) και διατηρήθηκαν στο ψυγείο για περαιτέρω αναλύσεις.

Εικόνες 7, 8: Φωτογραφικό υλικό προετοιμασίας δειγμάτων (Προετοιμασία εκχυλισμάτων καφέ και κωδικοποίηση εκχυλισμάτων καφέ)

4.3. Μέτρηση χρώματος

Οργανολογία και μεθοδολογία

Οι παράμετροι του χρώματος μετρήθηκαν με χρωματόμετρο τριπλής διέγερσης (CR-400 Konica Minolta Inc.,Tokyo, Japan). Το χρωματόμετρο αποτελείται από μία ελαφριά λαβή στο άκρο της οποίας βρίσκεται η κεφαλή μέτρησης διαμέτρου 8 mm και από έναν επεξεργαστή δεδομένων με μνήμη 300 μετρήσεων. Χρησιμοποιεί φωτισμό διάχυσης και έχει οπτική γωνία 0° για ακριβείς μετρήσεις μεγάλης ποικιλίας αντικειμένου. Πριν από κάθε χρήση το χρωματόμετρο βαθμονομείται με χρήση της πρότυπης λευκής κεραμικής πλάκας με (L* = 97,83, a* = −0.45 και b* = 1,88).

Οι μετρήσεις ελήφθησαν στα διαφορετικά δείγματα αλεσμένου καφέ. Για τη διαδικασία, τοποθετήθηκε επαρκής ποσότητα αλεσμένου καφέ σε τρυβλία και έπειτα λήφθηκαν οι μετρήσεις από 3 διαφορετικά σημεία σε κάθε δείγμα.

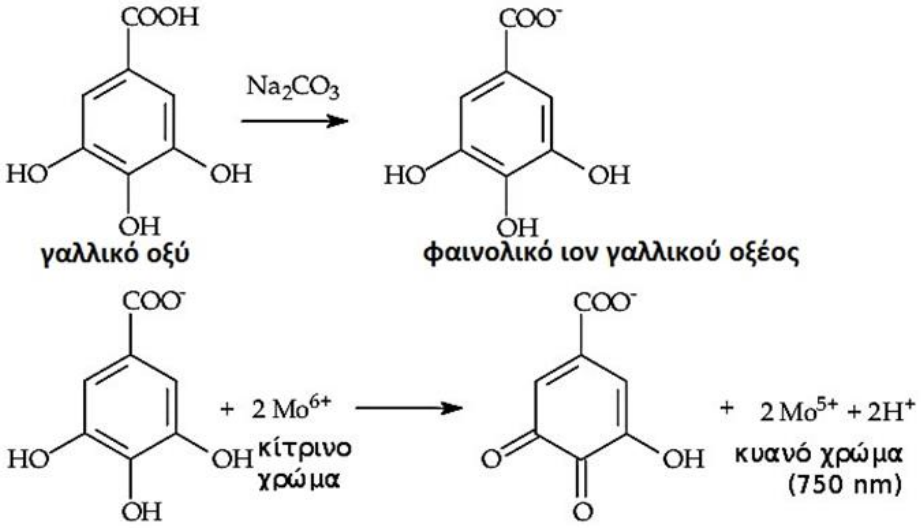
Για τον προσδιορισμό των χρωματικών παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε το ευρέως χρησιμοποιούμενο στον ποιοτικό έλεγχο των τροφίμων χρωματικό μοντέλο CIELab όπου L*: φωτεινότητα (0 μαύρο έως 100 λευκό), α*: πράσινη-κόκκινη απόχρωση, b*: μπλε-κίτρινη απόχρωση, h: χροιά σε μοίρες.

4.4. Μέτρηση αντιοξειδωτικής δράσης καφέ

4.4.1. Μικρο-μέθοδος προσδιορισμού ολικών φαινολικών ενώσεων (Folin-Ciocalteu)

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο των δειγμάτων υπολογίστηκε με τη χρήση του αντιδραστηρίου Folin–Ciocalteu σύμφωνα με τη μελέτη των Andreou et al. (2018).

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν με την χρήση ψηφιακού φασματοφωτομέτρου ορατού απλής δέσμης.



Σχήμα 4-1 : Η αντίδραση μεταξύ γαλλικού οξέος και ενώσεων μολυβδαινίου με το αντιδραστήριο Folin-Ciocalteau μέσω μηχανισμού μεταφοράς ενός e-

Αντιδραστήρια

- Αντιδραστήριο Folin-Ciocalteau's Phenol reagent
- Κορεσμένο διάλυμα ανθρακικού νατρίου
- Πρότυπη ουσία Γαλλικό οξύ (gallicacid)
- Μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας

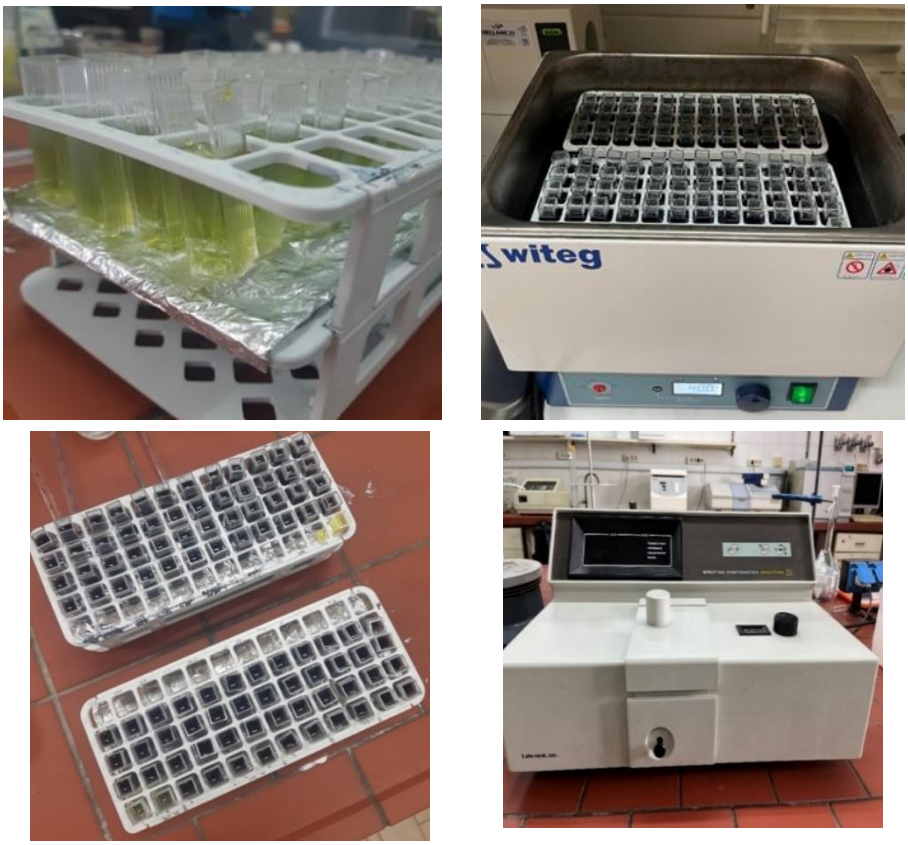
Όργανα

- Φασματοφωτόμετρο ορατού απλής δέσμης ψηφιακό (Spectro 23, Digital Spectrophotometer, Labomed, Inc., USA).
- υδατόλουτρο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας

Πειραματική πορεία

Η μέθοδος που ακολουθήθηκε στην παρούσα μελέτη, αποτελεί μια τροποποίηση της μεθόδου F-C, σύμφωνα με τη μελέτη των Andreou et al. (2018). Για την πρότυπη καμπύλη αναφοράς παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων από 25 μέχρι 500 mg

GA/L. Η πειραματική πορεία για τα δείγματα (διαλύματα καφέ) και τα πρότυπα περιγράφεται ακολούθως. Σε πλαστικές κυψελίδες των 4.0 mL, τοποθετούνται 20,0 μL διαλύματος, 2,50 mL απεσταγμένου νερού και 0,20 mL αντιδραστηρίου F–C (βιομηχανικά παρασκευασμένο) και 0,50 mL κορεσμένου διαλύματος Na_2CO3. Αφού αναπτυχθεί το επιθυμητό μπλε χρώμα μετράται η απορρόφηση στα 750 nm (A750nm). Από την πρότυπη καμπύλη του γαλλικού οξέος, υπολογίσθηκε σε ισοδύναμα του γαλλικού οξέος (Gallic Acid Equivalents, GAE) η ποσότητα σε ολικές φαινολικές ουσίες για κάθε δείγμα.



Εικόνες 9, 10, 11, 12: Κυψελίδες και υδατόλουτρο για τη θέρμανση αυτών

4.4.2. Εκτίμηση της ικανότητας δέσμευσης/ανάσχεσης της σταθερής ελεύθερης ρίζας ABTS●+ [2,2'-αζινο-δις(3-αιθυλοβεζοθειαζολινο-6-σουλφονικό οξύ)] - Μέθοδος ABTS

Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται η ρίζα ABTS●+ [2,2'-αζινο-δις(3-αιθυλοβεζοθειαζολινο-6-σουλφονικό οξύ] και εφαρμόζεται εξίσου σε λιπόφιλα και υδρόφιλα αντιοξειδωτικά (Lantzouraki et al., 2014).

Αντιδραστήρια

- Αντιδραστήριο ABTS●+ [2,2'-αζινο-δις(3-αιθυλοβεζοθειαζολινο-6-σουλφονικό οξύ)]
- Na2S2O8 σε συγκέντρωση 2,45 mM
- Απεσταγμένο νερό
- Πρότυπη ουσία Trolox
- Αιθανόλη αναλυτικής καθαρότητας

Όργανα

- Φασματοφωτόμετρο ορατού απλής δέσμης ψηφιακό (Spectro 23, Digital Spectrophotometer, Labomed, Inc., USA).

Πειραματική πορεία

Παρασκευάζεται, υδατικό διάλυμα που περιέχει εν διαλύσει την ουσία ABTS συγκέντρωσης 7,00 mM και υπερθειικό νάτριο (Na2S2O8) σε συγκέντρωση 2,45 mM. Το μείγμα αφήνεται 16 h στο σκοτάδι και θερμοκρασία δωματίου. Συγκεκριμένα διαλύουμε σε απεσταγμένο νερό 14,58 mg Na2S2O8 (Mr = 238,11) και 96 mg ABTS (Mr = 548,68) και αραιώνουμε στα 25,00 mL. Η οξείδωση της ABTS από τα υπερθειικά ιόντα ξεκινά κατευθείαν, αλλά η στοιχειομετρία της αντίδρασης είναι 1,0:0,5, οπότε η οξείδωση θα είναι ατελής. Η ρίζα υπό τη μορφή του μονού κατιόντος είναι σταθερή για πάνω από 2 ημέρες αποθηκευμένη σε σκοτάδι και θερμοκρασία δωματίου.

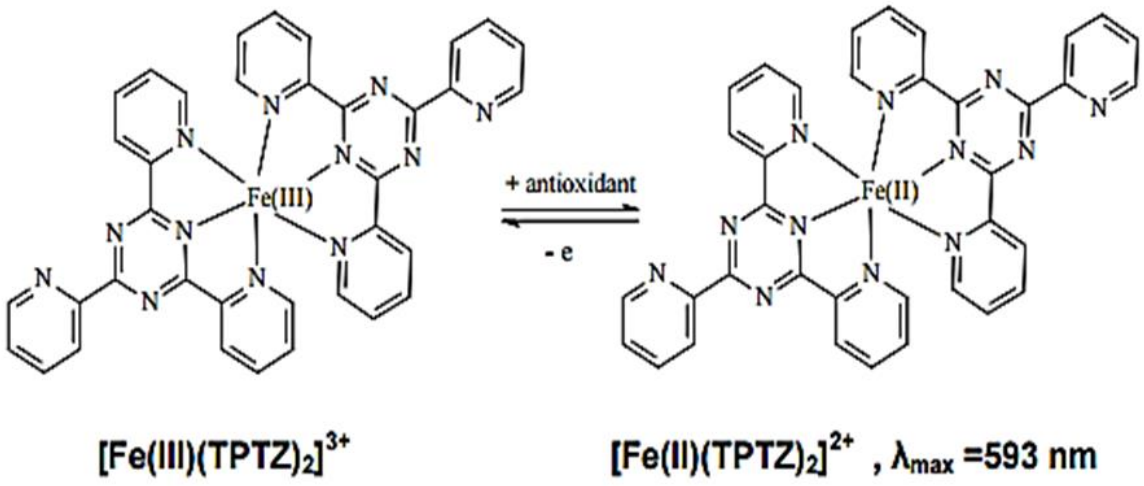
Στην αρχή κάθε σειράς πειραμάτων, το διάλυμα της ρίζας αραιώνεται κατάλληλα με αιθανόλη ώστε να δίνει τιμή απορρόφησης A734nm = 0,90±0,02. Σε πλαστικές κυψελίδες των 4.0 mL, τοποθετούνται 10,0 μL διαλύματος καφέ και 3,00 mL του αραιωμένου με αιθανόλη διαλύματος ABTS●+ και το προκύπτον διάλυμα αναδεύεται για 1 min. Η απορρόφηση μετράται σε φασματοφωτόμετρο στα 734 nm για κάθε δείγμα ή πρότυπο μετά την πάροδο 5 min. Ως πρότυπη ουσία χρησιμοποιείται η Trolox, της οποίας παρασκευάζεται το stock αιθανολικό διάλυμα 0,006 M, και από αυτό πρότυπα διαλύματα εργασίας συγκεντρώσεων από 0,20 έως 1,50 mM. Τα διαλύματα της πρότυπης ουσίας πρέπει να είναι πρόσφατα παρασκευασμένα. Η διόρθωση στο σφάλμα της τιμής της απορρόφησης εξαιτίας του διαλύτη και των αντιδραστηρίων γίνεται με τη μέτρηση τυφλού διαλύματος που παρασκευάζεται παράλληλα με προσθήκη σε κυψελίδα 3,00 mL

του αραιωμένου με αιθανόλη διαλύματος ABTS●+. Το φασματοφωτόμετρο μηδενίζεται με αιθανόλη.

Η δοκιμή της ABTS●+ παρέχει μια εκτίμηση για τη δραστικότητα των δειγμάτων απέναντι στη συγκεκριμένη ρίζα, η οποία εκφράζεται ως συγκέντρωση αυτών σε ισοδύναμα της πρότυπης ουσίας Trolox (Trolox Equivalents, TE) μέσω της καμπύλης συσχέτισης.

4.4.3. Μέθοδος μέτρησης αντιοξειδωτικής δράσης (FRAP)

Η μέθοδος FRAP που ακολουθήθηκε στην παρούσα μελέτη, είναι μια τροποποίηση της παραπάνω μεθόδου, με το δυνατόν ελάχιστη χρήση αντιδραστηρίων και διαλυτών, που εφαρμόζεται ως ανάλυση ρουτίνας σε δείγματα τροφίμων και ποτών (Lantzouraki et al., 2016).



Σχήμα 4-2 : Αναγωγή σιδήρου

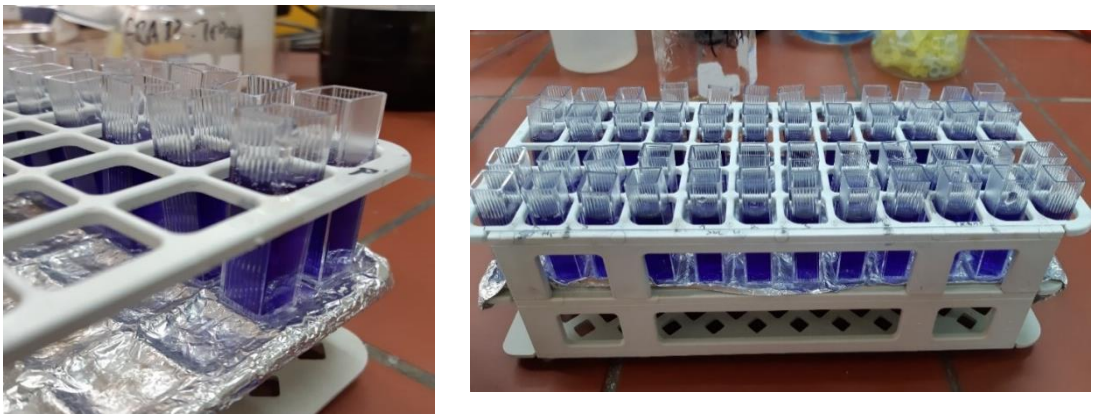
Πειραματική πορεία

Στη μέθοδο αυτή, το άλας του τρισθενούς σιδήρου Fe(III)(TPTZ)2Cl3 (TPTZ= 2,4,6-τριπυτιδιλο-s-τριαζίνη) χρησιμοποιείται ως οξειδωτικό. Η μέθοδος λαμβάνει χώρα σε όξινες συνθήκες (pH = 3,6) και περιλαμβάνει την ακόλουθη διαδικασία:

- Παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος CH3COOH-CH3COO- me pH 3,6 με προσθήκη 0,536 g NaOH σε 200,00 mL διαλύματος οξικού οξέος 1,0 mol/L.
- Παρασκευή διαλύματος HCL συγκέντρωσης 40 mM (αραίωση 3,53 mL π. HCl 35% w/w με d= 1,18 g/mL στα 1000 mL).
- Διάλυμα TPTZ συγκέντρωσης 10 mM το οποίο παρασκευάζεται με διάλυση και αραίωση 0,1562 g αντιδραστηρίου TPTZ στα 50,00 mL με χρήση διαλύματος HCL 40 mM.

- Παρασκευή διαλύματος FeCl3*6H2O συγκέντρωσης 20 mM, το οποίο παρασκευάζεται με διάλυση και αραίωση 0,27 g αντιδραστηρίου FeCl3*6H2O στα 25,00 mL με απεσταγμένο νερό. Το διάλυμα διατηρείται στο ψυγείο καλυμμένο με αλουμινόχαρτο.
- Προετοιμασία των πρότυπων διαλυμάτων Fe2+ συγκέντρωσης 20-400 μM για τη δημιουργία πρότυπης καμπύλης.
- Παρασκευή του αντιδραστηρίου FRAP με ανάμιξη του ρυθμιστικού διαλύματος, του διαλύματος TPTZ συγκέντρωσης 10 mM και του διαλύματος FeCl3*6H2O συγκέντρωσης 20 mM, σε αναλογία όγκων 10:1:1 (by vol.). Το αντιδραστήριο FRAP διατηρείται στο σκοτάδι Το αντιδραστήριο FRAP πριν τη χρήση τοποθετείται σε υδατόλουτρο στους 400C για 20 min (αποκτά ένα ασθενές γκρι-μωβ χρώμα).

Σε πλαστικές κυψελίδες των 4.0 mL, τοποθετούνται 20,0 μL διαλύματος καφέ, 1,50 mL H2O, 500 μL Ρ.Δ. και 900 μL αντιδραστηρίου FRAP και τα προκύπτοντα διαλύματα αναδεύονται και στη συνέχεια τοποθετούνται σε υδατόλουτρο στους 400C για 90 min. Αφού αναπτυχθεί το επιθυμητό χρώμα και το περιεχόμενο των κυψελίδων αποκτήσει τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, τότε μετράται σε φασματοφωτόμετρο η απορρόφηση στα 595 nm για κάθε δείγμα ή πρότυπο. Η διόρθωση στο σφάλμα της τιμής της απορρόφησης εξαιτίας του διαλύτη και των αντιδραστηρίων γίνεται με τη μέτρηση τυφλού διαλύματος που παρασκευάζεται παράλληλα με προσθήκη σε 1,50 mL H2O, 500 μL Ρ.Δ. και 900 μL αντιδραστηρίου FRAP. Το φασματοφωτόμετρο μηδενίζεται με απεσταγμένο νερό.



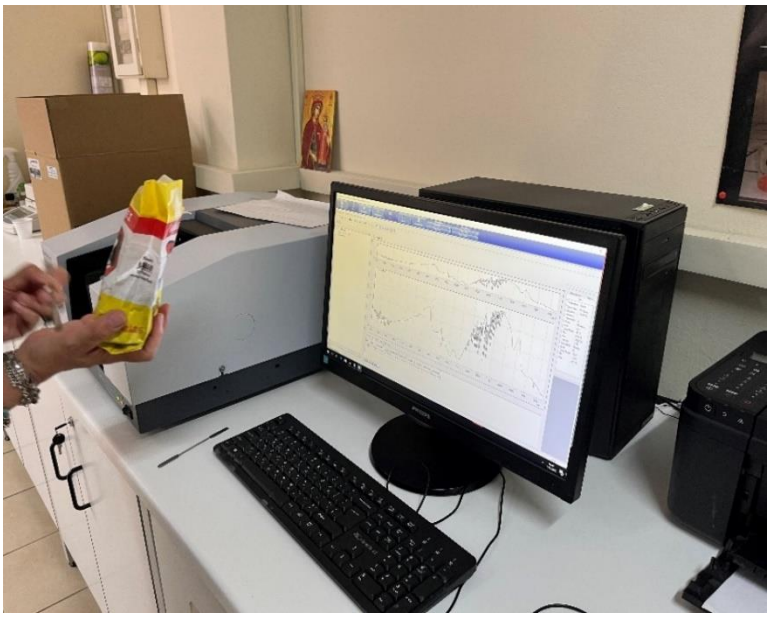
Εικόνες 13, 14: Κυψελίδες πριν και μετά την τοποθέτηση τους στο υδατόλουτρο

Από τη σύγκριση των τιμών της A595 πρότυπης καμπύλης και των δειγμάτων ποσοτικοποιήθηκε ο Fe2+ που βρίσκεται στα δείγματα. Ο Fe2+ είναι το αποτέλεσμα της αντίδρασης του συμπλόκου Fe3+ με τα αντιοξειδωτικά και επομένως η αντιοξειδωτική ισχύς μπορεί να εκφραστεί με την ποσοτικοποίηση του Fe2+.

4.5. Φασματοσκοπία υπερύθρου

Οργανολογία και μεθοδολογία

Η λήψη των φασμάτων FTIR πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου και χρησιμοποιώντας την μέθοδο της αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (ATR). Κάθε δείγμα καφέ, σε στερεή αλεσμένη μορφή, τοποθετήθηκε ξεχωριστά στο φασματόμετρο ATR-FTIR (Shimadzu, IRAffinity-1S FTIR Spectrometer, Japan). Η τιμή αναφοράς της αποσβένουσας ολικής ανάκλασης καθορίστηκε στα 3284,77 cm^{-1}. Τόσο το φάσμα με κενό τον θάλαμο τοποθέτησης του δείγματος με σκοπό την μείωση του θορύβου (background scan) όσο και τα φάσματα των δειγμάτων καταγράφηκαν στην περιοχή μεταξύ 4.000-499 cm^{-1} με την διακριτική ικανότητα του οργάνου στα 4 cm^{-1} , ενώ κάθε τελικό φάσμα προέκυπτε από τον μέσο όρο 20 σαρώσεων (scans). Τα φάσματα FTIR των δειγμάτων υπεβλήθησαν σε διόρθωση, κανονικοποίηση και ομαλοποίηση ATR, ενώ η στατιστική επεξεργασία και ανάλυση πραγματοποιήθηκε με την χρήση του λογισμικού LabSolutions IR.



Εικόνα 15: Στιγμιότυπο κατά την διενέργεια της φασματοσκοπίας υπερύθρου

4.6. Στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων

Σε όλες τις μετρήσεις, υπολογίστηκε ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση (standard deviation, SD). Επίσης, έγινε επεξεργασία των τιμών με τη δοκιμή t-test με το υπολογιστικό πρόγραμμα στατιστικής SPSS (IBM SPSS Statistics. version 19.0. Chicago. IL. USA). Στα πλαίσια της στατιστικής ανάλυσης, εξετάστηκε επίσης η συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων και πραγματοποιήθηκε ανάλυση κυρίων συνιστωσών, με την χρήση δύο και τριών παραμέτρων, στοχεύοντας στην διάκριση και ταξινόμηση των δειγμάτων ελληνικού καφέ.

5. Αποτελέσματα & Συζήτηση

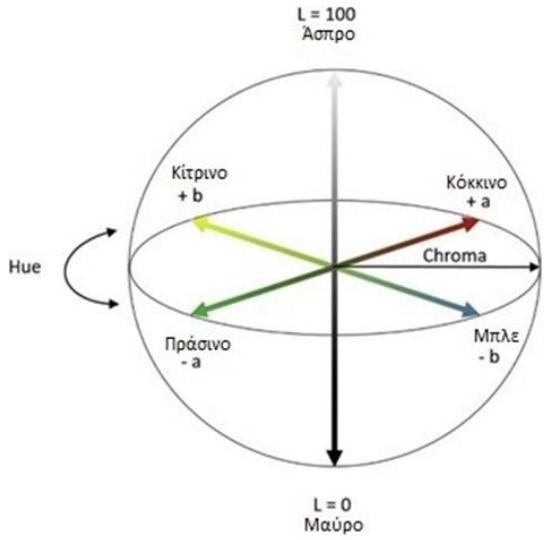
5.1. Παράμετροι χρώματος δειγμάτων καφέ

Το χρώμα, είναι ένα από τα κύρια φυσικά χαρακτηριστικά των τροφίμων, καθώς επηρεάζει την αποδοχή των καταναλωτών. Στον καφέ, είναι ένας σημαντικός δείκτης για τον έλεγχο και την εξακρίβωση της ποιότητας της διαδικασίας καβουρντίσματός του (Mehaya & Mohammad, 2020).

Μία από τις κύριες ενώσεις που συμβάλλει στο τυπικό χρώμα του καφέ είναι οι μελανοϊδίνες, οι οποίες είναι καφέ προϊόντα από τις αντιδράσεις Maillard, όπως έχει προαναφερθεί. Τα προϊόντα καραμελοποίησης από τη θερμική αποδόμηση των υδατανθράκων και των σακχάρων είναι επιπλέον παράγοντες που συμβάλλουν στο καφέ χρώμα του καφέ. Αυτό εξηγεί γιατί, κάτω από τις ίδιες συνθήκες ψησίματος, οι κόκκοι robusta τείνουν να αποκτούν πιο ανοιχτό χρώμα από τους κόκκους arabica (η πρώτη ποικιλία έχει χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ζάχαρη) (Wang & Lim, 2015).

Ο υψηλός βαθμός καβουρδίσματος πρέπει να αποφεύγεται διότι οδηγεί σε υποβάθμιση της ποιότητας των κόκκων καθώς τα προϊόντα καθίστανται πολύ σκούρα, πικρά και με δυνατή καπνιστή γεύση (Sarino et al., 2019).

Το καβούρδισμα των κόκκων καφέ προκαλεί αλλαγή στο χρώμα τους, προοδευτικά, από ένα αρχικό πρασινωπό-γκρι σε καφέ, σκούρο καφέ και μαύρο, ανάλογα με τον επιθυμητό βαθμό ψησίματος. Το τελικό προϊόν, μπορεί να αξιολογηθεί οπτικά, μέσω περιοδικής δειγματοληψίας. Ωστόσο, πιο ακριβής αξιολόγηση επιτυγχάνεται με τον προσδιορισμό της τιμής φωτεινότητας CIE L* με χρήση φασματόμετρου.



Εικόνα 16 **:** Το διάγραμμα χρωματικού χώρου CIELAB

Η τιμή χρώματος CIE a*, η οποία μετρά την κόκκινη και τον πράσινη απόχρωση από ένα δοκιμαστικό δείγμα, έχει αναφερθεί ότι συσχετίζεται με την περιεκτικότητα του καφέ σε ακρυλαμίδιο. Επιπλέον, αυτή η συσχέτιση είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία ψησίματος. Η περιεκτικότητα σε ακρυλαμίδιο στον καφέ τείνει να κορυφώνεται κατά τα πρώτα λεπτά του καβουρδίσματος και στη συνέχεια μειώνεται με το περαιτέρω ψήσιμο λόγω της θερμικής αποικοδόμησης της ένωσης (Wang & Lim, 2015).

Στον Πίνακα 5.1, παρατίθενται τα αποτελέσματα των χρωματικών παραμέτρων των επιμέρους δειγμάτων αλεσμένου καφέ και στον Πίνακα 5.2 δίνονται τα συνολικά αποτελέσματα ανά κατηγορία δειγμάτων καφέ με τη στατιστική σύγκριση αυτών.

Πίνακας 5.1 : Αποτελέσματα των χρωματικών παραμέτρων των επιμέρους δειγμάτων καφέ

Κωδικός δείγματος	L*	a*	b*	h
101	37,65±0,60	5,15±0,33	5,72±0,59	47,93±1,14
102	39,54±0,34	5,70±0,08	8,62±0,15	56,52±0,36
103	39,22±0,50	5,92±0,30	8,68±0,44	55,68±0,41
104	41,41±0,85	6,92±0,31	10,85±0,89	57,44±0,93
105	38,42±0,13	5,52±0,25	8,03±0,49	55,44±0,50
106	38,51±0,34	5,24±0,10	8,08±0,12	57,08±0,72
107	38,93±0,17	5,61±0,08	7,97±0,38	54,81±0,89
108	40,50±0,40	6,46±0,31	9,94±0,48	56,98±0,33
109	37,92±0,06	5,33±0,06	7,25±0,06	53,66±0,45
110	39,38±0,36	5,68±0,13	8,70±0,43	56,83±0,83
111	42,59±0,11	7,70±0,07	12,45±0,15	58,30±0,08
112	40,36±0,23	5,82±0,12	9,94±0,32	59,67±0,30
113	38,46±0,19	5,27±0,25	7,93±0,39	56,38±0,74
114	39,40±0,26	5,41±0,28	8,67±0,46	58,00±0,06
115	34,65±0,06	3,53±0,05	3,16±0,18	41,85±1,38
116	38,59±0,33	6,31±0,10	7,88±0,19	51,28±0,27
117	34,05±0,37	3,07±0,32	2,55±0,41	39,55±1,54
118	34,38±0,30	3,44±0,08	2,80±0,13	39,13±0,67

119	34,95±0,08	3,84±0,03	3,73±0,12	44,04±1,14
120	39,56±0,15	6,47±0,12	9,08±0,29	54,53±0,38
121	34,92±0,29	3,75±0,07	3,53±0,06	43,30±0,99
122	35,32±0,30	4,08±0,19	3,96±0,22	44,16±0,58
123	37,24±0,25	5,48±0,09	5,97±0,17	47,46±0,50
124	37,85±0,21	5,14±0,03	7,13±0,08	54,22±0,40
125	39,02±0,13	5,67±0,10	8,86±0,32	57,39±0,64
201	36,23±0,30	4,65±0,16	4,82±0,42	45,94±1,54
202	34,45±0,16	3,21±0,14	2,70±0,11	40,07±1,59
203	35,25±0,13	3,97±0,16	3,86±0,04	44,25±0,92
204	37,07±0,23	5,19±0,16	6,59±0,23	51,81±0,60
205	35,88±0,39	4,44±0,16	4,95±0,11	48,13±0,83
206	37,73±0,31	5,36±0,09	7,15±0,19	53,13±0,55
207	33,68±0,20	2,73±0,17	2,01±0,08	36,33±0,50
208	35,26±0,41	3,77±0,18	3,88±0,30	45,48±0,91
209	35,53±0,23	4,26±0,12	3,91±0,06	42,56±1,18
210	33,83±0,09	2,74±0,04	2,12±0,13	37,67±1,93
211	33,91±0,30	3,03±0,13	2,34±0,02	37,76±0,99
301	34,54±0,10	3,42±0,08	3,19±0,13	43,01±0,84
302	32,87±0,35	1,88±0,03	0,96±0,13	26,91±2,88
303	33,49±0,22	2,50±0,04	1,62±0,04	33,01±0,39
304	34,59±0,16	3,37±0,14	2,98±0,11	41,43±0,55
305	35,06±0,52	3,96±0,23	4,06±0,31	45,70±0,64
306	36,15±0,09	4,76±0,06	5,04±0,09	46,62±0,22
401	36,54±0,15	4,73±0,16	5,57±0,31	49,67±0,61
402	37,32±0,36	5,25±0,15	6,85±0,31	52,50±0,50
403	38,97±0,09	6,02±0,05	8,73±0,12	55,39±0,53
404	36,16±0,41	4,64±0,07	4,98±0,08	47,00±0,62
405	35,49±0,22	4,26±0,09	4,61±0,25	47,19±1,51
406	35,36±0,17	4,25±0,15	4,28±0,22	45,15±1,20

501	36,19±0,21	4,62±0,07	5,45±0,19	49,70±0,68
502	37,69±0,41	5,15±0,12	7,13±0,31	54,12±0,66
503	36,29±0,16	4,65±0,06	5,39±0,23	49,18±0,82
504	38,48±0,38	5,52±0,13	7,98±0,40	55,33±0,75
505	34,96±0,18	3,74±0,04	3,64±0,12	44,18±1,18
506	35,22±0,15	4,20±0,10	4,27±0,11	45,43±0,44
507	36,17±0,07	4,68±0,18	5,20±0,25	48,03±0,27
508	35,02±0,11	4,03±0,05	4,13±0,14	45,63±1,07
509	38,20±0,02	5,45±0,16	7,81±0,29	55,09±0,33
601	37,62±0,32	5,24±0,18	6,94±0,26	52,96±0,29

Πίνακας 5.2 : Συγκριτική μελέτη αποτελεσμάτων χρωματικών παραμέτρων κατηγοριών δειγμάτων καφέ

Κατηγορίες δειγμάτων καφέ με βάση την κωδικοποίηση	L*	a*	b*	h
Παραδοσιακοί-Ξανθοί(101-125)	38,11±2,27a	5,30±1,14a	7,26±2,67a	52,06±6,50a
Σκούροι (201-211)	35,35±1,33b	3,94±0,93b	4,03±1,74b	43,92±5,68bc
Μαύροι (301-306)	34,45±1,16b	3,31±1,02b	2,97±1,51b	39,45±7,82b
Ντεκαφεϊνέ (401-406)	36,64±1,35ab	4,86±0,68ab	5,84±1,68ab	49,48±3,85ac
Με αρώματα (501-509)	36,47±1,35ab	4,67±0,62ab	5,67±1,61ab	49,63±4,31ac
Βιολογικός (601)	37,62	5,24	6,94	52,96

Τα αποτελέσματα αφορούν τον μέσο όρο ± τυπική απόκλιση (n=3). Διαφορετικά γράμματα μετά από κάθε τιμή στην ίδια στήλη υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική διαφορά (P<0,05)

Με μια πρώτη ματιά, είναι ξεκάθαρο πως, υπάρχουν διαβαθμίσεις αποτελεσμάτων, αντίστοιχες με το καβούρδισμα ανά ομάδα. Δηλαδή, η ομάδα 100, που έχει και τα πιο ανοιχτόχρωμα δείγματα στο σύνολο, έχει μεγαλύτερη τιμή L* από τους σκούρους και ακόμη μεγαλύτερη από τους μαύρους. Αυτό είναι πολύ λογικό, εφόσον αύξηση της τιμής L, υποδηλώνει και πιο λευκό (φωτεινό) δείγμα.

Εν συνεχεία, όπως προαναφέρθηκε από την βιβλιογραφία, επιβεβαιώνονται οι τιμές του a*, όσον αφορά τη συσχέτισή τους με την παρουσία ακρυλαμιδίου. Δηλαδή στα δείγματα

με λιγότερη ώρα θερμικής επεξεργασίας οι τιμές είναι μεγαλύτερες. Στη συνέχεια, παρατηρείται μια εμφανής μείωση της τάξης του 25% για τους σκούρους και ακολουθεί μια μικρότερη του 15% στους μαύρους.

Επίσης, επιβεβαιώνεται πως η αύξηση του καβουρδίσματος, προκαλεί μείωση τιμών στις παραμέτρους b και h, για τις ομάδες κωδικοποίησης 100 (Παραδοσιακοί-Ξανθοί), 200 (σκούροι) και 300 (μαύροι), όπως έχει ήδη αναφερθεί και σε άλλες έρευνες. Παράλληλα υποθέτουμε πως η θερμοκρασία καβουρδίσματος έχει φτάσει έως τους 265^{o}C το ανώτερο καθώς μετά από αυτό το όριο, οι τιμές L*, a* και b* αρχίζουν να αυξάνονται και πάλι. (Mendes et al., 2001; Ortolá et al., 1998).

Για τα δείγματα των ντεκαφεϊνέ και με αρώματα, οι τιμές που βρέθηκαν, τους κατηγοριοποιούν κάπου ανάμεσα στους παραδοσιακούς και τους σκούρους.

Πιθανών, αυτό σχετίζεται με μέτριο βαθμό καβουρδίσματος, ή η διαφοροποίηση μπορεί και να οφείλεται στην αφαίρεση ή προσθήκη συστατικών.

Όσον αφορά την στατιστική αξιολόγηση ανά ομάδες κωδικών, αρχικά παρατηρείται πως, σε όλες τις παραμέτρους (L* a* b* και h) οι ομάδες 100 (Παραδοσιακοί-Ξανθοί), 400 (Ντεκαφεϊνέ) και 500 (Με αρώματα), δεν έχουν στατιστικά σημαντική διαφορά. Το ίδιο, ισχύει και μεταξύ των ομάδων 200 (Σκούροι) και 300 (Μαύροι).

Ωστόσο, σε όλες τις παραμέτρους, παρατηρείται διαφοροποίηση μεταξύ της ομάδας 100, με τις ομάδες 200 και 300.

Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ότι, το χρώμα επηρεάζεται από αλλάγες της σύστασης κατά το καβούρδισμα, οι οποίες από έναν βαθμό καβουρδίσματος κι έπειτα είναι διαφορετικές σε σχέση με τα αρχικά στάδια του πιο ελαφρού καβουρδίσματος (Wang & Lim, 2015).

5.2. Φασματοφωτομετρικές αναλύσεις δειγμάτων καφέ

Τα ροφήματα των δειγμάτων καφέ αναλύθηκαν φασματοφωτομετρικώς με σκοπό να προσδιορισθεί το ολικό φαινολικό τους περιεχόμενο με την μέθοδο Folin-Ciocalteu, η αντιριζική τους δράση με τη μέθοδο δέσμευσης της ρίζας του ABTS και η αντιοξειδωτική τους δράση με τη μέθοδο FRAP. Στον Πίνακα 5.3 παρατίθενται τα αποτελέσματα των ανωτέρω μεθόδων των επιμέρους δειγμάτων αλεσμένου καφέ και στον Πίνακα 5.4 τα

συνολικά αποτελέσματα ανά κατηγορία δειγμάτων καφέ με τη στατιστική σύγκριση αυτών.

Πίνακας 5.3 Αποτελέσματα του ολικού φαινολικού περιεχομένου, της αντιριζικής και της αντιοξειδωτικής δράσης των επιμέρους δειγμάτων καφέ

Κωδικός δείγματος	Ολικό φαινολικό περιεχόμενο σε mg GAE/g δείγματος	Αντιριζική δράση σε mg TroloxE/g δείγματος	Αντιοξειδωτική δράση σε mg FeE/g δείγματος
101	18,74±1,59	53,98±3,23	246,42±1,73
102	24,33±2,56	58,56±0,97	250,67±2,59
103	17,97±3,29	52,21±1,03	248,63±4,62
104	24,60±0,28	58,67±0,49	248,72±1,08
105	22,05±0,19	51,04±2,84	247,13±0,32
106	20,35±0,67	49,76±2,92	236,56±4,08
107	22,28±0,47	50,15±2,86	240,14±4,64
108	26,92±0,09	49,75±0,49	251,65±1,52
109	25,30±0,33	60,15±2,63	251,09±1,52
110	26,46±1,84	57,31±0,25	253,35±2,30
111	20,84±0,98	51,23±0,24	247,99±3,67
112	22,29±0,94	55,82±2,27	250,24±0,76
113	22,92±0,33	55,19±2,78	252,87±1,53
114	18,63±0,94	48,97±0,55	242,09±5,03
115	21,98±1,94	51,34±2,04	240,57±1,09
116	16,04±0,43	48,47±1,54	240,11±4,49
117	22,53±1,84	49,65±1,42	244,31±0,44
118	22,79±1,70	57,61±1,60	227,30±8,64
119	23,91±1,46	51,66±2,95	232,43±6,55
120	24,36±1,75	57,65±1,91	248,61±4,70
121	21,94±2,36	53,29±1,85	246,27±2,41
122	23,45±1,69	57,29±1,17	238,72±0,33
123	24,58±0,89	64,28±0,98	224,69±7,95
124	21,36±2,26	54,27±2,39	252,41±7,29
125	20,88±1,51	58,94±1,54	256,72±0,87
201	18,01±1,61	52,85±1,79	229,78±3,83

202	12,16±0,85	45,44±0,49	234,43±2,08
203	16,48±1,56	49,07±1,73	234,71±3,17
204	19,35±0,84	55,26±1,95	254,71±0,32
205	21,54±2,36	58,92±2,15	257,02±0,76
206	24,41±0,28	59,46±1,53	245,38±7,84
207	12,72±0,38	47,07±2,39	221,13±7,62
208	19,94±1,51	57,94±0,80	248,21±4,58
209	22,54±0,42	54,91±2,76	240,86±1,20
210	19,09±1,22	49,24±1,72	207,99±4,35
211	13,55±1,60	46,56±2,89	228,88±0,55
301	15,28±1,03	47,38±0,91	216,82±2,16
302	10,78±2,31	40,20±0,92	160,80±3,82
303	12,60±3,35	50,05±1,85	202,82±2,62
304	22,29±3,98	63,36±1,16	248,58±2,49
305	18,82±2,66	54,02±1,16	244,13±3,79
306	20,45±1,17	59,96±3,62	251,90±1,52
401	26,94±0,66	65,26±1,66	261,95±2,29
402	25,63±1,64	61,40±3,55	258,21±2,93
403	22,49±3,47	58,88±1,04	258,10±0,87
404	24,74±0,28	48,99±2,07	253,24±0,76
405	22,26±1,93	51,23±3,25	252,86±3,37
406	21,52±1,51	55,67±2,58	257,62±2,94
501	21,76±0,52	47,57±1,78	245,40±3,82
502	23,14±3,06	49,40±2,09	243,69±7,30
503	26,91±1,51	52,56±0,86	251,69±2,94
504	22,77±2,54	49,22±1,60	244,66±2,40
505	27,05±0,05	52,81±0,74	244,10±6,55
506	30,08±2,36	56,31±1,11	261,21±4,49
507	24,31±0,09	59,23±2,46	250,46±3,05
508	33,61±1,46	59,77±2,28	250,38±2,51
509	23,67±2,59	56,42±2,21	254,41±2,72
601	29,70±1,60	68,12±2,89	256,31±4,37

Πίνακας 5.4 : Συγκριτική μελέτη αποτελεσμάτων του ολικού φαινολικού περιεχομένου, της αντιριζικής και της αντιοξειδωτικής δράσης κατηγοριών δειγμάτων καφέ

Κατηγορίες δειγμάτων καφέ με βάση την κωδικοποίηση	Ολικό φαινολικό περιεχόμενο σε mg GAE/g	Αντιριζική δράση σε mg TroloxE/g	Αντιοξειδωτική δράση σε mg FeE/g δείγματος
Παραδοσιακοί-Ξανθοί (100-125)	22,30±2,62a	54,29±4,18a	244,79±8,14ac
Σκούροι (201-211)	18,16±4,06b	52,43±5,19a	236,64±14,65ab
Μαύροι (301-306)	16,70±4,55b	52,49±8,48a	220,84±35,28b
Ντεκαφεϊνέ (401-406)	23,93±2,16ac	56,90±6,17a	257,00±3,43c
Με αρώματα (501-509)	25,92±3,89ac	53,70±4,47a	249,55 ±5,82ac

Τα αποτελέσματα αφορούν τον μέσο όρο ± τυπική απόκλιση (n=3). Διαφορετικά γράμματα μετά από κάθε τιμή στην ίδια στήλη υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική διαφορά (P<0,05)

Από τον παραπάνω πίνακα βάσει στατιστικής, παρατηρούμε ότι με την μέθοδο Folin-Ciocalteu μεγαλύτερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο, διαθέτουν οι ελληνικοί καφέδες με αρώματα, οι καφέδες χωρίς καφεΐνη και οι παραδοσιακοί ξανθοί. Όσον αφορά τον βιολογικό καφέ, χαρακτηρίζεται από την υψηλότερη τιμή, όμως δεν μπορεί να θεωρηθεί ακριβές αποτέλεσμα, λόγω μη αντιπροσωπευτικού δείγματος. Μικρότερη αντιοξειδωτική ικανότητα, έχουν οι μαύροι και σκούροι ελληνικοί καφέδες.

Τα αποτελέσματα της μεθόδου Folin-Ciocalteu, δείχνουν ότι οι σκούροι και μαύροι ελληνικοί καφέδες διαθέτουν μικρότερο ολικό φαινολικό περιεχόμενο σε σύγκριση με τους ξανθούς παραδοσιακούς. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται και σε άλλη έρευνα, καθώς κατά τα πρώτα στάδια καβουρδίσματος, πραγματοποιείται μικρή μείωση των πολυφαινολών και ταυτόχρονα σχηματίζονται τα προϊόντα της αντίδρασης Maillard. Αντιθέτως, στα επόμενα στάδια καβουρδίσματος, πέρα απο τον σχηματισμό προϊόντων της αντίδρασης Maillard, λαμβάνουν χώρα, ο πολυμερισμός, η οξείδωση και διάσπαση των φαινολικών ουσιών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ολικού φαινολικού περιεχομένου (Nakilcioğlu-Taş, 2018). Επίσης, τα συγκεκριμένα αριθμητικά αποτελέσματα, αποδεικνύεται ότι συμφωνούν με το εύρος ολικού φαινολικού περιεχομένου, που έχει δοθεί από άλλες έρευνες. Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί ότι οι ποικιλίες Arabica διαθέτουν 1,7-3,9 g GAE/ 100 g καφέ ή αλλιώς 17-39 mg/ g καφέ (Hečimović et al., 2011; Yalcinkaya, 2022). Παρόλα αυτά, το ολικό φαινολικό περιεχόμενο,

μπορεί να επηρεαστεί από διάφορους παράγοντες. Μερικοί από αυτούς είναι η διάρκεια και θερμοκρασία εκχύλισης του καφέ. Βάσει μελέτης στον καφέ κρύας εκχύλισης ο μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης αποδίδει υψηλότερο ολικό φαινολίκο περιεχόμενο, ανεξάρτητα από τον τρόπο εκχύλισης (εμβροχή / μέθοδος σταγόνας) (Han, et al., 2020). Το φαινολικό περιεχόμενο, μπορεί να επηρεαστεί επίσης και από: την αναλογία με άλλα φυτικά προϊόντα, την ανάλυση μεταξύ των δειγμάτων και την αλληλεπίδραση του αντιδραστηρίου Folin-Ciocalteu με άλλες ενώσεις (Costea & Sevde, 2020).

Από τα αποτελέσματα της μεθόδου FRAP και βάσει στατιστικής, από την μεγαλύτερη αντιοξειδωτική ικανότητα χαρακτηρίζονται οι ελληνικοί καφέδες χωρίς καφεΐνη, οι παραδοσιακοί – ξανθοί και με αρώματα. Η τιμή που διαθέτει ο βιολογικός καφές και πάλι διαφοροποιείται, αλλά δεν μπορεί να αποτελέσει ακριβές αποτέλεσμα. Την μικρότερη αντιοξειδωτική ικανότητα, διαθέτουν οι μαύροι και σκούροι ελληνικοί καφέδες.

Οι περισσότερο καβουρδισμένοι κόκκοι, βάσει και άλλων ερευνών, παρουσιάζουν χαμηλότερη αντιοξειδωτική δράση με την χρήση της μεθόδου FRAP, διότι μεγαλύτερη συγκέντρωση προϊόντων της αντίδρασης Maillard, παρατηρείται στους μέτρια καβουρδισμένους καφέδες (Nakilcioğlu-Taş, 2018).

Αντιθέτως, με βάση τα αποτελέσματα της μεθόδου ABTS και την στατιστική, φαίνεται ότι οι καφέδες δεν διαφοροποιούνται σημαντικά. Σχετικά με τον βιολογικό καφέ, παρατηρείται ότι και σε αυτή την περίπτωση ξεχωρίζει από όλα τα υπόλοιπα δείγματα, ωστόσο δεν μπορεί να θεωρηθεί αυτό ακριβές αποτέλεσμα, λόγω μη αντιπροσωπευτικού δείγματος.

Σε μελέτη έχει αναφερθεί ότι, οι καφέδες με περαιτέρω θερμική επεξεργασία παρουσιάζουν μείωση φαινολικών ουσιών. Στην παρούσα έρευνα βάσει στατιστικής, δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των καφέδων. Ωστόσο το φαινόμενο παρατηρείται για τους λόγους, που προαναφέρθηκαν και παραπάνω, δηλαδή του πολυμερισμού, της οξείδωσης και της διάσπασης των πολυφαινολών, κατά την διάρκεια του καβουρδίσματος (Cämmerer& Kroh, 2006). Επίσης, η αντιριζική δράση, μπορεί να επηρεαστεί και από την διάρκεια και θερμοκρασία εκχύλισης του καφέ. Βάσει μελέτης στον καφέ κρύας εκχύλισης ο μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης αποδίδει υψηλότερο ολικό φαινολίκο περιεχόμενο, ανεξάρτητα από τον τρόπο εκχύλισης (εμβροχή / μέθοδος σταγόνας) (Han, et al., 2020)

Όσον αφορά τους καφέδες με αρώματα, προκύπτει ότι βάσει ερευνών, (Alshammari et al., 2017) στην περίπτωση συνδυασμού του καφέ με άλλα φυτικά προϊόντα ή μπαχαρικά, η αντιοξειδωτική δράση και το φαινολικό περιεχόμενο αυξάνονται, λόγω αύξησης του περιεχομένου των φαινολικών ενώσεων (Costea & Sevde, 2020).

Επιπλέον, οι καφέδες χωρίς καφεΐνη σύμφωνα με την βιβλιογραφία, εμφανίζουν μικρότερη αντιοξειδωτική δράση, καθώς έχουν υποστεί την διαδικασία της αποκαφεϊνοποίησης. Κατά την διαδικασία αυτή, μπορεί να οδηγηθούν σε αποσύνθεση αντιοξειδωτικές ουσίες, όπως οι πολυφαινόλες, οι ταννίνες και τα φλαβονοειδή (Sukoco et al., 2021). Παρ' όλα αυτά τα υψηλά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, μπορούν να αιτιολογηθούν λόγω, υψηλής ποιότητας των κόκκων καφέ ή διαφορετικής επεξεργασίας. Επίσης, έχουν πραγματοποιηθεί μελέτες σχετικά με μεθόδους προστασίας των αντιοξειδωτικών κατά την αποκαφεϊνοποίηση, οι οποίες θα μπορούσαν να έχουν εφαρμοστεί και στην παρούσα περίπτωσή. Ενδεικτικά, έχει αξιολογηθεί η επίδραση της προσθήκης εκχυλίσματος πιπερόριζας και η αποκαφεϊνοποίηση με την χρήση υπολειμμάτων προερχόμενα από την παραγωγή τόφου (Sukoco et al., 2021; Sulistyaningtyas & Wilson, 2018).

Τέλος, σε ορισμένα από τα αποτελέσματα που παρατίθενται, οι τυπικές αποκλίσεις φαίνεται να είναι υψηλές, λόγω συνθηκών κατά την διάρκεια των πειραμάτων ή και εξαιτίας της διαφοροποίησης των δειγμάτων καφέ, καθώς προέρχονται από διαφορετικά καταστήματα.

5.3. Αποτίμηση φασμάτων μέσου υπερύθρου δειγμάτων καφέ

Τα δείγματα καφέ αναλύθηκαν με φασματοσκοπία ATR-FTIR ώστε να προσδιορισθεί το προφίλ των ενώσεων τους και να γίνει συγκριτική μελέτη αυτών. Τα φάσματα υπερύθρου ελήφθησαν στην περιοχή κυματαριθμών από 4000-499 cm^{-1}. Προκειμένου να αποτιμηθούν τα φάσματα αυτά έγινε ανασκόπηση αναλόγων μελετών από τη βιβλιογραφία και καταρτήθηκε Πίνακας (Πίνακας 5.5) με τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις που αναμένονται σε φάσματα δειγμάτων καφέ, η αιτιολόγησή τους και η σχετική βιβλιογραφία.

Πίνακας 5.5 : Χαρακτηριστικές απορροφήσεις από την βιβλιογραφία, που αναμένονται σε δείγματα καφέ

3640–3530 3645–3600 (στενή)	Φαινόλες, δόνηση τάσης OH Αδέσμευτη υδροξυλομάδα, δόνηση τάσης OH	(Nandiyanto et al., 2019)
3500–3200 cm^{-1} (ευρεία) 3570–3200 cm^{-1} (ευρεία)	Δόνηση τάσης του OH των αλκοολών Υδροξυλομάδα Δεσμός H σε δόνηση τάσης OH	(Flores-Valdez et al., 2020) (Nandiyanto et al., 2019)
3280 cm^{-1}	Νερό	(Barrios-Rodríguez et al., 2021)
3130–3010 cm^{-1}	Δόνηση τάσης αρωματικών C-H	(Nandiyanto et al., 2019)
2940–2820 cm^{-1} 2922–2855 cm^{-1}	Συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις τάσης δεσμών CH στις ομάδες CH_2 και CH_3.	(Craig et al., 2015) (Reis et al., 2013)
1740-1747 cm^{-1}	Δόνηση τάσης C=O που σχετίζεται με την εστερομάδα των τριγλυκεριδίων	(Craig et al., 2012)
εύρος 1700-1600 cm^{-1}	Σχετίζεται με την απορρόφηση της καφεΐνης και του χλωρογενικού οξέος	(Craig et al., 2014)
1608 cm^{-1}	Δονήσεις της ομάδας C-N που σχετίζονται με καφεΐνη, τριγωνελλίνη, ή νικοτινικό οξύ	(Flores-Valdez et al., 2020)
1603 cm^{-1} 1280 και 1605 cm^{-1}	C=O καφεΐνης Τυπική κορυφή χλωρογενικού οξέος C=C (1500-1640 cm^{-1})	(Link, J.Vet al., 2014) (Capek et al., 2014) (Akbar et al., 2021)
1600-1500 cm^{-1} 1600 cm^{-1} 1600–1500 cm^{-1}	C=C-C Δόνηση τάσης αρωματικού δακτυλίου Συζευγμένο C=C ή Αρωματικός δακτύλιος Περιοχή τριγωνελίνης	(Akbar et al., 2021) (Nandiyanto et al., 2019) (Stanek et al., 2021)

1457 cm^{-1} 1485–1445 cm^{-1}	δ(CH_2) ψαλιδοειδής δόνηση λιπιδίων, μονοσακχαρίτες Δόνηση κάμψης C-H του CH_2	(Wiercigroch et al., 2017) (Nandiyanto et al., 2019)
1410-1420 cm^{-1}	Δόνηση παραμόρφωσης O-H	(Craig et al., 2012)
1381–1376, 1161–1153 και 1053 cm^{-1}	Χλωρογενικό οξύ Χλωρογενικό οξύ (Παρουσιάζει δυνατή απορρόφηση στα 1300-1150 cm^{-1})	(Lyman et al., 2013) (Craig et al., 2012)
C-N (1200–1300 cm^{-1}) 1242–1218 cm^{-1} 1240 cm^{-1}	Καφεΐνη C-N	(Akbar et al., 2021) (Akbar et al., 2021)
1242–1218 cm^{-1}	Σακχαρόζη	(Ribeiro et al., 2011)
Δύο κορυφές εμφανίζονται μεταξύ 1155 και 1028 cm^{-1} 1150 cm^{-1}	Σχετίζονται με τη δόνηση δεσμών C-O στις εστερομάδες του χλωρογενικού οξέος ή πολυσακχαρίτες όπως λιγνίτη, πηκτίνη ή αμύλου Σχετίζεται με πολυσακχαρίτες	(Flores-Valdez et al., 2020) (Stanek et al., 2021)
1085–1050 cm^{-1}	Παραμόρφωση δεσμών C-O του κινικού οξέος	(Craig et al., 2012)
835, 911 και 1061 cm^{-1}	Πολυσακχαρίτες	(Zhang et al., 2016)
869 cm^{-1}	Δονήσεις κάμψης C-H δεσμών των αλκενίων, πιθανόν σχετίζονται με ακόρεστα λιπαρά οξέα	(Flores-Valdez et al., 2020)
860–800 cm^{-1}	C-H 1,4- Υποκατάσταση (πάρα-)	(Nandiyanto et al., 2019)
770–735 cm^{-1}	C-H 1,2- Υποκατάσταση (όρθο-)	(Nandiyanto et al., 2019)
721 cm^{-1} 745-705 cm^{-1}	λικνιζόμενη δόνηση αλειφατικού CH_2	(Stanek et al., 2021)
1237, 1014, 776 cm^{-1} 1065−1020 cm^{-1} 1500−700 cm^{-1}	Μπορεί να σχετίζεται με τη σακχαρόζη, στο εύρος 1242–1218 cm^{-1} Αραβινογαλακτάνες Υδατάνθρακες	(Ribeiro et al., 2011) (Craig et al., 2018) (Reis et al., 2013b)

Πίνακας 5.6 : Αποτίμηση φασμάτων υπερύθρου (ATR-FTIR)

Κατηγορίες δειγμάτων καφέ με βάση την κωδικοποίηση					
Κυματαριθμοί	Παραδοσιακοί -Ξανθοί (100-125)	Σκούροι (201-211)	Μαύροι (301-306)	Ντεκαφεϊνέ (401-406)	Με αρώματα (501-509)
745-705	0,02±0,01a	0,02±0,00a	0,02±0,01a	0,02±0,01a	0,02±0,00a
770–735	0,02±0,00a	0,01±0,00a	0,01±0,00a	0,01±0,00b	0,02±0,00a
860-800	0,05±0,01a	0,05±0,01a	0,05±0,00a	0,04±0,00b	0,05±0,01a
869	0,03±0,01a	0,03±0,00a	0,03±0,01a	0,02±0,00a	0,03±0,00a
1028	0,09±0,01a	0,09±0,01a	0,09±0,01a	0,02±0,00b	0,12±0,09a
1053	0,01±0,01a	0,02±0,01bc	0,03±0,00c	0,02±0,01bc	0,01±0,01ab
1161–1153	0,09±0,00ab	0,08±0,00ac	0,08±0,00ab	0,08±0,00c	0,09±0,01b
1242–1218	0,04±0,01a	0,05±0,00a	0,05±0,00a	0,03±0,01a	0,06±0,06a
1381–1376	0,05±0,02a	0,05±0,02a	0,06±0,00a	0,06±0,02a	0,07±0,02a
1410-1420	0,01±0,00ab	0,01±0,00a	0,01±0,00ab	0,01±0,00b	0,01±0,00ab
1485–1445	0,08±0,02ab	0,06±0,03a	0,07±0,04ab	0,07±0,02ab	0,09±0,01b
1600-1500	0,01±0,01a	0,01±0,01a	0,01±0,00a	0,02±0,01b	0,01±0,01a
1603	0,00±0,00a	0,01±0,01a	0,01±0,01a	0,01±0,01a	0,01±0,00a
1640-1660	0,03±0,03a	0,01±0,00a	0,02±0,00a	0,02±0,00a	0,02±0,02a
1743	0,28±0,02a	0,27±0,02a	0,28±0,02a	0,31±0,02ab	0,32±0,07b
2855	0,37±0,01a	0,38±0,01a	0,38±0,01a	0,35±0,01b	0,38±0,01a
2922	0,66±0,05a	0,69±0,02a	0,66±0,06a	0,57±0,05b	0,69±0,02a
3130–3010	0,04±0,00a	0,04±0,00a	0,04±0,00ab	0,04±0,00b	0,04±0,00ab
3280	0,01±0,00ab	0,01±0,00a	0,00±0,00b	0,01±0,00ab	0,01±0,00ab
3500-3300	0,01±0,00a	0,01±0,00a	0,01±0,00a	0,01±0,00a	0,01±0,00a
3640–3530	0,01±0,01a	0,01±0,01a	0,01±0,00ab	0,03±0,01b	0,01±0,01ab

Τα αποτελέσματα αφορούν τον μέσο όρο ± τυπική απόκλιση (n=3). Διαφορετικά γράμματα μετά από κάθε τιμή στην ίδια γραμμή υποδεικνύουν στατιστικά σημαντική διαφορά (P<0,05)

Τα μήκη κύματος είναι σημαντικά για την ανάλυση φασματοσκοπίας FTIR του καφέ, επειδή αντιστοιχούν σε χαρακτηριστικές μοριακές δονήσεις των συστατικών του, που μπορούν να παρέχουν πληροφορίες για τη χημική σύνθεση, την ποιότητα και την αυθεντικότητα του καφέ.

Στην περιοχή (4000-2500 cm^{-1}), υπάρχουν κορυφές στις περιοχές 2855 cm^{-1}, 2922 cm^{-1}, 3130–3010 cm^{-1}, 3280 cm^{-1}, 3500-3300 cm^{-1} και 3640–3530 cm^{-1}.

Σύμφωνα με τον πίνακα 5.5 παρατηρείται πως, η απορρόφηση έντασης στην περιοχή 3640–3530 cm^{-1}, πιθανόν να αφορά ένωση που περιέχει μια ομάδα που σχετίζεται με το οξυγόνο, όπως φαινόλη (Nandiyanto et al., 2019). Επιπλέον, η ταινία που βρίσκεται στα 3500-3300 cm^{-1}, αποδίδεται στη δόνηση τάσης υδροξυλίου (O-H), το οποίο σχετίζεται με τις αλκοόλες (Flores-Valdez et al., 2020; Nandiyanto et al., 2019). Όσον αφορά την κορυφή σε μήκος κύματος 3280 cm^{-1}, υποδεικνύει κορυφή νερού, που σχετίζεται την ενεργότητα νερού και την περιεκτικότητα του δείγματος σε υγρασία (Barrios-Rodríguez et al., 2021).

Στο εύρος 3130-2855 cm^{-1} , οι κορυφές αφορούν τη δόνηση τάσης των C-H δεσμών.

Η κορυφή που βρίσκεται στα 3130-3010 cm^{-1} , αποδίδεται στη δόνηση τάσης των C-H των αρωματικών δακτυλίων (Nandiyanto et al., 2019) ενώ, οι εντονότερες κορυφές της περιοχής απλού δεσμού, διαπιστώνονται στα 2855 cm^{-1} και 2922 cm^{-1} και σχετίζονται με δονήσεις τάσεων αλειφατικών C-H σε ομάδες CH_2 και CH_3. Οι συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις του CH_2 σχετίζονται σε μεγάλο βαθμό με την παρουσία λιπιδίων ενώ, η δόνηση του CH_3 παρουσιάζει μεγάλη σημασία στην ταυτοποίηση της καφεΐνης. Αυτές οι περιοχές, πιθανότατα συνδέονται κυρίως με την καφεΐνη στην περίπτωση των φλοιών κόκκου καφέ και μόνο με τα λιπίδια στην περίπτωση του αναλωμένου καφέ (Craig et al., 2015; Reis et al., 2013).

Στην περιοχή (2000-1500 cm^{-1}) υπάρχουν κορυφές στις περιοχές 1743 cm^{-1} 1660-1640 cm^{-1} 1603 cm^{-1} 1600-1500 cm^{-1}, εκ των οποίων η εντονότερη και πιο ξεκάθαρη, βρίσκεται στον κυματαριθμό 1743 cm^{-1}. Η συγκεκριμένη, υποδεικνύει τυπικά την παρουσία ομάδας καρβονυλίου (C=O), που σχετίζεται με την εστερική ομάδα στα τριγλυκερίδια (Craig et al., 2012). Γενικώς, οι κορυφές σε αυτή την περιοχή (1747–1740 cm^{-1}), έχουν συσχετιστεί με αλειφατικούς εστέρες των λιπιδίων (Craig et al., 2015). Επίσης, το σύνολο των κυματαριθμών στο εύρος 1700-1600 cm^{-1}, έχουν θεωρηθεί πως συσχετίζονται άμεσα με το χλωρογενικό οξύ και τη συγκέντρωση καφεΐνης (Ribeiro et al., 2010; Craig et al., 2018; Craig et al., 2014; Link, J.Vet al., 2014; Capek et al., 2014).

Για την κορυφή 1600-1500 cm^{-1}, η συνήθης ένδειξη, αφορά δόνηση τάσης αρωματικού δακτυλίου (C=C-C) πιθανόν της τριγωνελλίνης (Akbar et al., 2021; Nandiyanto et al., 2019; Stanek et al., 2021).

Στην περιοχή (1500-600 cm^{-1}) Οι κυρίαρχες κορυφές, βρίσκονται στα μήκη 1485–1445 cm^{-1}, 1161–1153 cm^{-1}, 1028 cm^{-1}, ακολουθούν οι 1381–1376 cm^{-1}, 1242–1218 cm^{-1} 869 cm^{-1}, 860-800 cm^{-1} και καταλήγοντας, οι ασθενέστερες εντοπίζονται στα 1053 cm^{-1}, 770-735 cm^{-1} και 745-705 cm^{-1}.

Συγκεκριμένα, στα μήκη κύματος 1485-1445 cm^{-1} η κορυφή σχετίζεται με δονήσεις κάμψης C-H του μεθυλενίου (CH_2) (Nandiyanto et al., 2019). Οι περιοχές 1381–1376 cm^{-1}, 1161–1153 cm^{-1}, 1053 cm^{-1} και 1028 cm^{-1}, συνήθως σχετίζονται με δονήσεις τάσης C-O στις εστερικές ομάδες που βρίσκονται στο χλωρογενικό οξύ ή σε πολυσακχαρίτες (Lyman et al., 2013; Craig et al., 2012; Flores-Valdez et al., 2020; Stanek et al., 2021). Η περιοχή 1242–1218 cm^{-1}, αφορά την ένωση της σακχαρόζης (Ribeiro et al., 2011). Ο κυματαριθμός στα 869 cm^{-1} σχετίζεται με τις δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H στα αλκένια, που πιθανώς σχετίζονται με τα ακόρεστα λιπαρά οξέα ή τους ακόρεστους δεσμούς που υπάρχουν στον καφέ (Flores-Valdez et al., 2020). Οι περιοχές 860-800 cm^{-1} και 770-735 cm^{-1} αφορούν, 1,4-υποκατεστημένους (παρά) και 1,2 υποκατεστημένους (όρθο) δεσμούς C-H αντίστοιχα (Nandiyanto et al., 2019). Καταλήγοντας, υπάρχει και μια ασθενής κορυφή στα 745-705 cm^{-1} που θεωρείται πως αφορά λικνιζόμενη δόνηση αλειφατικού μεθυλενίου (CH_2) (Stanek et al., 2021).

Παρατηρώντας τις κορυφές των φασμάτων, διαπιστώθηκε πως τα περισσότερα ευρήματα, ήταν αρκετά χαμηλής έντασης, εκτός από τις κορυφές στους κυματαριθμούς 1743, 2855 και 2922 cm^{-1}, που ήταν αρκετά έντονες.

Στα συγκεκριμένα δείγματα εκχυλισμάτων ελληνικών καφέδων λοιπόν, παρατηρούνται έντονες ενδείξεις κορυφών στα σημεία που σχετίζονται κατά βάση με κάμψεις δεσμών C-H που αφορούν στοιχεία λιπιδίων, καφεΐνης, σακχαρόζης (δισακχαρίτης) και δονήσεις των δεσμών C-O του χλωρογενικού οξέος.

Συνολικά, διακρίνεται ξεκάθαρη διαφοροποίηση των ντεκαφεϊνέ καφέδων στους συγκεκριμένους αντιπροσωπευτικούς κυματαριθμούς.

5.4. Συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων

Πέρα από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων εξετάστηκε και η συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων με την μεθοδολογία Pearson Correlation. Στον Πίνακα 5.7, παρατίθενται οι παράμετροι και η συχέτιση μεταξύ τους.

Πίνακας 5.7 : Συσχέτιση μεταξύ των παραμέτρων

		L	**a**	**b**	**h**	**TPC**	**ABTS**	**FRAP**
L	Pearson Correlation	1	0,967**	0,994**	0,929**	0,304*	0,232	0,483**
	Sig. (2-tailed)		< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,021	0,083	< 0,001
	N	57	57	57	57	57	57	57
a	Pearson Correlation	0,967**	1	0,970**	0,924**	0,390**	0,325*	0,582**
	Sig. (2-tailed)	< 0,001		< 0,001	< 0,001	0,003	0,014	< 0,001
	N	57	57	57	57	57	57	57
b	Pearson Correlation	0,994**	0,970**	1	0,950**	0,336*	0,246	0,520**
	Sig. (2-tailed)	< 0,001	< 0,001		< 0,001	0,011	0,065	< 0,001
	N	57	57	57	57	57	57	57
h	Pearson Correlation	0,929**	0,924**	0,950**	1	0,441**	0,324*	0,674**
	Sig. (2-tailed)	< 0,001	< 0,001	< 0,001		< 0,001	0,014	< 0,001
	N	57	57	57	57	57	57	57
TPC	Pearson Correlation	0,304*	0,390**	0,336*	0,441**	1	0,612**	0,637**
	Sig. (2-tailed)	0,021	0,003	0,011	< 0,001		< 0,001	< 0,001
	N	57	57	57	57	57	57	57
ABTS	Pearson Correlation	0,232	0,325*	0,246	0,324*	0,612**	1	0,566**
	Sig. (2-tailed)	0,083	0,014	0,065	0,014	< 0,001		< 0,001
	N	57	57	57	57	57	57	57
FRAP	Pearson Correlation	0,483**	0,582**	0,520**	0,674**	0,637**	0,566**	1
	Sig. (2-tailed)	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	
	N	57	57	57	57	57	57	57

**. Η συσχέτιση είναι σημαντική στο επίπεδο 0,01 (2-tailed).

*. Η συσχέτιση είναι σημαντική στο επίπεδο 0,05 (2-tailed).

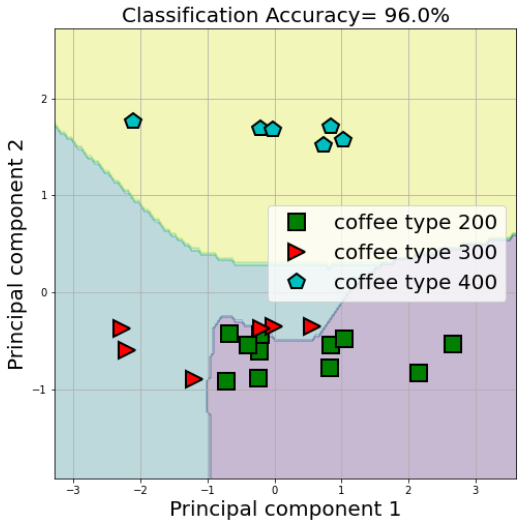
Σχετικά με τις παραμέτρους της μέτρησης χρώματος (L*, a*, b*,h) είναι εντυπωσιακό, ότι εμφάνισαν πολύ υψηλή συσχέτιση μεταξύ τους, άνω του 0,9.

Παρατηρώντας ωστόσο τις μεθόδους που αφορούν το συνολικό φαινολικό περιεχόμενο, την αντιοξειδωτική και την αντιριζική δράση, διαπιστώνεται πως η συσχέτιση μεταξύ τους, είναι μέτρια προς υψηλή. Αυτό σημαίνει ότι δεν είναι όλες οι φαινολικές ενώσεις υπεύθυνες και για την αντιοξειδωτική και για την αντιριζική δράση, γεγονός που παρατηρείται και σε άλλες αντίστοιχες μελέτες (Costea & Sevde, 2020; Derossi et al.,2018). Επίσης, αξιοσημείωτο είναι πως, προκύπτει μία μέτρια προς υψηλή συσχέτιση μεταξύ της μεθόδου FRAP και της παραμέτρου μέτρησης χρώματος h.

5.5. Ανάλυση κυρίων συνιστωσών

Τα αποτελέσματα εξετάστηκαν και μέσω της ανάλυσης κυρίων συνιστωσών, με την χρήση δύο και τριών παραμέτρων, με σκοπό την διάκριση και ταξινόμηση των δειγμάτων ελληνικού καφέ.

Στις Εικόνες 17, 18, 19 , απεικονίζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης, οι κατηγορίες καφέδων βάσει κωδικοποίησης και οι παράμετροι, που λήφθηκαν υπόψη κάθε φορά.



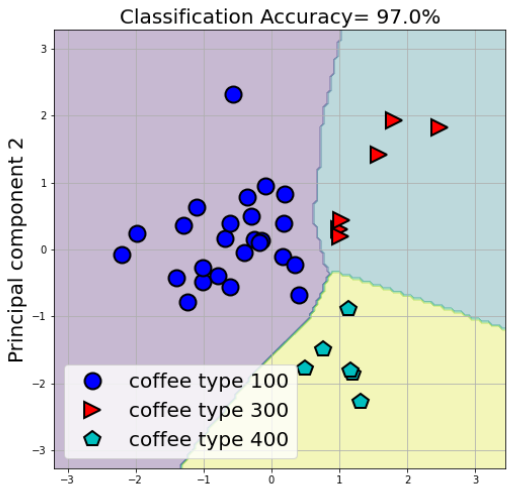
Truth table:
[[11 0 0]
[1 5 0]
[0 0 6]]

	745-705	1028	1053
pca1	0.702674	-0.084592	-0.706465
pca2	-0.104683	-0.994393	0.014946

principal.explained_variance_ratio:
[0.49506979 0.33281936]

classifier: CART

Εικόνα 17 : Ανάλυση κυρίων συνιστωσών για τους σκούρους (200), μαύρους (300) και χωρίς καφεΐνη ελληνικούς καφέδες (400), με βάση τα μήκη κύματος 745-705, 1028, 1053



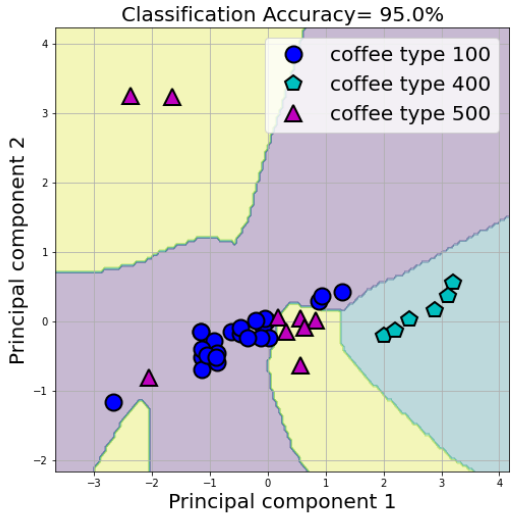
Truth table:
[[25 0 0]
[0 6 0]
[1 0 5]]

	mg TP/ g sample	860-800	1053
pca1	-0.490943	-0.443187	0.750040
pca2	-0.683708	0.729571	-0.016432

principal.explained_variance_ratio:
[0.37688559 0.34583275]

classifier : CART

Εικόνα 18: Ανάλυση κυρίων συνιστωσών για τους παραδοσιακούς-ξανθούς (100), μαύρους (300) και χωρίς καφεΐνη ελληνικούς καφέδες (400), με βάση το ολικό φαινολικό περιεχόμενο και τα μήκη κύματος 860-800, 1053



Truth table:
[[25 0 0]
[0 6 0]
[2 0 7]]

	770–735	860-800	1028
pca1	-0.609013	-0.616970	-0.498448
pca2	-0.386174	-0.318268	0.865780

principal.explained_variance_ratio:
[0.66883421 0.22272213]

classifier: CART

Εικόνα 19 : Ανάλυση κυρίων συνιστωσών για τους παραδοσιακούς-ξανθούς (100), χωρίς καφεΐνη (400) και με αρώματα ελληνικούς καφέδες (500), με βάση τα μήκη κύματος 770-735, 860-800, 1028

Από την συγκεκριμένη ανάλυση, προκύπτει ότι οι κατηγορίες των καφέδων διακρίνονται σε ένα πολύ υψηλό ποσοστό μεταξύ τους, της τάξεως του 95% και άνω. Επίσης, παρατηρείται ότι η διάκριση των καφέδων χωρίς καφεΐνη είναι πολύ εμφανής και στις τρεις παραπάνω περιπτώσεις.

6. Συμπεράσματα και υποδείξεις για περαιτέρω έρευνα

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι ο καφές διαθέτει χρώμα αντίστοιχο με τις συνθήκες καβουρδίσματος που έχει υποστεί. Πιο συγκεκριμένα, οι ηπιότερα θερμικά επεξεργασμένοι καφέδες, εμφανίζονται πιο ανοιχτόχρωμοι και κατ΄ επέκταση διαθέτουν υψηλότερη τιμή για την παράμετρο L*, η οποία εκφράζει την φωτεινότητα. Για τους εντονότερα καβουρδισμένους καφέδες ισχύει το αντίθετο. Επιπρόσθετα, οι τιμές του a*, φαίνεται να σχετίζονται με την παρουσία ακρυλαμιδίου, καθώς οι λιγότερο ή οι περισσότερο καβουρδισμένοι καφέδες χαρακτηρίζονται από υψηλότερες ή χαμηλότερες τιμές a* αντίστοιχα. Επίσης, επιβεβαιώνεται πως η αύξηση του καβουρδίσματος, προκαλεί μείωση τιμών στις παραμέτρους b και h. Ακόμη, από την στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων παρατηρήθηκε, ότι οι μεταβολές στην σύσταση που προκαλούνται κατά το καβούρδισμα και επηρεάζουν το χρώμα, διαφοροποιούν το αρχικό στάδιο καβουρδίσματος (100) από τα επόμενα στάδια (200-300). Ενώ επίσης συμπέρασμα μπορεί να προκύψει και για την μέγιστη θερμοκρασία καβουρδίσματος των δειγμάτων, που φαίνεται να μην ξεπερνά τους 265^{o}C. Τέλος, το χρώμα μπορεί να επηρεαστεί και από την αφαίρεση ή προσθήκη συστατικών.

Έτσι, η μέτρηση χρώματος, μπορεί να αποτελέσει μέσο προσδιορισμού του βαθμού καβουρδίσματος του καφέ, διαχωρισμού των καφέδων σε κατηγορίες και πιθανή ένδειξη αφαίρεσης ή προσθήκης συστατικών του.

Σχετικά με την μέτρηση του χρώματος, σημαντικό εύρημα προήλθε και από την εξέταση συσχέτισης των παραμέτρων του χρωματικού μοντέλου CIELAB, κατά την οποία όλες οι παράμετροι μεταξύ τους (L*, a*, b*, h) εμφάνισαν πολύ υψηλή συσχέτιση.

Αναφορικά με την αντιοξειδωτική ικανότητα του ελληνικού καφέ, προέκυψε στατιστικά ότι οι ελληνικοί καφέδες με αρώματα, οι καφέδες χωρίς καφεΐνη και οι παραδοσιακοί ξανθοί, χαρακτηρίζονται από τις υψηλότερες τιμές. Οι καφέδες χωρίς καφεΐνη, που αποδείχθηκε ότι διαθέτουν υψηλή αντιοξειδωτική δράση αποτέλεσαν ένα αξιοσημείωτο εύρημα, καθώς αποδεικνύεται ότι και οι εντονότερα επεξεργασμένοι καφέδες, είναι εφικτό να χαρακτηριστούν από υψηλή διατροφική αξία.

Επιπλέον, η εξέταση της συσχέτισης των παραμέτρων, που πραγματοποιήθηκε έδειξε ότι δεν συμβάλλουν όλες οι φαινολικές ενώσεις στην αντιοξειδωτική και αντιριζική δράση,

ενώ παράλληλα φάνηκε να υπάρχει μέτρια προς υψηλή συσχέτιση μεταξύ της μεθόδου FRAP και της παραμέτρου μέτρησης χρώματος h.

Όσον αφορά την φασματοσκοπία υπερύθρου, τα περισσότερα ευρήματα κορυφών, ήταν αρκετά χαμηλής έντασης, σε αντίθεση με τις κορυφές στους κυματαριθμούς που σχετίζονται με την εστερομάδα των τριγλυκεριδίων (1743 cm^{-1}) και την παρουσία λιπιδίων και καφεΐνης (2855 cm^{-1}, 2922 cm^{-1}), που ήταν αρκετά έντονες. Κατά κύριο λόγο παρατηρούνται έντονες ενδείξεις κορυφών στα σημεία που σχετίζονται με κάμψεις δεσμών C-H που αφορούν στοιχεία λιπιδίων, καφεΐνης, σακχαρόζης (δισακχαρίτης) και δονήσεις των δεσμών C-O του χλωρογενικού οξέος. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι, είναι ξεκάθαρη η διαφοροποίηση των ντεκαφεϊνέ καφέδων στους συγκεκριμένους αντιπροσωπευτικούς κυμματαριθμούς.

Σχετικά με την ανάλυση κυρίων συνιστωσών, αποδείχθηκε ότι οι κατηγορίες των καφέδων διακρίνονται σε ένα πολύ υψηλό ποσοστό μεταξύ τους, της τάξεως του 95% και άνω. Αυτό σημαίνει ότι οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για την διάκριση, μπορούν να κατηγοριοποιήσουν και να ταξινομήσουν άγνωστα δείγματα ελληνικών καφέδων.

Τέλος, θα ήταν χρήσιμο να διεξαχθεί πιο εξειδικευμένη έρευνα σχετικά με την ανίχνευση νοθείας στον ελληνικό καφέ με την χρήση φασματοσκοπίας και σχετικά με την ανάπτυξη βέλτιστων μεθόδων επεξεργασίας του, επιτυγχάνοντας την καλύτερη ποιότητα και διατροφική αξία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Adler, G., Nędzarek, A., & Tórz, A. (2019). Concentrations of selected metals (Na, K, Ca, mg, FE, CU, Zn, al, Ni, PB, cd) in coffee. *Slovenian Journal of Public Health*, *58*(4), 187-193.

Affonso, R. C. L., Voytena, A. P. L., Fanan, S., Pitz, H., Coelho, D. S., Horstmann, A. L., Pereira A., Uarrota V.G., Hillmann, M., Varela, L., Ribeiro-do-Valle, R., Maraschin, M. (2016). Phytochemical composition, antioxidant activity, and the effect of the aqueous extract of coffee (Coffea arabica L.) bean residual press cake on the skin wound healing. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, *2016*.

Ahsan, F., & Bashir, S. (2019). Coffee consumption: health perspectives and drawbacks. *J Nutr Obes*, *2*(1), 1-4.

Akash, M. S. H., Rehman, K., & Chen, S. (2014). Effects of coffee on type 2 diabetes mellitus. *Nutrition*, *30*(7-8), 755-763.

Akbar, Z., Idroes, R., Ginting, B., Karma, T., Rahimah, S., Helwani, Z., & Yusuf, M. (2021, February). Identification of Gayo arabic coffee beans and powder using the FTIR-PCA combination method. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 1087, No. 1, p. 012059). IOP Publishing.

Akbar, Z., Idroes, R., Yusuf, M., Karma, T., Ginting, B., Rahimah, S., ... & Tallei, T. E. (2021, February). Classification of Gayo Arabica coffee ethanol extract using FTIR-PCA. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 667, No. 1, p. 012041). IOP Publishing.

Alamri, E., Rozan, M., & Bayomy, H. (2022). A study of chemical Composition, Antioxidants, and volatile compounds in roasted Arabic coffee. *Saudi Journal of Biological Sciences*, *29*(5), 3133-3139.

Alshammari, G. M., Balakrishnan, A., & Al-Khalifa, A. (2017). Antioxidant effect of Arabian coffee (Coffea arabica L) blended with cloves or cardamom in high-fat diet-fed C57BL/6J mice. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, *16*(7), 1545-1552.

Alves, R. C., Soares, C., Casal, S., Fernandes, J. O., & Oliveira, M. B. P. (2010). Acrylamide in espresso coffee: Influence of species, roast degree and brew length. *Food Chemistry*, *119*(3), 929-934.

Andreou, V.; Strati, I.F.; Fotakis, C.; Liouni, M.; Zoumpoulakis, P.; Sinanoglou, V.J. Herbal Distillates: A New Era of Grape Marc Distillates with Enriched Antioxidant Profile. Food Chem 2018, 253, 171–178, doi:10.1016/j.foodchem.2018.01.162.

Anese, M., Manzocco, L., & Nicoli, M. C. (2006). Modeling the secondary shelf life of ground roasted coffee. *Journal of agricultural and food chemistry*, *54*(15), 5571-5576.

Arya, M., & Rao, L. J. M. (2007). An impression of coffee carbohydrates. *Critical reviews in food science and nutrition*, *47*(1), 51-67.

Ayseli, M. T., Kelebek, H., & Selli, S. (2021). Elucidation of aroma-active compounds and chlorogenic acids of Turkish coffee brewed from medium and dark roasted Coffea arabica beans. *Food chemistry*, *338*, 127821.

Bae, J. H., Park, J. H., Im, S. S., & Song, D. K. (2014). Coffee and health. *Integrative medicine research*, *3*(4), 189-191.

Baqueta, M. R., Caporaso, N., Coqueiro, A., & Valderrama, P. (2020). A review of coffee quality assessment based on sensory evaluation and advanced analytical techniques. *Innovations in Coffee Quality ISBN*, 978-1.

Barbin, D. F., Felicio, A. L. D. S. M., Sun, D. W., Nixdorf, S. L., & Hirooka, E. Y. (2014). Application of infrared spectral techniques on quality and compositional attributes of coffee: An overview. *Food Research International*, *61*, 23-32.

Barrios-Rodríguez, Y., Collazos-Escobar, G. A., & Gutiérrez-Guzmán, N. (2021). ATR-FTIR for characterizing and differentiating dried and ground coffee cherry pulp of different varieties (Coffea Arabica L.). Engenharia Agrícola, 41, 70-77.

Baspinar, B. Ü. Ş. R. A., Eskici, G. Ü. N. A. Y., & Ozcelik, A. O. (2017). How coffee affects metabolic syndrome and its components. *Food & function*, *8*(6), 2089-2101.

Bastian, F., Hutabarat, O. S., Dirpan, A., Nainu, F., Harapan, H., Emran, T. B., & Simal-Gandara, J. (2021). From plantation to cup: Changes in bioactive compounds during coffee processing. *Foods*, *10*(11), 2827.

Belitz, H. D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2009). Coffee, tea, cocoa. *Food chemistry*, 938-970.

Bizzo, M. L. G., Farah, A., Kemp, J. A., & Scancetti, L. B. (2015). Highlights in the history of coffee science related to health. In *Coffee in health and disease prevention* (pp. 11-17). Academic Press.

Bobková, A., Hudáček, M., Jakabová, S., Belej, Ľ., Capcarová, M., Čurlej, J., ... & Demianová, A. (2020). The effect of roasting on the total polyphenols and antioxidant activity of coffee. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, *55*(5), 495-500.

Bolka, M., & Emire, S. (2020). Effects of coffee roasting technologies on cup quality and bioactive compounds of specialty coffee beans. *Food science & nutrition*, *8*(11), 6120-6130.

Brando, C. H. J. (1999). Cereja descascado, desmucilado, fermentado, despolpado ou lavado. In *Congresso Brasileiro De Pesquisas Cafeeiras* (Vol. 25, pp. 342-346).

Broissin-Vargas, L. M., Snell-Castro, R., Godon, J. J., González-Ríos, O., & Suárez-Quiroz, M. L. (2018). Impact of storage conditions on fungal community composition of green coffee beans Coffea arabica L. stored in jute sacks during 1 year. *Journal of Applied Microbiology*, *124*(2), 547-558.

Cämmerer, B., & Kroh, L. W. (2006). Antioxidant activity of coffee brews. *European Food Research and Technology*, *223*, 469-474.

Capek, P., Paulovičová, E., Matulová, M., Mislovičová, D., Navarini, L., & Suggi-Liverani, F. (2014). Coffea arabica instant coffee—chemical view and immunomodulating properties. *Carbohydrate polymers*, *103*, 418-426.

Catelani, T. A., Páscoa, R. N., Santos, J. R., Pezza, L., Pezza, H. R., Lima, J. L., & Lopes, J. A. (2017). A non-invasive real-time methodology for the quantification of antioxidant properties in coffee during the roasting process based on near-infrared spectroscopy. *Food and Bioprocess Technology*, *10*, 630-638.

Choi, B., & Koh, E. (2017). Spent coffee as a rich source of antioxidative compounds. *Food science and biotechnology*, *26*, 921-927.

Clarke, R. J. (Ed.). (2012). *Coffee: Volume 2: Technology* (Vol. 2). Springer Science & Business Media.

Clarke, R.J. (2003) COFFEE | Instant, Editor(s): Benjamin Caballero, Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition),Academic Press, Pages 1493-1498, ISBN

9780122270550,https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00270-4.(https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012227055X002704)

Cordoba, N., Pataquiva, L., Osorio, C., Moreno, F. L. M., & Ruiz, R. Y. (2019). Effect of grinding, extraction time and type of coffee on the physicochemical and flavour characteristics of cold brew coffee. *Scientific reports*, *9*(1), 1-12.

Costea, T., & Sevde, A. (2020). Phenolic content and antioxidant activity of simple and flavoured Turkish coffee. *Studia Universitatis" Vasile Goldis" Arad. Seria Stiintele Vietii (Life Sciences Series)*, *30*(4), 169-178.

Craig AP, Franca AS, Oliveira LS, Irudayaraj J, Ileleji K (2014) Application of elastic net and infrared spectroscopy in the discrimination between defective and non-defective roasted coffees. Talanta 128:393-400. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.05.001

Craig, A. P., Botelho, B. G., Oliveira, L. S., & Franca, A. S. (2018). Mid infrared spectroscopy and chemometrics as tools for the classification of roasted coffees by cup quality. *Food Chemistry*, *245*, 1052-1061.

Craig, A. P., Franca, A. S., & Oliveira, L. S. (2012). Evaluation of the potential of FTIR and chemometrics for separation between defective and non-defective coffees. *Food Chemistry*, *132*(3), 1368-1374.

Craig, A. P., Franca, A. S., Oliveira, L. S., Irudayaraj, J., & Ileleji, K. (2015). Fourier transform infrared spectroscopy and near infrared spectroscopy for the quantification of defects in roasted coffees. *Talanta*, *134*, 379-386.

Davis, A. P., Govaerts, R., Bridson, D. M., & Stoffelen, P. (2006). An annotated taxonomic conspectus of the genus Coffea (Rubiaceae). *Botanical Journal of the Linnean Society*, *152*(4), 465-512.

de Melo Pereira, G. V., de Carvalho Neto, D. P., Júnior, A. I. M., Vásquez, Z. S., Medeiros, A. B., Vandenberghe, L. P., & Soccol, C. R. (2019). Exploring the impacts of postharvest processing on the aroma formation of coffee beans–A review. *Food chemistry*, *272*, 441-452.

del Castillo, M. D., Ames, J. M., & Gordon, M. H. (2002). Effect of roasting on the antioxidant activity of coffee brews. *Journal of agricultural and food chemistry*, *50*(13), 3698-3703.

Derossi, A., Ricci, I., Caporizzi, R., Fiore, A., & Severini, C. (2018). How grinding level and brewing method (Espresso, American, Turkish) could affect the antioxidant activity and bioactive compounds in a coffee cup. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, *98*(8), 3198-3207.

Duangjai, A., Saokaew, S., Goh, B. H., & Phisalprapa, P. (2021). Shifting of physicochemical and biological characteristics of coffee roasting under ultrasound-assisted extraction. *Frontiers in Nutrition*, *8*, 724591.

Duarte, S. M. D. S., Abreu, C. M. P. D., Menezes, H. C. D., Santos, M. H. D., & Gouvêa, C. M. C. P. (2005). Effect of processing and roasting on the antioxidant activity of coffee brews. *Food Science and Technology*, *25*, 387-393.

Dybkowska, E., Sadowska, A., Rakowska, R., Debowska, M., Swiderski, F., & Swiader, K. (2017). Assessing polyphenols content and antioxidant activity in coffee beans according to origin and the degree of roasting. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, *68*(4).

Endeshaw, H., & Belay, A. (2020). Optimization of the roasting conditions to lower acrylamide content and improve the nutrient composition and antioxidant properties of Coffea arabica. *Plos one*, *15*(8), e0237265.

Farah, A., & Donangelo, C. M. (2006). Phenolic compounds in coffee. *Brazilian journal of plant physiology*, *18*, 23-36.

Farah, A., & dos Santos, T. F. (2015). The coffee plant and beans: An introduction. In *Coffee in health and disease prevention* (pp. 5-10). Academic Press.

Ferreira, T., Shuler, J., Guimarães, R., & Farah, A. (2019). Introduction to coffee plant and genetics.

Fiore, A. G., Romaniello, R., Peri, G., & Severini, C. (2008). Quality assessment of roasted coffee blends by hyperspectral image analysis. In *Proceedings of 22nd International Conference on Coffee Science, Campinas, Brazil*.

Fiore, A. G., Severini, C., Romaniello, R., & Peri, G. (2016). Study of physical properties of coffee beans during roasting. Application of hyperspectral image analysis. In *21st International Conference on Coffee ScienceAt: Montpellier (France)*.

Flores-Valdez, M.; Meza-Márquez, O.G.; Osorio-Revilla, G.; Gallardo-Velázquez, T. Identification and Quantification of Adulterants in Coffee (Coffea arabica L.) Using FT-MIR Spectroscopy Coupled with Chemometrics. Foods 2020, 9, 851.

Fuller, M., & Rao, N. Z. (2017). The effect of time, roasting temperature, and grind size on caffeine and chlorogenic acid concentrations in cold brew coffee. *Scientific reports*, *7*(1), 17979.

Ghosh, P., & Venkatachalapathy, N. (2014). Processing and drying of coffee–a review. *Int. J. Eng. Res. Technol*, *3*(12), 784-794.

Ghosh, P., & Venkatachalapathy, N. (2015). Changes in physico-chemical properties of coffee due to hot air assisted microwave drying. *Lipids*, *16*, 10-0.

Giulia, S., Patrizia, R., Chiara, C., Carlo, B., & Erica, L. (2022). Acrylamide in coffee: What is known and what still needs to be explored. A review. *Food Chemistry*, 133406.

Górecki, M., & Hallmann, E. (2020). The antioxidant content of coffee and its in vitro activity as an effect of its production method and roasting and brewing time. *Antioxidants*, *9*(4), 308.

Guenther, H., Anklam, E., Wenzl, T., & Stadler, R. H. (2007). Acrylamide in coffee: review of progress in analysis, formation and level reduction. *Food additives and contaminants*, *24*(sup1), 60-70.

Haile, M., & Kang, W. H. (2019). The harvest and post-harvest management practices' impact on coffee quality. *Coffee-Production and Research*, 1-18.

Han, J. W., Boo, H., & Chung, M. S. (2020). Effects of extraction conditions on acrylamide/furan content, antioxidant activity, and sensory properties of cold brew coffee. *Food science and biotechnology*, *29*, 1071-1080.

Hečimović, I., Belščak-Cvitanović, A., Horžić, D., & Komes, D. (2011). Comparative study of polyphenols and caffeine in different coffee varieties affected by the degree of roasting. *Food chemistry*, *129*(3), 991-1000.

Herawati, D., Giriwono, P. E., Dewi, F. N. A., Kashiwagi, T., & Andarwulan, N. (2019). Critical roasting level determines bioactive content and antioxidant activity of Robusta coffee beans. *Food science and biotechnology*, *28*, 7-14.

Hu, G. L., Wang, X., Zhang, L., & Qiu, M. H. (2019). The sources and mechanisms of bioactive ingredients in coffee. *Food & Function*, *10*(6), 3113-3126.

Humbert, S., Loerincik, Y., Rossi, V., Margni, M., & Jolliet, O. (2009). Life cycle assessment of spray dried soluble coffee and comparison with alternatives (drip filter and capsule espresso). *Journal of Cleaner Production*, *17*(15), 1351-1358.

Illy, A., & Viani, R. (Eds.). (2005). *Espresso coffee: the science of quality*. Academic Press.

Jung, S., Gu, S., Lee, S. H., & Jeong, Y. (2021). Effect of roasting degree on the antioxidant properties of espresso and drip coffee extracted from Coffea arabica cv. Java. *Applied Sciences*, *11*(15), 7025.

Knox, K., & Huffaker, J. S. (1997). What is coffee pp. 1-14, Rosting and Blending pp. 74-80. *Coffe Basics a quick and easy guide, John Wiley and Sons Inc., New York*.

Kocadağlı, T., & Gökmen, V. (2022). Formation of acrylamide in coffee. *Current Opinion in Food Science*, *45*, 100842.

Kolahdouzan, M., & Hamadeh, M. J. (2017). The neuroprotective effects of caffeine in neurodegenerative diseases. *CNS neuroscience & therapeutics*, *23*(4), 272-290.

Küçükkömürler, S., & Özgen, L. (2009). Coffee and Turkish coffee culture. *Pakistan Journal of Nutrition*, *8*(10), 1693-1700.

Kwak, H. S., Ji, S., & Jeong, Y. (2017). The effect of air flow in coffee roasting for antioxidant activity and total polyphenol content. *Food Control*, *71*, 210-216.

Lane, S., Palmer, J., Christie, B., Ehlting, J., & Le, C. (2017). Can cold brew coffee be convenient? A pilot study for caffeine content in cold brew coffee concentrate using high performance liquid chromatography. *The Arbutus Review*, *8*(1), 15-23.

Lantzouraki, D.Z.; Sinanoglou, V.J.; Zoumpoulakis, P.; Proestos, C. Comparison of the Antioxidant and Antiradical Activity of Pomegranate (Punica Granatum L.) by Ultrasound-Assisted and Classical Extraction. Analytical Letters 2016, 49, 969–978, doi:10.1080/00032719.2015.1038550.

Lantzouraki, D.Z.; Sinanoglou, V.J.; Zoumpoulakis, P.G.; Glamočlija, J.; Ćirić, A.; Soković, M.; Heropoulos, G.; Proestos, C. Antiradical–Antimicrobial Activity and Phenolic Profile of Pomegranate (Punica Granatum L.) Juices from Different Cultivars: A Comparative Study. RSC Adv. 2014, 5, 2602–2614, doi:10.1039/C4RA11795F.

Legas Muhammed, B., Hussen Seid, M., & Habte, A. T. (2021). Determination of caffeine and hydrogen peroxide antioxidant activity of raw and roasted coffee beans

around habru woreda, Ethiopia using UV-Vis spectroscopy. *Clinical Pharmacology: Advances and Applications*, 101-113.

Link, J. V., Lemes, A. L. G., Marquetti, I., dos Santos Scholz, M. B., & Bona, E. (2014). Geographical and genotypic classification of arabica coffee using Fourier transform infrared spectroscopy and radial-basis function networks. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, *135*, 150-156.

Ly, B. C. K., Dyer, E. B., Feig, J. L., Chien, A. L., & Del Bino, S. (2020). Research techniques made simple: cutaneous colorimetry: a reliable technique for objective skin color measurement. *Journal of Investigative Dermatology*, *140*(1), 3-12.

Lyman, D. J., Benck, R., Dell, S., Merle, S., & Murray-Wijelath, J. (2003). FTIR-ATR analysis of brewed coffee: effect of roasting conditions. *Journal of agricultural and food chemistry*, *51*(11), 3268-3272.

Martono, Y., Yanuarsih, F. F., Aminu, N. R., & Muninggar, J. (2019, August). Fractionation and determination of phenolic and flavonoid compound from Moringa oleifera leaves. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1307, No. 1, p. 012014). IOP Publishing.

Mehaya, F. M., & Mohammad, A. A. (2020). Thermostability of bioactive compounds during roasting process of coffee beans. *Heliyon*, *6*(11), e05508.

Mendes, L. C., de Menezes, H. C., Aparecida, M., & Da Silva, A. P. (2001). Optimization of the roasting of robusta coffee (C. canephora conillon) using acceptability tests and RSM. *Food quality and preference*, *12*(2), 153-162.) (Ortolá, M. D., Londono, L., Gutiérrez, C. L., & Chiralt, A. (1998). Influence of roasting temperature on physicochemical properties of different coffees. *Food science and technology international*, *4*(1), 59-66.

Meza-Márquez, O. G., Gallardo-Velázquez, T., & Osorio-Revilla, G. (2010). Application of mid-infrared spectroscopy with multivariate analysis and soft independent modeling of class analogies (SIMCA) for the detection of adulterants in minced beef. *Meat Science*, *86*(2), 511-519.

Miłek, M., Młodecki, Ł., & Dżugan, M. (2021). Caffeine content and antioxidant activity of various brews of specialty grade coffee. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, *20*(2), 179-188.

Monje, A. F. B., Parrado, L. X., & Gutiérrez-Guzmán, N. (2018). ATR-FTIR for discrimination of espresso and americano Coffee pods.

Mussatto, S. I., Machado, E. M., Martins, S., & Teixeira, J. A. (2011). Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food and Bioprocess Technology*, *4*, 661-672.

Naidu, M. M., Sulochanamma, G., Sampathu, S. R., & Srinivas, P. (2008). Studies on extraction and antioxidant potential of green coffee. *Food Chemistry*, *107*(1), 377-384.

Nakilcioğlu-Taş, E. (2018). The effects of sugar addition and degree of roast on the bioactive compounds and antioxidant activity of Turkish-style coffee brews. *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research*, *52*(3), 456-466.

Nandiyanto, A. B. D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). How to read and interpret FTIR spectroscope of organic material. Indonesian Journal of Science and Technology, 4(1), 97-118.

Narita, Y., & Inouye, Flores-Valdez K. (2015). Chlorogenic acids from coffee: Coffee in health and disease prevention. *Elsevier*, *238*, 189-199.

Natella, F., & Scaccini, C. (2012). Role of coffee in modulation of diabetes risk. *Nutrition reviews*, *70*(4), 207-217.

Nicoli, M. C., Calligaris, S., & Manzocco, L. (2009). Shelf-life testing of coffee and related products: Uncertainties, pitfalls, and perspectives. *Food Engineering Reviews*, *1*, 159-168.

Obeidat, S. M., Hammoudeh, A. Y., & Alomary, A. A. (2018). Application of FTIR spectroscopy for assessment of green coffee beans according to their origin. *Journal of Applied Spectroscopy*, *84*, 1051-1055.

Odžaković, B., Džinić, N., Kukrić, Z., & Grujić, S. (2016). Effect of roasting degree on the antioxidant activity of different Arabica coffee quality classes. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria*, *15*(4), 409-417.

Oosterveld, A., Voragen, A. G. J., & Schols, H. A. (2003). Effect of roasting on the carbohydrate composition of Coffea arabica beans. *Carbohydrate Polymers*, *54*(2), 183-192.

Pazmiño-Arteaga, J., Gallardo, C., González-Rodríguez, T., & Winkler, R. (2022). Loss of sensory cup quality: Physiological and chemical changes during green coffee storage. *Plant Foods for Human Nutrition*, *77*(1), 1-11.

Perez-Martinez, M., Caemmerer, B., De Peña, M. P., Cid, C., & Kroh, L. W. (2010). Influence of brewing method and acidity regulators on the antioxidant capacity of coffee brews. *Journal of agricultural and food chemistry*, *58*(5), 2958-2965.

Phaniendra, A., Jestadi, D. B., & Periyasamy, L. (2015). Free radicals: properties, sources, targets, and their implication in various diseases. *Indian journal of clinical biochemistry*, *30*, 11-26.

Pokorná, J., Venskutonis, P. R., Kraujalyte, V., Kraujalis, P., Dvořák, P., Tremlová, B., ... & Ošťádalová, M. (2015). Comparison of different methods of antioxidant activity evaluation of green and roast C. Arabica and C. Robusta coffee beans. *Acta alimentaria*, *44*(3), 454-460.

Priftis, A., Stagos, D., Konstantinopoulos, K., Tsitsimpikou, C., Spandidos, D. A., Tsatsakis, A. M., ... & Kouretas, D. (2015). Comparison of antioxidant activity between green and roasted coffee beans using molecular methods. *Molecular medicine reports*, *12*(5), 7293-7302.

Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free radical biology and medicine*, *26*(9-10), 1231-1237.

Reis, N., Franca, A. S., & Oliveira, L. S. (2013). Discrimination between roasted coffee, roasted corn and coffee husks by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy. *LWT-Food Science and Technology*, *50*(2), 715-722.

Reis, N., Franca, A. S., & Oliveira, L. S. (2013). Performance of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy and chemometrics for detection of multiple adulterants in roasted and ground coffee. *LWT-Food Science and Technology*, *53*(2), 395-401.

Rendón, M. Y., dos Santos Scholz, M. B., & Bragagnolo, N. (2018). Physical characteristics of the paper filter and low cafestol content filter coffee brews. *Food research international*, *108*, 280-285.

Ribeiro, J. S., Ferreira, M. M., & Salva, T. J. G. (2011). Chemometric models for the quantitative descriptive sensory analysis of Arabica coffee beverages using near infrared spectroscopy. *Talanta*, *83*(5), 1352-1358.

Ribeiro, J. S., Salva, T. J., & Ferreira, M. M. (2010). Chemometric studies for quality control of processed Brazilian coffees using drifts. *Journal of Food Quality*, *33*(2), 212-227.

Saeed Alkaltham, M., Musa Özcan, M., Uslu, N., Salamatullah, A. M., & Hayat, K. (2020). Effect of microwave and oven roasting methods on total phenol, antioxidant activity, phenolic compounds, and fatty acid compositions of coffee beans. *Journal of Food Processing and Preservation*, *44*(11), e14874.

Santini, A., Ferracane, R., Mikušová, P., Eged, Š., Šrobárová, A., Meca, G., ... & Ritieni, A. (2011). Influence of different coffee drink preparations on ochratoxin A content and evaluation of the antioxidant activity and caffeine variations. *Food Control*, *22*(8), 1240-1245.

Sarino, Jun & Bayas, Melvin & Arboleda, Edwin & Guevarra, Emeline & Dellosa, Rhowel. (2019). Classification Of Coffee Bean Degee Of Roast Using Image Processing And Neural Network. International Journal of Scientific & Technology Research

Schouten, M. A., Tappi, S., & Romani, S. (2020). Acrylamide in coffee: formation and possible mitigation strategies–a review. *Critical reviews in food science and nutrition*, *60*(22), 3807-3821.

Seninde, D. R., & Chambers IV, E. (2020). Coffee flavor: A review. *Beverages*, *6*(3), 44.

Sentkowska, A., Jeszka-Skowron, M., & Pyrzynska, K. (2016). Comparative studies on the antioxidant properties of different green coffee extracts. *MOJ Food Process. Technol*, *3*(2), 1-6.

Silva, L., Oliveira, L., & Franca, A. (2011). Fourier transform infra-red (FTIR) spectroscopy applied to the detection of roasted coffee adulteration with spent coffee grounds. In *Pure and applied chemistry international conference (food safety) p219-221*.

Silvarolla, M. B., Mazzafera, P., & Fazuoli, L. C. (2004). A naturally decaffeinated arabica coffee. *Nature*, *429*(6994), 826-826.

Stanek, N., Zarębska, M., Biłos, Ł., Barabosz, K., Nowakowska-Bogdan, E., Semeniuk, I., ... & Szkutnik, K. (2021). Influence of coffee brewing methods on the

chromatographic and spectroscopic profiles, antioxidant and sensory properties. *Scientific reports*, *11*(1), 21377.

Sukoco, A., Novenda, I., Kuswardhani, N., & Sari, P. (2021, March). Chemical compounds and antioxidant activity in caffeinated and decaffeinated green robusta coffee beans enriched with ginger extract. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 709, No. 1, p. 012035). IOP Publishing.

Sulistyaningtyas, A. R., & Wilson, W. (2018). The potential of liquid tofu waste in increasing antioxidant activity of robusta green coffee. *Biosaintifika: Journal of Biology & Biology Education*, *10*(2), 356-361.

Sunarharum, W. B., Williams, D. J., & Smyth, H. E. (2014). Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective. Food research international, 62, 315-325.

Velásquez, S., & Banchón, C. (2022). Influence of pre-and post-harvest factors on the organoleptic and physicochemical quality of coffee: a short review. *Journal of Food Science and Technology*, 1-13.

Verma, R. (2022). Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. 10.13140/RG.2.2.21043.71206.

von Blittersdorff, M., & Klatt, C. (2017). The grind—Particles and particularities. In *The craft and science of coffee* (pp. 311-328). Academic Press.

Wadhawan, M., & Anand, A. C. (2016). Coffee and liver disease. *Journal of clinical and experimental hepatology*, *6*(1), 40-46.

Wang, X., & Lim, L. T. (2015). Physicochemical characteristics of roasted coffee. In *Coffee in health and disease prevention* (pp. 247-254). Academic Press.

Wiercigroch, E., Szafraniec, E., Czamara, K., Pacia, M. Z., Majzner, K., Kochan, K., ... & Malek, K. (2017). Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *185*, 317-335.

Wierzejska, R. (2017). Can coffee consumption lower the risk of Alzheimer's disease and Parkinson's disease? A literature review. *Archives of Medical Science*, *13*(3), 507-514.

Wolska, J., Janda, K., Jakubczyk, K., Szymkowiak, M., Chlubek, D., & Gutowska, I. (2017). Levels of antioxidant activity and fluoride content in coffee infusions of arabica,

robusta and green coffee beans in according to their brewing methods. *Biological Trace Element Research*, *179*, 327-333.

Wongsa, P., Khampa, N., Horadee, S., Chaiwarith, J., & Rattanapanone, N. (2019). Quality and bioactive compounds of blends of Arabica and Robusta spray-dried coffee. *Food Chemistry*, *283*, 579-587.

Yalcinkaya, C., Abdalla, H. S., & BAKKALBAŞI, E. (2022). Bioactive compounds, antioxidant activity, physical and sensory characteristics of Mırra coffee. *Food Science and Technology*, *42*.

Yashin, A., Yashin, Y., Wang, J. Y., & Nemzer, B. (2013). Antioxidant and antiradical activity of coffee. *Antioxidants*, *2*(4), 230-245.

Yu, J. M., Chu, M., Park, H., Park, J., & Lee, K. G. (2021). Analysis of volatile compounds in coffee prepared by various brewing and roasting methods. *Foods*, *10*(6), 1347.

Zhang, C., Wang, C., Liu, F., & He, Y. (2016). Mid-infrared spectroscopy for coffee variety identification: comparison of pattern recognition methods. *Journal of Spectroscopy*, *2016*.

Zou, Y., Gaida, M., Franchina, F. A., Stefanuto, P. H., & Focant, J. F. (2022). Distinguishing between Decaffeinated and Regular Coffee by HS-SPME-GC× GC-TOFMS, Chemometrics, and Machine Learning. *Molecules*, *27*(6), 1806.

Αρβανιτογιάννης, Ι. Σ., Σάνδρου, Δ., & Κούρτης, Λ. (2001). Ασφάλεια Τροφίμων: Εφαρμογή της ανάλυσης επικινδυνότητας και κρίσιμων σημείων ελέγχου (HACCP) στις βιομηχανίες τροφίμων και ποτών. *Εκδόσεις University Studio Press Θεσσαλονίκη*.

Γεράρδης, Τ. (1998). Ο καφές ένα αραβικό παραμύθι. Πρώτη Έκδοση, σελ. 81-102, Τροχαλία, Αθήνα.

Πηγές στο διαδίκτυο:

- Crawford, C. (2018, 10 Ιανουαρίου), Six Reasons Why French Press Makes the Best Coffee, LifeHack. Διαθέσιμο στο: https://www.lifehack.org/374773/6-reasons-why-french-press-makes-the-best-coffee (Ανακτήθηκε στις 24 Ιανουαρίου 2023.)

- Καφεόδεντρο, Medflora. Διαθέσιμο στο: **https://medfloraacademy.org/%CE%BA%CE%B1%CF%86%CE%B5%CF%8C%CE%B4%CE%B5%CE%BD%CF%84%CF%81%CE%BF/** (Ανακτήθηκε 29 Ιανουαρίου 2023.)
- Οικογένεια Μπακαδήμα. Διαθέσιμο στο :**https://mpakadimas.gr/eng/products/c/c:209-kafedes** (Ανακτήθηκε στις 17 Ιανουαρίου 2023.)
- Τι είναι οι ελεύθερες ρίζες, New life health centre. Διαθέσιμο στο: **https://newlife.com.cy/free-radicals/** (Ανακτήθηκε 20 Ιανουαρίου 2023.)
- Debra Rose Wilson, Zawn Villines, How do free radicals affect the body?. Διαθέσιμο στο: **https://www.medicalnewstoday.com/articles/318652#How-do-free-radicals-damage-the-body** (Ανακτήθηκε 20 Ιανουαρίου 2023.)
- International Coffee Organization, (2023), Total production by exporting countries. Διαθέσιμο στο: https://www.ico.org/prices/po-production.pdf (Ανακτήθηκε στις 17 Ιανουαρίου 2023.)
- Myhrvold, N. (2023), Coffee roasting, Encyclopedia Britannica. Διαθέσιμο στο: https://www.britannica.com/topic/coffee-roasting (Τελευταία τροποποίηση στις 20 Ιανουαρίου 2023. Ανακτήθηκε στις 1 Φεβρουαρίου 2023.)
- National Coffee Association of U.S.A., Inc «10 Steps from Seed to Cup». Διαθέσιμο στο: https://www.ncausa.org/about-coffee/10-steps-from-seed-to-cup (Ανακτήθηκε στις 4 Δεκεμβρίου 2022.)
- Παναγιωτοπούλου Μ. (2014) Η επίδραση του καφέ στην υγεία – ThinkFree. Διαθέσιμο στο: https://www.thinkfree.gr/%CE%B7-%CE%B5%CF%80%CE%AF%CE%B4%CF%81%CE%B1%CF%83%CE%B7-%CF%84%CE%BF%CF%85-%CE%BA%CE%B1%CF%86%CE%AD-%CF%83%CF%84%CE%B7%CE%BD-%CF%85%CE%B3%CE%B5%CE%AF%CE%B1/?fbclid=IwAR3jOy8cUQfgrgv125RgHUq_VbW6e5CN8_8P_7eSHp9Js9aLoHPws19gW8E (Ανακτήθηκε 29 Ιανουαρίου 2023.)

Πηγές Εικόνων:

- Εικόνα 1: Farah, A., & dos Santos, T. F. (2015). The coffee plant and beans: An introduction. In *Coffee in health and disease prevention* (pp. 5-10). Academic Press.
- Εικόνα 2: Private Tour - Coffee Tour / Gastronomic Tour (Cultivations)
- Εικόνα 3: Pazmiño-Arteaga, J., Gallardo, C., González-Rodríguez, T., & Winkler, R. (2022). Loss of sensory cup quality: Physiological and chemical changes during green coffee storage. *Plant Foods for Human Nutrition*, *77*(1), 1-11.
- Εικόνες 4, 5 : Brando, C. H. J. (1999). Cereja descascado, desmucilado, fermentado, despolpado ou lavado. In *Congresso Brasileiro De Pesquisas Cafeeiras* (Vol. 25, pp. 342-346).
- Εικόνα 6: https://newlife.com.cy/free-radicals/
- Εικόνα 16: Ly, B. C. K., Dyer, E. B., Feig, J. L., Chien, A. L., & Del Bino, S. (2020). Research techniques made simple: cutaneous colorimetry: a reliable technique for objective skin color measurement. *Journal of Investigative Dermatology*, *140*(1), 3-12.

Πηγές Σχημάτων:

- Σχήμα 4-1: Martono, Y., Yanuarsih, F. F., Aminu, N. R., & Muninggar, J. (2019, August). Fractionation and determination of phenolic and flavonoid compound from Moringa oleifera leaves. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1307, No. 1, p. 012014). IOP Publishing.