



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ
ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΒΟΤΑΝΙΚΗ
ΔΙΑΦΟΡΟΠΟΙΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΧΥΜΟΥ
ΜΑΝΤΑΡΙΝΙΟΥ ΜΕ ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΙ
ΧΗΜΕΙΟΜΕΤΡΙΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ:

ΦΩΤΙΑΛΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Α.Μ:1237

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ:

ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΜΠΑΔΕΚΑ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ

Πίνακας Περιεχομένων

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
----------------------	----------

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

A.1 Προέλευση και εξάπλωση εσπεριδοειδών-μανταρινιάς.....	7
A.2 Ευρωπαϊκή και Παγκόσμια παραγωγή μανταρινιών και ο ρόλος της Ελλάδας.....	7
A.3 Η καλλιέργεια της μανταρινιάς.....	11
A.4 Μορφολογικά Χαρακτηριστικά.....	11
A.5 Πολλαπλασιασμός Μανταρινιάς.....	16
A.6 Υποκείμενα Μανταρινιάς.....	17
A.7 Ποικιλίες – Κλώνοι – Είδη – Υβρίδια Μανταρινιάς.....	20
A.8 Χημική σύσταση και θρεπτική αξία.....	26
A.9 Πτητικά Συστατικά Μανταρινιών.....	29
A.10 Τεχνικές απομόνωσης πτητικών ενώσεων.....	35
A.11 Ανασκόπηση Βιβλιογραφίας για διαχωρισμό μανταρινοχυμών.....	39

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

B.1 Συγκομιδή δειγμάτων και ταξινόμηση.....	41
B.2 Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων.....	43
B.3 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών με την τεχνική μικροεκχύλισης Στερεάς φάσης διά του υπερκείμενου χώρου.....	45
B.4 Προσδιορισμός οργανικών οξέων με HPLC	48
B.5 Στατιστική Ανάλυση	48

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Γ.1 Αποτελέσματα συμβατικών φυσικοχημικών παραμέτρων.....	54
Γ.2 Αποτελέσματα οργανικών οξέων.....	59
Γ.3 Αποτελέσματα προσδιορισμού πτητικών ενώσεων.....	66
Γ.4 Στατιστική διαφοροποίηση ποικιλιών.....	77

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη της βοτανικής ταξινόμησης του χυμού μανταρινιού μέσω της αξιολόγησης των φυσικοχημικών παραμέτρων, του πτητικού προφίλ και της περιεκτικότητας σε οργανικά οξέα. Στόχος της εργασίας ήταν η εύρεση των παραμέτρων εκείνων που θα χρησιμοποιηθούν ως κριτήριο διαφοροποίησης μεταξύ των ποικιλιών. Συνολικά συλλέχθηκαν 39 δείγματα τα οποία ανήκαν σε 5 Ελληνικές ποικιλίες, Κλημεντίνη Αιτ/νίας (19), Νόβα Άρτας (6), Κοινό Ρόδου (14), Ντόπιο Χίου (5) και Ορτανίκ Λακωνίας (5).

Αρχικά σε όλα τα δείγματα έγινε προσδιορισμός συμβατικών φυσικοχημικών παραμέτρων όπως pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα (G), δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh), ολικά διαλυμένα στερεά (TDS), ολικά σάκχαρα (TSS) και ογκομετρούμενη οξύτητα. Ακολούθησε προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε οργανικά οξέα που αποτελούν κυρίαρχα συστατικά του χυμού, όπως το κιτρικό, το μηλικό, το φορμικό και το οξαλικό οξύ με τη χρήση υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή συστοιχίας διοδίων (HPLC-DAD). Τέλος πραγματοποιήθηκε ημι-ποσοτικός προσδιορισμός του πτητικού προφίλ των δειγμάτων με μικροεκύλιση στερεάς φάσης δια του υπερκείμενου χώρου με αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας.

Τα δεδομένα που λήφθηκαν, υποβλήθηκαν σε στατιστική επεξεργασία αρχικά με την Ανάλυση Διακύμανσης ANOVA με σκοπό τον έλεγχο της σημαντικότητας των παραμέτρων. Ακολούθησε Πολυμεταβλητή Ανάλυση Διακύμανσης MANOVA ώστε να καθοριστούν εκείνες οι παράμετροι που είναι σημαντικές για τη διαφοροποίηση των δειγμάτων χυμού μανταρινιού. Στη συνέχεια, ακολούθησε Γραμμική Διαχωριστική Ανάλυση (LDA) με σκοπό το διαχωρισμό, την πρόβλεψη και ταξινόμηση των δειγμάτων χυμού μανταρινιού ως προς την ποικιλία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι χρησιμοποιώντας τις φυσικοχημικές παραμέτρους ως μεταβλητή κατατάχθηκαν ορθά το 73,5% των δειγμάτων χωρίς να υπάρχει υψηλή διαφοροποίηση μεταξύ των ποικιλιών. Περαιτέρω, χρήση της περιεκτικότητας σε οργανικά οξέα ως παραμέτρους οδήγησε στην ορθή κατάταξη κατά 79,6% των δειγμάτων ξεχωρίζοντας ελαφρώς την ποικιλία Ορτανίκ Λακωνίας από τις υπόλοιπες. Το πτητικό προφίλ κατέταξε ορθά το 83,3% των δειγμάτων και διαφοροποίησε την ποικιλία Ντόπιο Χίου σε σχέση με τις υπόλοιπες που εμφανίζουν μικρότερες διαφορές ως προς το πτητικό τους κλάσμα.

Αυξάνοντας τον αριθμό των μεταβλητών κατά τη στατιστική ανάλυση (συνδυασμοί παραμέτρων) παρατηρήθηκε αύξηση στο ποσοστό διαφοροποίησης των ποικιλιών καθώς και ο συνδυασμός όλων. Ο συνδυασμός όλων των παραμέτρων έδωσε διαφοροποίηση 85,4%, ωστόσο ο συνδυασμός που έδωσε τη μεγαλύτερη διαφοροποίηση ήταν των φυσικοχημικών παραμέτρων σε συνδυασμό με τα οργανικά οξέα όπου τα δείγματα διαχωρίζονταν κατά 87,8%, υποδεικνύοντας ότι η χρήση της συνδυασμού περισσότερων παραμέτρων αυξάνει το ποσοστό διαφοροποίησης.

ABSTRACT

This study focuses on the investigation of mandarin juice and the evaluation of its physicochemical, organoleptic, and biochemical characteristics with the aim of its botanical classification. The objective was to identify specific parameters that could serve as criteria for differentiating between cultivars. A total of 49 samples were collected, belonging to five Greek varieties: Clementine of Aetolia-Acarnania, Nova of Arta, Common of Rhodes, Local of Chios, and Ortanique of Laconia.

Initially, conventional physicochemical parameters were determined in all samples, such as pH, electrical conductivity, redox potential, total dissolved solids (TDS), °Brix, and titratable acidity using a conductivity meter. Subsequently, the content of the samples in characteristic organic acids, which are the main constituents of the juice, such as citric, malic, formic, and oxalic acid, was determined using high-performance liquid chromatography with a diode array detector (HPLC-DAD). Finally, a semi-quantitative determination of the volatile profile of the samples was carried out using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC–MS).

The results of these analyses were statistically processed (MANOVA-LDA) and classified using the cross-validation method. Using the physicochemical parameters as variables, 73.5% of the observations were correctly classified, though without significant differentiation among the cultivars. Statistical analysis of the organic acid content correctly classified 79.6% of the observations and slightly distinguished the Ortanique of Laconia variety, though without major differences. Processing of the volatile profile correctly classified 83.3% of the observations and differentiated the Local of Chios variety compared to the others, which showed smaller differences in their volatile fraction.

It was further observed that increasing the number of variables in the statistical analysis led to an increase in the differentiation rate among the cultivars, with combined parameters also yielding improved results. Notably, the combination of physicochemical parameters with organic acids provided the highest differentiation (87.8%), while the combination of all parameters resulted in 85.4%.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα εσπεριδοειδή προέρχονται από την Ν.Α Ασία και στην Ευρώπη ήρθαν από τους Πορτογάλους τον 16ο μ.Χ.. Τα εσπεριδοειδή ανήκουν στην οικογένεια Rutaceae, υποοικογένεια Aurantioideae στη φυλή Citrae και στην υποφυλή Citrinae. Είναι δένδρα μονόκορμα και σε ύψος περίπου 60-120 εκατοστά αρχίζουν να εκφύονται οι κύριοι βραχίονες. Ο κορμός του δένδρου είναι κυλινδρικός, εκτός από τα δένδρα μεγάλης ηλικίας πάνω στα οποία σχηματίζονται ράχες. Τα φύλλα διατάσσονται ελικοειδώς γύρω από τον νέο βλαστό. Το μέγεθος των φύλλων ποικίλει ανάλογα με το είδος του φυτού π.χ. τα φύλλα της μανταρινιάς είναι μικρότερα από εκείνα της λεμονιάς. Οι μίσχοι των φύλλων φέρουν μικρά, μεγάλα ή καθόλου πτερύγια. Ο καρπός των εσπεριδοειδών είναι ράγα- εσπερίδιον που αποτελείται από τον φλοιό και τη σάρκα, όπου το έγχρωμο τμήμα λέγεται flavedo και το λευκό albedo. Στα εσπεριδοειδή διακρίνονται δύο είδη οφθαλμών, οι ξυλοφόροι ή βλαστοφόροι και οι μικτοί (Βασιλακάκης- Θερίος 1996). Τα κυριότερα είδη των εσπεριδοειδών είναι τα ακόλουθα: πορτοκαλιά, μανταρινιά, λεμονιά, γκρεϊπ φρουτ, νεραντζιά, λιμμετία, περγαμότο, κιτριά, φράπα, κομκουάτ (Πρωτοπαπαδάκης, 2016).

Τα εσπεριδοειδή είναι δένδρα που μπορούν να καλλιεργηθούν σε περιοχές με θερμοκρασία μεταξύ 13 – 37 °C. Η αντοχή των δένδρων στο κρύο έχει να κάνει κυρίως με το είδος.

Βασική προϋπόθεση για μία εσπεριδοκαλλιέργεια είναι να υπάρχει νερό. Τα εδάφη στα οποία ευδοκιμούν είναι ευρείας κλίμακας από αμμώδη έως αργιλώδη, όμως αυτά τα οποία είναι καλύτερα για τα εσπεριδοειδή πρέπει να είναι εδάφη καλά αποστραγγιζόμενα, μη αλατούχα, βαθιά και να μην έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε ασβέστιο (Βασιλακάκης - Θερίος 1996). Οι πιο πολλές ποικιλίες των εσπεριδοειδών ανέχονται τις σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, αλλά οι απότομες αυξήσεις της θερμοκρασίας σε επίπεδα ψηλότερα των κανονικών ή οι υπερβολικά υψηλές θερμοκρασίες, που συνοδεύονται από χαμηλή σχετική υγρασία, συνήθως είναι επιζήμιες.

Τα εσπεριδοειδή στην Ελλάδα είναι κύρια πηγή εισοδήματος για αρκετές οικογένειες αλλά και ως συμπληρωματική πηγή εισοδήματος για κάποιες άλλες. Οι περισσότερες εκτάσεις στην χώρα μας καλλιεργούνται από πορτοκαλιές μετά ακολουθούν οι μανταρινιές και οι λεμονιές, ενώ υπάρχει και ένας μικρός αριθμός στρεμμάτων στα

οποία καλλιεργούνται κιτριές, νεραντζιές, φράπες, περγαμοτιές, γκρέιπ φρουτ και κουμκουάτ (<http://www.ks-minerals-and-agriculture.com/>). Οι περιοχές με τη μεγαλύτερη παραγωγή εσπεριδοειδών στην Ελλάδα είναι η Αργολίδα, η Άρτα, η Αιτωλοακαρνανία, η Ηλεία, η Λακωνία, τα Χανιά, η Αχαΐα και η Θεσπρωτία. Υπάρχουν, όμως, και άλλες περιοχές οι οποίες παράγουν εσπεριδοειδή.

Η μανταρινιά είναι δένδρο μικρού μεγέθους με ευλύγιστους βλαστούς και το φύλλωμά της είναι πυκνό και αποτελείται από μικρά, ωοειδή, δερματώδη και βαθυπράσινα φύλλα. Είναι από τα πιο ανθεκτικά στο ψύχος είδος εσπεριδοειδών, εκτός από κάποιες ποικιλίες μανταρινιών που είναι ευαίσθητες. Ο καρπός του μανταρινιού μοιάζει με αυτόν του πορτοκαλιού με τη διαφορά ότι είναι μικρότερος και σχήματος ελλειψοειδές (isofruit.gr).

Στις ημέρες μας η γνώση της σύστασης των προϊόντων και των παραπροϊόντων που καταναλώνουμε είναι πολύ σημαντική. Στην παρούσα έρευνα έγινε μια προσπάθεια διαχωρισμού των χυμών από μανταρίνι που συλλέχθηκαν ανά την Ελλάδα με βάση τα πτητικά τους συστατικά, την περιεκτικότητά τους σε ορισμένα οργανικά οξέα και ορισμένες συμβατικές φυσικοχημικές παραμέτρους.

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

A.1. Προέλευση και εξάπλωση εσπεριδοειδών-μανταρινιάς

Πολλά είδη εσπεριδοειδών, όπως και η μανταρινιά, απαντώνται ως ιθαγενή φυτά στην Νοτιοανατολική Ασία, κυρίως στην Κίνα και στο νότιο Βιετνάμ, και προέρχονται από την νοτιοανατολική πλευρά των Ιμαλαΐων. Η ιστορία του καρπού εικάζεται ότι ξεκινά 3.000 χρόνια πίσω στην Κίνα. Πιθανολογείται ότι το όνομα του φρούτου προέρχεται από τους Μανδαρίνους τους ανώτερους κρατικούς λειτουργούς του κράτους της Κίνας, των οποίων οι στολές είχαν παρόμοιο χρώμα και στην καθημερινότητα τους χρησιμοποιούσαν αυτά τα φρούτα σαν δώρα. Στην Ευρώπη τα εσπεριδοειδή μεταφέρθηκαν από τους Πορτογάλους κατά τον 16^ο αιώνα ενώ στην Ελλάδα το φυτό ήρθε πρώτη φορά από τον Ρώσο ναύαρχο Λογγίνο Χέιντεν ο οποίος ήταν ένα από τους τρεις διοικητές του στόλου των Μεγάλων Δυνάμεων (Αγγλία-Γαλλία-Ρωσία) που βοήθησε κατά την Ελληνική Επανάσταση έναντι των Τούρκων στη ναυμαχία του Ναβαρίνου το 1827 (Βασιλακάκης, Θεριός, 1996).

Τα εσπεριδοειδή αποτελούν καρπούς παγκοσμίου ενδιαφέροντος μιας και καλλιεργούνται σε περισσότερες από 100 χώρες ανά τον κόσμο. Η καλλιέργεια τους ευνοείται στην τροπική και υποτροπική ζώνη οι οποίες παρέχουν τις βέλτιστες κλιματικές και εδαφολογικές συνθήκες για την ανάπτυξη των δέντρων. Μάλιστα οι περιοχές στις οποίες καλλιεργούνται τα περισσότερα εσπεριδοειδή περιορίζονται μεταξύ του Βορείου και Νοτίου ημισφαιρίου με γεωγραφικό πλάτος 20° έως 40° (Βασιλακάκης, Θεριός, 1996).

Στην Ελλάδα η καλλιέργεια των εσπεριδοειδών περιορίζεται σε περιοχές όπου υπάρχουν ευνοϊκές κλιματολογικές και εδαφολογικές συνθήκες. Η κύρια περιοχή καλλιέργειας είναι η Πελοπόννησος, (Κορινθία, Αργολίδα, Αχαΐα και Λακωνία), η Αττική, η Κρήτη (Χανιά), η Ήπειρος (Άρτα), η Κεντρική Ελλάδα (Αιτωλοακαρνανία) και η Χίος (Πρωτοπαπαδάκης, 2016).

A.2. Ευρωπαϊκή και Παγκόσμια παραγωγή μανταρινιών και ο ρόλος της Ελλάδας

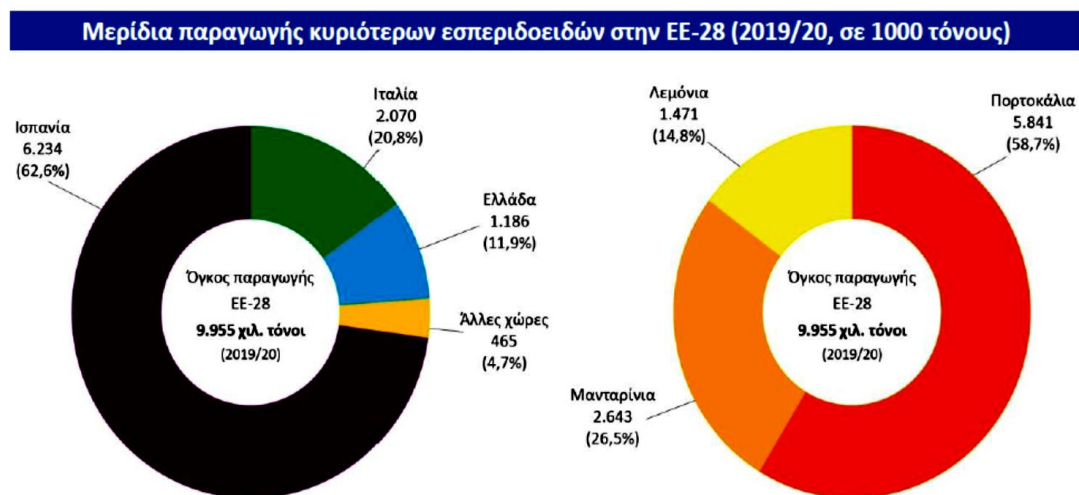
Η καλλιέργεια και η εξαγωγή των εσπεριδοειδών γενικότερα αλλά και των μανταρινιών αποτελεί μια σημαντική πηγή εσόδων για την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) και ιδιαίτερα

για χώρες της Νότιας Ευρώπης όπου το κλίμα ευνοεί την καλλιέργεια εσπεριδοειδών. Κατά την περίοδο 2019/2020 η συγκομιδή των χωρών της Ε.Ε υπολογίστηκε σε περίπου 10 εκατομμύρια τόνους, μειωμένη κατά 13% σε σύγκριση με την περσινή περίοδο και πτώση που αποδίδεται στη μείωση της παραγωγής της Ιταλίας (-20%) και της Ισπανίας(-10%) λόγω δυσμενών καιρικών συνθηκών. Στον πίνακα 1 παρατίθενται οι ποσότητες παραγόμενων εσπεριδοειδών και η κατανομή τους ανά είδος και χώρα στο σχήμα 1:

Πίνακας 1. Ποσότητες παραγωγής και κατανάλωσης εσπεριδοειδών στην ΕΕ.

Παραγωγή και κατανάλωση ορισμένων νωπών εσπεριδοειδών στην ΕΕ-28 (σε 1000 τόνους)						
	Πορτοκάλια		Μανταρίνια		Λεμόνια	
	2019/20*	2018/19	2019/20*	2018/19	2019/20*	2018/19
Παραγωγή νωπών προϊόντων	5.842	6.505	2.643	3.213	1.471	1.684
(-) Νωπά προς μεταποίηση	1.045	1.249	204	355	224	253
(+) Εισαγωγές	1.050	1.012	500	483	600	545
(-) Εξαγωγές	300	357	245	246	80	82
(=) Κατανάλωση νωπών	5.547	5.911	2.694	3.095	1.767	1.894

Πηγή: USDA/FAS, EU-28 Citrus Annual, GAIN Report, 10.12.2019, (*) Εκτίμηση



Πηγή: USDA/FAS, EU-28 Citrus Annual, GAIN Report, 10.12.2019

Σχήμα 1. Κατανομή εσπεριδοειδών ανά χώρα και είδος

Η παραγωγή μανταρινιών στην Ε.Ε, εκτιμάται πως θα περιοριστεί την περίοδο 2019/20 σε 2,6 εκατ. τόνους όπως σημειώνεται στο σχήμα 1 και στον πίνακα 1, σημειώνοντας μείωση ως προς την προηγούμενη (-18%). Αυτή η διαφορά αποδίδεται στην πτώση της παραγωγής στην Ισπανία (-16%) και κυρίως στην Ιταλία (-32%), ενώ η παραγωγή της Ελλάδος δεν φαίνεται να παρουσιάζει μεταβολή, εκτιμώμενη σε 178 χιλ. τόνους (πηγή: usda/fas eu28 citrus annual gain report 10.12.2019) .

Όσον αφορά τις εισαγωγές από τρίτες χώρες φαίνεται ότι θα παρουσιάσουν άνοδο οι εισαγωγές των μανταρινιών μιας και η παραγωγή χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης είτε διατίθεται για εξαγωγές είτε για εσωτερική κατανάλωση σε τέτοιο σημείο που οι ανάγκες μένουν ακάλυπτες. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι αυξήθηκε ο όγκος εισαγωγών μανταρινιών στην Ε.Ε. την περίοδο 2018/19 ως προς την προηγούμενη πενταετία κατά 15%, προερχόμενες κυρίως από το Μαρόκο, τη Νότια Αφρική και το Ισραήλ περίπου 365 χιλ. τόνοι σύνολο (πηγή: usda/fas eu28 citrus annual gain report 10.12.2019)

Παρατηρώντας το σχήμα 1 φαίνεται ότι Ισπανία, Ιταλία και Ελλάδα έχουν τη μερίδα του λέοντος στην παραγωγή εσπεριδοειδών στην Ε.Ε. Όσον αφορά τις εξαγωγές ανά τον κόσμο η αγορά νωπών μανταρινιών της Ε.Ε. με όγκο κατανάλωσης της τάξεως των 3.095 χιλ. τόνων την περίοδο 2018/19 αποτελεί, μετά την τεράστια αγορά της Κίνας (20.735 χιλ. τόνοι), τη δεύτερη μεγαλύτερη αγορά σε παγκόσμιο επίπεδο. Υστερεί ωστόσο στις εξαγωγές προς τρίτες χώρες με όγκο 246 χιλ. τόνων, επίπεδο που την κατατάσσει στην 5η θέση, μετά την Κίνα, την Τουρκία, το Μαρόκο και τη Νότια Αφρική. Στις εξαγωγές μανταρινιών κυριαρχεί η Ισπανία, με όγκο που το 2018-2019 υπερέβη το επίπεδο του 1 εκατ. τόνων, με κύριο προορισμό τις χώρες της ΕΕ, βρισκόμενη σε μεγάλη απόσταση από τις εξαγωγές της Ελλάδος (93 χιλ. τόνοι) και της Ιταλίας (77 χιλ. τόνοι) (πηγή: usda/fas eu28 citrus annual gain report 10.12.2019) .

Ειδικότερα, οι εξαγωγές μανταρινιών της Ισπανίας εκτιμήθηκαν το 2018 σε 1.075 χιλ. τόνους, μέγεθος μειωμένο σε σχέση με το προηγούμενο έτος ως προς τον ποσότητα που εξαχθεί (-4%). Σημαντικές παρέμειναν οι εξαγωγές προς τη Γερμανία, τη Γαλλία, το Ην. Βασίλειο, την Ολλανδία και την Πολωνία, που συνολικά απορρόφησαν το μεγαλύτερο μέρος της παραγωγής (70%), ενώ αισθητή βελτίωση σημείωσε η αξία και ο όγκος των εξαγωγών στον Καναδά (14,8 χιλ. τόνοι) καταγράφοντας αύξηση της τάξεως του 44% (πηγή: usda/fas eu28 citrus annual gain report 10.12.2019).

Ως προς την Ιταλία η παραγωγή εκτιμήθηκε το 2018 σε 77 χιλ. τόνους, μειωμένη σε σχέση με το προηγούμενο έτος ως προς την ποσότητά της -14,8%. Σημαντικές παρέμειναν οι εξαγωγές προς την Πολωνία, τη Γερμανία, την Ουγγαρία, τη Γαλλία, και την Αυστρία, που αθροιστικά απορρόφησαν το μεγαλύτερο μέρος του όγκου σε μέγεθος περίπου 52% (πηγή: usda/fas eu28 citrus annual gain report 10.12.2019).

Όσον αφορά την Ελλάδα οι εξαγωγές μανταρινιών παρουσίασαν σημαντική βελτίωση, ανερχόμενες το 2018 σε 41,7 χιλ. τόνους, αξίας 92,5 εκατ. ευρώ, μεγέθη αυξημένα σε σχέση με το προηγούμενο έτος ως προς τον όγκο (+17%) και την αξία (+10%). Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται οι εξαγωγές της Ελλάδας και η εξαγωγική επίδοση της τα τελευταία 3 χρόνια:

Πίνακας 2: Εξαγωγές της Ελλάδας στις 20 πρώτες χώρες προορισμού (πηγή: Incofruit-Hellas)

Εξαγωγές μανταρινιών της Ελλάδος στις 20 πρώτες χώρες προορισμού (2018)							
Χώρες προορισμού	Αξία (1000 €)	Ποσότητα (τόνοι)	Μέση τιμή (€/κιλό)	Χώρες προορισμού	Αξία (1000 €)	Ποσότητα (τόνοι)	Μέση τιμή (€/κιλό)
Ρουμανία	12.228	24.752	0,49	Τσεχία	757	1.330	0,57
Γερμανία	5.118	8.110	0,63	Λετονία	443	758	0,58
Βουλγαρία	4.400	19.326	0,23	Ισπανία	394	685	0,57
Ουκρανία	3.509	9.250	0,38	Σουηδία	427	469	0,91
Πολωνία	4.236	6.869	0,62	Σλοβενία	251	352	0,71
Σερβία	2.240	4.644	0,48	Δανία	203	274	0,74
Β. Μακεδονία	1.749	4.899	0,36	Αλβανία	206	922	0,22
Ουγγαρία	1.211	2.145	0,56	Ιταλία	309	585	0,53
Μολδαβία	1.027	1.980	0,52	Λιθουανία	386	676	0,57
Σλοβακία	1.679	2.462	0,68	Ολλανδία	165	261	0,63
				Λουίτες	831	1.802	0,46
Σύνολο εξαγωγών					41.770	92.551	0,45

Πίνακας 3: Εξαγωγική επίδοση πορτοκαλιών και μανταρινιών Ελλάδας (πηγή: Incofruit-Hellas).

Εξαγωγική επίδοση πορτοκαλιών και μανταρινιών Ελλάδος (2016/17-2018/19, σε τόνους)						
	Πορτοκάλια			Μανταρίνια		
	2016/17	2017/18	2018/19	2016/17	2017/18	2018/19
Εξαγωγές	297.109	308.651	287.159	121.581	102.933	105.722
Παραγωγή	887.481	960.928	910.125	167.006	174.703	176.881
(+) Εισαγωγές	5.815	5.790	4.377	2.141	2.379	1.678
(=) Προσφορά	893.296	966.718	914.502	169.147	177.082	178.559
Εξαγωγική επίδοση (%)	33,2	31,9	31,4	71,9	58,1	59,2

Πηγή : Επεξεργασία στοιχείων Incofruit-Hellas, Δεκέμβριος 2019.

A.3. Η καλλιέργεια της μανταρινιάς

Η μανταρινιά ανήκει στην οικογένεια Rutaceae, το γένος Citrus και το είδος Citrus reticulata. Είναι το δεύτερο σε σημασία είδος, μετά την πορτοκαλιά και καλλιεργείται για τον καρπό της που έχει την ίδια, περίπου, θρεπτική και διαιτητική αξία με τα πορτοκάλια. Η μανταρινιά είναι ένα αειθαλές, ανθεκτικό μεν στη ξηρασία αλλά πολύ ευαίσθητο στο κρύο, και γι' αυτό το λόγο, όπως αναφέρεται παραπάνω, καλλιεργείται σε τροπικά και υποτροπικά μέρη (Βασιλακάκης, Θεριός, 1996)

Η μανταρινιά γενικότερα θεωρείται ως το πλέον ανθεκτικό εσπεριδοειδές στο ψύχος. Βέβαια οι καρποί του δέντρου λόγω του μικρότερου μεγέθους και της λεπτότερης επιφάνειας της επιδερμίδας τους είναι πιο ευαίσθητοι στο κρύο και πιο ανθεκτικοί στις υψηλές θερμοκρασίες. Γενικώς η μανταρινιά είναι ένα προσαρμόσιμο δέντρο και δύναται να καλλιεργηθεί και σε παραθαλάσσιες αλλά και σε ημιορεινές περιοχές. Η βέλτιστη ποιότητα των καρπών επιτυγχάνεται όταν η θερμοκρασία κατά την άνθηση και την ωρίμανση των καρπών κυμαίνεται από 24 έως 26,5 °C ενώ η ξηρασία ευνοεί την ορθή ανάπτυξη των καρπών (Γεωργία κ' Κτηνοτροφία, 2009, Ηλίας Ντζάνης)

Όσον αφορά το έδαφος η μανταρινιά δύναται να καλλιεργηθεί σε γόνιμα και ελαφριά έως και αμμώδη εδάφη με την προϋπόθεση πως τα συγκεκριμένα εδάφη θα αρδεύονται και θα λιπαίνονται επαρκώς. Από την άλλη πλευρά βέβαια το δέντρο δεν είναι ανθεκτικό στον ανεπαρκή αερισμό, την υψηλή υπόγεια στάθμη νερού καθώς επίσης και την ύπαρξη του ανθρακικού ασβεστίου. Τέλος το pH του εδάφους μπορεί να είναι από ελαφρώς όξινο (pH=5) έως και μερικώς αλκαλικό (pH=8) (Braddock, R. J,(1999)

A.4. Μορφολογικά Χαρακτηριστικά

Φύλλα: Τα εσπεριδοειδή γενικώς είναι σχετικά μικρόσωμα δέντρα ύψους 5-15 μέτρων. Η πλειονότητα αυτών έχουν σφαιρική κόμη, σκεπασμένη με βαθυπράσινα γυαλιστερά φύλλα. Τα φύλλα αυτά θεωρούνται αείφυλλα, μιας και διατηρούνται επάνω στο δέντρο για περίπου 17-24 μήνες (δύο βλαστικές περιόδους περίπου) και ανάλογα με την ηλικία του δέντρου πέφτουν ανά διαστήματα. Η δομή των φύλλων είναι απλή και αποτελούνται από το έλασμα και το μίσχο τα οποία ενώνονται μεταξύ τους. Σε μερικές περιπτώσεις των εσπεριδοειδών, ανάλογα με το είδος του δέντρου, αναπτύσσονται στα φύλλα μικρά ή μεγάλα πτερύγια ενώ το χρώμα τους ποικίλλει και

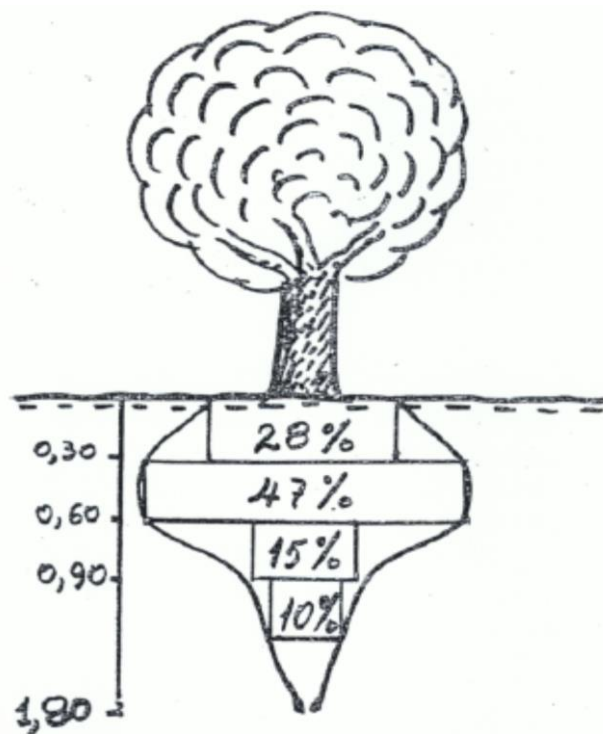
εξαρτάται από την ηλικία του δέντρου. Όταν είναι νέο το δέντρο τα φύλλα είναι ανοιχτοπράσινα, ενώ σε γερασμένα δέντρα διακρίνεται ανοιχτό πράσινο στο κάτω τμήμα του φύλλου και σκούρα απόχρωση του πράσινου στο επάνω τμήμα. Βέβαια αυτό που αποτελεί ένα γενικό χαρακτηριστικό των φύλλων των εσπεριδοειδών, ανεξαρτήτως ηλικίας, είναι ότι σε όλη την επιφάνεια της επιδερμίδας τους διαθέτουν ελαιοφόρους αδένες οι οποίοι αποτελούν την πηγή των αιθέριων ελαίων και δίνουν το χαρακτηριστικό άρωμα σε κάθε είδος (Πρωτοπαπαδάκης, 2016).



Εικόνα 1: Άνθος της μανταρινιάς (πηγή: <https://oreinomeli.wordpress.com>)

Κορμός: Προχωρώντας προς τα υπόλοιπα τμήματα του δέντρου, τη ραχοκοκαλιά του δέντρου αποτελεί ο κορμός. Ο κορμός είναι σχετικά λείος και κυλινδρικός και το ύψος που θα αποκτήσει εξαρτάται άμεσα από την ποικιλία αλλά και από τις καλλιεργητικές τεχνικές που χρησιμοποιεί ο εκάστοτε καλλιεργητής. Το ύψος του κορμού κυμαίνεται από 20 έως 100 εκατοστά πάνω από την επιφάνεια του εδάφους. Κατά την ανάπτυξη του κορμού το μεγαλύτερο τμήμα του ανήκει στο υποκείμενο και το μικρότερο στο εμβόλιο αφού παραπάνω αναπτύσσονται οι βραχίονες και η κόμη. Εσωτερικά στον κορμό υπάρχει το ξυλώδες τμήμα το οποίο περιλαμβάνει και τους ετήσιους κύκλους ανάπτυξης του δέντρου, καθώς επίσης και τον φλοιό. Ο φλοιός των νεότερων δέντρων είναι λείος με ανοιχτό πράσινο χρωματισμό ενώ με την πάροδο του χρόνου χάνει το χρώμα του και σκουραίνει καταλήγοντας σκούρος πράσινος (Πρωτοπαπαδάκης, 2016).

Ριζικό σύστημα: Η ρίζα των εσπεριδοειδών αναπτύσσεται κατακόρυφα μέσα στο έδαφος και αν οι συνθήκες είναι ευνοϊκές και δεν καταστραφεί μπορεί να προχωρήσει σε αρκετό βάθος. Για τον λόγο αυτό, ηλικιωμένα και μεγάλα δέντρα, τα οποία έχουν προέλθει από σπόρο, μπορούν να χαρακτηριστούν σαν βαθύρριζα. Η πρωτογενής ρίζα καταστρέφεται με την πρακτική του πολλαπλασιασμού και αναπτύσσεται ένα δευτερεύον ριζικό σύστημα, το οποίο αποτελείται από πλάγιες και αρκετές διακλαδώσεις. Το δευτερεύον αυτό σύστημα, αναπτύσσεται συνήθως σε μικρό βάθος από την επιφάνεια του εδάφους και γι' αυτό, τα εσπεριδοειδή χαρακτηρίζονται σαν επιπολαιόριζα. Οι ρίζες των εσπεριδοειδών δεν έχουν γόνατα και μεσογονάτια διαστήματα. Η ανάπτυξη των ριζών, ακολουθεί την ανάπτυξη του κορμού και των βλαστών (Πρωτοπαπαδάκης, 2016) . Το ριζικό σύστημα ανάπτυξης των εσπεριδοειδών απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα:



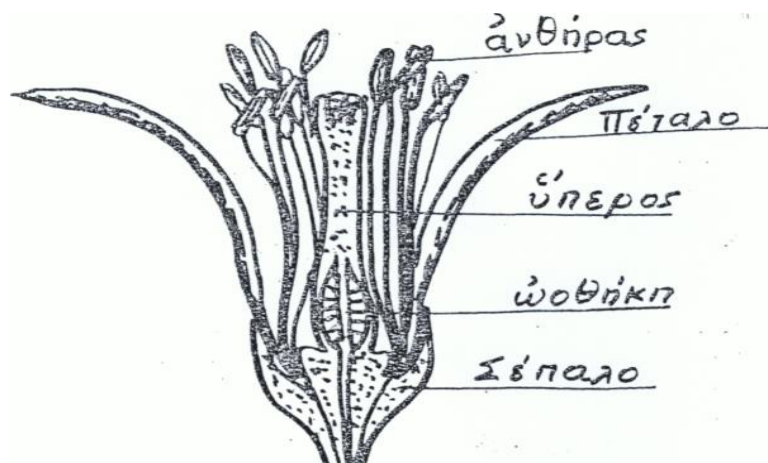
Εικόνα 2: Ριζικό σύστημα εσπεριδοειδών (πηγή: Corboux,2010)

Βραχίονες: Οι βραχίονες των εσπεριδοειδών συνήθως λαμβάνουν οριζόντια διεύθυνση μιας και κάμπτονται από νεαρή ηλικία λόγω του βάρους του φυλλώματος

τους. Στο επάνω τμήμα του κορμού υπάρχουν 3 με 5 μεγάλοι βραχίονες οι οποίοι μαζί με τους βλαστούς και τα φύλλα διαμορφώνουν την κόμη των δέντρων. Η κόμη των εσπεριδοειδών διαθέτει σφαιρικό σχήμα αλλά ανάλογα την ποικιλία και το κλάδεμα που εφαρμόζεται λαμβάνει διάφορες μορφές. Για παράδειγμα στην περιοχή των Χανίων οι μανταρινιές έπειτα από ειδικό κλάδεμα αποκτά σχήμα ομπρέλας (Πρωτοπαπαδάκης, 2016).

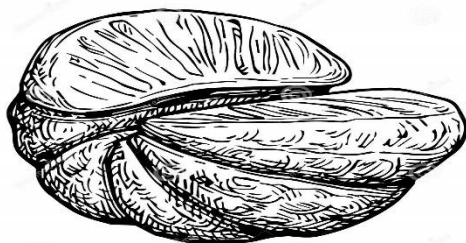
Βλαστοί: Οι βλαστοί είναι φυλλοφόροι, τριγωνικής διατομής και αργότερα γίνονται κυλινδρικοί. Η μανταρινιά χαρακτηρίζεται από βλάστηση που εμφανίζεται κατά περιόδους μετά από χαμηλές θερμοκρασίες στην εύκρατη ζώνη ή μετά από διάστημα βροχών στις υποτροπικές περιοχές. Κατά τη διάρκεια του έτους παρατηρούνται 3 περίοδοι βλάστησης, την άνοιξη, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο με την ανοιξιιάτικη βλάστηση να είναι αυτή που δημιουργεί τα περισσότερα άνθη. Κάθε νέα βλάστηση και ανάπτυξη των νεαρών βλαστών, διακρίνεται από ένα μικρό εξόγκωμα και μικρή απόκλιση από το προηγούμενο τμήμα του βλαστού, γιατί στην πραγματικότητα κάθε νέα βλάστηση προέρχεται από πλάγιο μασχαλιαίο οφθαλμό της κορυφής. Με την πάροδο του χρόνου όμως, εξαφανίζονται τα χαρακτηριστικά αυτά και οι βλαστοί παρουσιάζονται ενιαίοι και ίσοι (Πρωτοπαπαδάκης, 2016) .

Άνθη: Τα άνθη της μανταρινιάς σχηματίζονται κατά την αρχή της περιόδου της βλάστησης, είναι ερμαφρόδιτα και αποτελούνται από τον ποδίσκο, τον κάλυκα, την στεφάνη, τους ανθήρες και τον ύπερο. Από κάθε έναν οφθαλμό που βλαστάνει δημιουργούνται νέοι βλαστοί οι οποίοι όταν φτάσουν περίπου το 1 εκατοστό εμφανίζονται τα άνθη στις μασχάλες των νεαρών φύλλων. Σε αυτό το σημείο δύνανται να λάβουν δύο διευθετήσεις, αφενός υπό μορφή μικρών ταξιανθιών, σε βλάστηση της προηγούμενης περιόδου και αφετέρου μονήρη, σε τρέχουσα βλάστηση. Τα άνθη είναι μικρά και χαρακτηρίζονται από το ευχάριστο άρωμά τους και από το ωραίο τους χρώμα (Πρωτοπαπαδάκης, 2016). Η δομή των ανθών απεικονίζεται στην εικόνα 3:



Εικόνα 3: Δομή του άνθους των εσπεριδοειδών (πηγή: Courboulx,2010)

Καρπός: Ο καρπός είναι ένα είδος ράγας που ονομάζεται εσπερίδιο. Προέρχεται από την ανάπτυξη της ωοθήκης και αποτελείται από τον φλοιό, την σάρκα, τον κεντρικό άξονα και τους σπόρους. Ο φλοιός αποτελείται από δύο χωριστά στρώματα: το εξωτερικό και έγχρωμο στρώμα ή Flavedo και το εσωτερικό λευκό στρώμα ή Albedo. Το εξωτερικό έγχρωμο στρώμα, φέρει τους χρωματοπλάστες οι οποίοι δίνουν το χαρακτηριστικό χρώμα, καθώς επίσης φέρει και τους ελαιοφόρους αδένες, οι οποίοι δίνουν το χαρακτηριστικό άρωμα σε κάθε είδος και ποικιλία και περιέχουν χλωροφύλλη ή καροτίνες και ξανθοφύλλες, βιταμίνη C, νερό, πηκτίνες, οξέα, φλαβόνες, αιθέρια έλαια και άλλες ενώσεις. Το εσωτερικό λευκό στρώμα, αποτελείται από ένα παχύ στρώμα σπογγώδους ιστού, όπου φαίνονται χαλαρότερα στην σάρκα του καρπού και αποτελείται από κυτταρίνες, ημικυτταρίνες και πηκτίνες (Πρωτοπαπαδάκης, 2016) .



Εικόνα 4: Καρπός μανταρινιού

Η σάρκα, αποτελείται από 8-13 φέτες, ανάλογα με το είδος και την ποικιλία. Κάθε φέτα, περιλαμβάνει μέσα σε μία μεμβράνη πολυάριθμα κύτταρα γεμάτα με χυμό, τα λεγόμενα χυμοκύτταρα και το σχήμα είναι τριγωνικό. Στο εσωτερικό των φετών αυτών, είναι οι σπόροι και τα χαρακτηριστικά του όπως ο αριθμός, το μέγεθος, το σχήμα και το χρώμα, εξαρτώνται από το είδος και την ποικιλία (Πρωτοπαπαδάκης, 2016).

A.5. Πολλαπλασιασμός Μανταρινιάς

Η μανταρινιά πολλαπλασιάζεται με σπόρο, με μοσχεύματα και με εμβολιασμό της επιθυμητής ποικιλίας επάνω στο κατάλληλο υποκείμενο. Οι τρόποι με τους οποίους μπορούν να πολλαπλασιαστούν τα υποκείμενα:

- **Με σπόρο:** Η παραγωγή υποκειμένων που θα είναι αποτελεσματικά στο μετ' έπειτα ρόλο τους είναι απαραίτητη συνεπώς πρέπει να επιλέγονται σπόροι που θα προέρχονται από καλά ανεπτυγμένα και υγιή μητρικά δέντρα
- **Με μοσχεύματα:** Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι επωφελής όταν θέλουμε να πολλαπλασιαστούν κάποια υποκείμενα με τα χαρακτηριστικά που θέλει ο καλλιεργητής να τους προσδώσει. Τα μοσχεύματα λαμβάνονται από αναπτυγμένους βλαστούς, έχουν μήκος περίπου 15 cm, 3-4 φύλλα και η ριζοβολία επιτυγχάνεται χάρη στην υδρονέφωση.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται ο εμβολιασμός πάνω στο υποκείμενο με την επιθυμητή ποικιλία. Η συγκεκριμένη διαδικασία μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους:

- **Ενοφθαλμισμός:** οι εμβολιοφόροι βλαστοί λαμβάνονται από δέντρα τα οποία είναι απαλλαγμένα από ιώσεις, είναι της ποικιλίας που είναι η επιθυμητή και βρίσκονται σε άψογη θρεπτική κατάσταση. Ο ενοφθαλμισμός κατά το διάστημα Απριλίου-Ιουνίου με βλαστάνοντα οφθαλμό για άμεση έκπτυξη είναι η βέλτιστη περίοδος εφαρμογής. Επιπλέον ενοφθαλμισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά την περίοδο Σεπτεμβρίου-Οκτωβρίου όταν και εφαρμόζεται ενοφθαλμισμός με κοιμώμενο οφθαλμό και ο οποίος θα αναπτυχθεί την επόμενη άνοιξη. Αυτή η μέθοδος που εφαρμόζεται κατά το συγκεκριμένο χρονικό διάστημα ονομάζεται όρθιου ή αντεστραμμένου T.

- **Εγκεντρισμός:** εάν είναι επιθυμητή η αλλαγή της ποικιλίας που θα καλλιεργηθεί τότε είναι απαραίτητο να εφαρμοστεί νωρίς την άνοιξη ο εγκεντρισμός. Κατά το διάστημα Μαρτίου-Μαΐου είναι πιο εύκολη η διαδικασία του εγκεντρισμού μιας και ο χυμός κυκλοφορά στο δέντρο και ο φλοιός απομακρύνεται εύκολα (Ντζάνης, 2009).

A.6. Υποκείμενα Μανταρινιάς

Τα εσπεριδοειδή κατά τον εμβολιασμό τους τοποθετούνται επάνω στο επιθυμητό υποκείμενο. Η παρουσία των υποκειμένων είναι καταλυτική μιας και με αυτό τον τρόπο αντιμετωπίζονται αντίξοες εδαφοκλιματολογικές συνθήκες όπως το CaCO_3 , η υγρασία, η ξηρασία, τα άλατα, το ψύχος καθώς επίσης και οι νηματώδεις σκώληκες και μερικές μυκητολογικές και ιολογικές ασθένειες. Η ζωηρότητα του υποκειμένου καθορίζει σημαντικά την ανάπτυξη του εμβολίου και κατ' επέκταση τις αποστάσεις φύτευσης, το χρόνο εισαγωγής του δέντρου στην καρποφορία, την απόδοση καθώς επίσης και ποιοτικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου καρπού όπως το μέγεθος, το πάχος του φλοιού, το χρώμα, η περιεκτικότητα σε χυμό, η αναλογία οξέων και σακχάρων και άλλα στοιχεία. Παρακάτω παρατίθενται τα συνιστώμενα υποκείμενα για τον εμβολιασμό της μανταρινιάς (Πρωτοπαπαδάκης, 2016):

- **Citrumelo (Poncirus trifoliata x C. Paradisii):** Υβρίδιο, μεταξύ της τρίφυλλης πορτοκαλιάς και του γκρέιπφρουτ. Το όνομά του το πήρε από τον διεθνώς γνωστό εσπεριδολόγο Walter Swingle. Στο υποκείμενο αυτό δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή τις δύο τελευταίες δεκαετίες, διότι τα εμβόλια πάνω σ' αυτό παράγουν καρπό εξαιρετικής ποιότητας, παρόμοιο με αυτό επί της νεραντζιάς. Η απόδοση πολλών ποικιλιών είναι μεγαλύτερη, όταν εμβολιάζονται πάνω σε αυτό το υποκείμενο από ό,τι πάνω στη νεραντζιά. Τα εμβόλια πάνω στο υποκείμενο αυτό είναι ανθεκτικά στη φυτόθορα και στους νηματώδεις σκώληκες, αλλά είναι πολύ ευπαθή στην χλώρωση σε ασβεστούχα εδάφη. Παλαιότερα πιστευόνταν ότι τα δέντρα είναι ανθεκτικά στην ξυλοπόρωση και εξωκόρτιδα αλλά σήμερα αυτό αμφισβητείται (Πρωτοπαπαδάκης, 2016).
- **Νεραντζιά:** Η νεραντζιά είναι ένα δέντρο το οποίο μπορεί να φτάσει σε ύψος μέχρι και τα 9 μέτρα, χαρακτηρίζεται από πυκνή βλάστηση και διαθέτει

σφαιρική κόμη. Τα φύλλα της είναι λεπτά και ο μίσχος του φύλλου φέρει πλατύ πτερύγιο. Δέντρα τα οποία έχουν ως υποκείμενα του εμβολιασμού τους τη νεραντζιά είναι απρόσβλητα από εξωκορτίδα, είναι ανθεκτικά απέναντι στην κομμίωση αλλά εμφανίζουν μία ευαισθησία στην τριστεζά και στους νηματώδεις σκώληκες (Πρωτοπαπαδάκης, 2016).

- **Troyer-Carrizo**: Τα σπορόφυτα είναι γενικώς ζωηρά και με ένα μόνο στέλεχος. Τα εμβόλια που θα τοποθετηθούν πάνω σε αυτού του είδους το υποκείμενο πρέπει να είναι απαλλαγμένα από την εξωκορτίδα μιας και εμφανίζουν ιδιαίτερη ευαισθησία. Από την άλλη πλευρά τα εμβόλια επάνω σε αυτό το υποκείμενο είναι ανθεκτικά απέναντι στην ίωση τριστεζά. Βέβαια εμφανίζει μέτρια αντοχή απέναντι στη φυτόφθορα, στους νηματώδεις σκώληκες καθώς και την υπερβολική υγρασία. Χρησιμοποιείται κυρίως για πορτοκάλια και γκρέιπφρουτ με σκοπό την παραγωγή πολλών και καλής ποιότητας καρπών (Πρωτοπαπαδάκης, 2016).
- **Κλεοπάτρα**: Το υποκείμενο Κλεοπάτρα το οποίο είναι μανταρινιά διαθέτει κλώνους οι οποίοι είναι καλής ποιότητα αλλά κατ' αντιστοιχία υπάρχουν και κλώνοι κατώτερης ποιότητας που δεν έβρισκαν ανάλογη εφαρμογή. Παρόλο που τα αποτελέσματα είναι καλά ως προς το μέγεθος των δέντρων, η παραγωγικότητα είναι χαμηλή μιας και τα δέντρα αργούν να ενταχθούν στη φάση της πλήρους καρποφορίας. Τα δέντρα που είναι εμβολιασμένα και τοποθετημένα πάνω από υποκείμενο κλεοπάτρας παράγουν μετρίου μεγέθους καρπούς αλλά η ποιότητα τους είναι εξαιρετική. Το συγκεκριμένο υποκείμενο είναι ανθεκτικό απέναντι στην ξυλοπότωση και την τριστεζά αλλά δεν προσβάλλεται από τα άλατα του εδάφους ή από το ψύχος του περιβάλλοντος. Τα δέντρα πάνω σε Κλεοπάτρα αναπτύσσονται σε ασβεστώδη, αμμώδη και βαριά-πηλώδη εδάφη εμφανίζοντας καλή ανθεκτικότητα απέναντι στη φυτόφθορα. Αποτελούν καλά υποκείμενα για τη μανταρινιά και αντικαθιστούν τη νεραντζιά όταν εμφανίζεται η ίωση τριστεζά (Πρωτοπαπαδάκης, 2016).
- **Citrus taiwanica**: Αυτό το υποκείμενο είναι ανθεκτικό στην τριστεζά, η ποιότητα όμως των καρπών των περισσότερων εσπεριδοειδών πάνω σε αυτό

είναι κατώτερη από ότι σε άλλα υποκείμενα. Πλέον το μόνο μέρος στο οποίο βρίσκει εφαρμογή και κάποιο ενδιαφέρον είναι στην Άπω Ανατολή (Πρωτοπαπαδάκης, 2016).

- **Citrus volkameriana:** Το συγκεκριμένο υποκείμενο είναι ένα υβρίδιο μεταξύ λεμονιάς και πορτοκαλιάς. Το υποκείμενο αυτό ήρθε στο προσκήνιο μιας και έχει τη δυνατότητα να αναπτύσσεται σε περιοχές που εμφανίζονται οι ασθένειες κορυφοξήρα και φυτόφθορα. Δέντρα που αναπτύσσονται σε αυτό το υποκείμενο είναι ζωηρά και πολύ παραγωγικά και η ποιότητα του καρπού της είναι καλής ποιότητας. Ένα ακόμα χαρακτηριστικό που προσδίδει αυτό το υποκείμενο είναι η καλή αντοχή στο ψύχος και η αντοχή σε αλκαλικά εδάφη και τριστέζα. Τέλος εμφανίζει ευαισθησία στους νηματώδεις σκώληκες . (Πρωτοπαπαδάκης, 2016)
- **Τραχύκαρπη λεμονιά:** Η τραχύκαρπη λεμονιά προσδίδει καλή ζωηρότητα στο εμβόλιο και συντελεί στη δημιουργία δέντρων μεγάλου μεγέθους, ιδιαίτερα όταν καλλιεργείται σε αμμώδη εδάφη, σε ζεστές και υγρές περιοχές. Το εμβόλιο μπαίνει γρήγορα στην καρποφορία και παράγει πολλούς καρπούς μεγάλου μεγέθους. Δέντρα εμβολιασμένα επάνω στην τραχύκαρπη λεμονιά, εκτός του ότι ανέχονται την τριστέζα, αντέχουν πολύ στην ξηρασία, επειδή αναπτύσσουν πλούσιο ριζικό σύστημα και είναι μερικώς ανεκτικά απέναντι στα άλατα και την αλκαλικότητα ενώ δεν επηρεάζονται πολύ από τις ασθένειες εξωκόρτιδα και την ξυλοπόρωση. Τα δέντρα που φυτεύονται πάνω σε αυτό το υποκείμενο είναι λιγότερο ανθεκτικά στο ψύχος σε σύγκριση με άλλα υποκείμενα. Βέβαια υπάρχει το πλεονέκτημα προσαρμογής σε ελαφρά-αμμώδη εδάφη με σκοπό τη βέλτιστη ανάπτυξη της. Παρόλα αυτά εμφανίζει ευαισθησία στη φυτόφθορα και τους νηματώδεις σκώληκες αλλά δύναται να επαναφυτευθεί σε περίπτωση προσβολής. Τέλος οι καρποί που δίνει δεν είναι καλής ποιότητας μιας και ο φλοιός είναι πιο τραχύς ενώ και ο περιεχόμενος χυμός είναι λιγότερος σε σύγκριση με τους καρπούς από δέντρα άλλων υποκειμένων (Πρωτοπαπαδάκης, 2016).

A.7. Ποικιλίες-Κλώνοι-Είδη-Υβρίδια Μανταρινιάς

Παρακάτω παρατίθενται οι ποικιλίες, οι κλώνοι, τα είδη και υβρίδια μανταρινιάς που έχουν δημιουργηθεί και καλλιεργούνται ανά τον κόσμο.

α. Ποικιλίες: Η πιο διαδεδομένη ποικιλία μανταρινιάς είναι η κλημεντίνη (*Citrus reticulata*). Πρόκειται για μία πρώιμη ποικιλία η οποία ωριμάζει κατά το διάστημα Οκτωβρίου-Νοεμβρίου, είναι άσπερμη ή έχει μέτριο αριθμό σπόρων. Η σάρκα της έχει χρώμα σκούρο πορτοκαλί, είναι τρυφερή, χυμώδης με γλυκιά γεύση και έντονο άρωμα. Ο φλοιός του φρούτου έχει μέτρια συνοχή, είναι λείος και αποσπάται πολύ εύκολα. Βέβαια η κλημεντίνη αντιμετωπίζει ένα σημαντικό πρόβλημα μιας και σε περίπτωση οπωρώνων όπου οι συνθήκες δεν είναι ευνοϊκές για την καρπόδεση και την άνθηση των δέντρων παρατηρείται έντονο πρόβλημα γονιμοποίησης με αποτέλεσμα η καρποφορία να μην είναι αποδοτική. Για να μπορέσουν οι καλλιεργητές να αντιμετωπίσουν εν μέρει αυτό το πρόβλημα χρησιμοποιούνται σπέρματα από άλλους καρπούς και με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η λεγόμενη σταυρογονιμοποίηση με επικονιαστές να λειτουργούν η κιτρομηλιά, η μανταρινιά Αρακαπά, η πορτοκαλιά και η λεμονιά (Βασιλακάκης, Θεριός 1996)

β. Κλώνοι που προέκυψαν από την κλημεντίνη είναι οι εξής:

- **Spinoso:** Είναι μία ιταλική ποικιλία η οποία ήρθε στο προσκήνιο το 1997 και θεωρείται πιο πρώιμη από την κλημεντίνη κρίνοντας από το χρώμα του φλοιού των καρπών.
- **Fina:** Είναι μία ποικιλία που προήλθε από την Αλγερία και αποτελεί την κύρια ποικιλία που καλλιεργείται στην Ισπανία. Αυτή η ποικιλία αποτέλεσε και τη βάση για τους υπόλοιπους κλώνους τύπου Clementine που προέκυψαν. Γενικότερα θεωρείται ένα δέντρο ζωνρό ως προς την ανάπτυξη του, με πυκνή βλάστηση και μεγάλη παραγωγικότητα. Αν και ο καρπός του ωριμάζει περίπου τέσσερις εβδομάδες αργότερα συγκριτικά με τις ποικιλίες που είναι πιο πρώιμες όπως η Oroval και η Marisol, αποτελεί την ποικιλία η οποία θεωρείται με την βέλτιστη ποιότητα από αυτούς που καλλιεργούνται στην Ισπανία και αποτελεί μέτρο σύγκρισης και κριτήριο ποιότητας για όλες τις υπόλοιπες ποικιλίες. Ο καρπός της έχει μικρό μέγεθος, διάμετρο μικρότερη των 60 mm, με συνέπεια να υστερεί σε σύγκριση με άλλες ποικιλίες οι οποίες αφενός έχουν μεγαλύτερο μέγεθος καρπού και αφετέρου είναι κατώτερες ποιοτικά. Ο φλοιός είναι λείος

και ο καρπός έχει εξαιρετικά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά όπως υψηλή περιεκτικότητα χυμού, τρυφερή και γλυκιά σάρκα και υψηλή σχέση σάκχαρο / οξέα. Το άρωμα της συγκεκριμένης ποικιλίας είναι αρκετά έντονο που αποτελεί χαρακτηριστικό της κλημεντίνης ενώ ο καρπός μπορεί να παραμείνει στο δέντρο μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς όμως να υποβαθμίζεται η ποιότητα του ως προϊόν. Τέλος η φύτευσή της συνίσταται να γίνεται σε περιοχές όπου οι κλιματικές συνθήκες είναι κατάλληλες προκειμένου να μπορέσουν ναπραχθούν μεγάλοι καρποί.

- **Oroval**: Ο κλώνος Oroval αποτελεί μία οφθαλμική μετάλλαξη της ποικιλίας Fina. Σαν δέντρο είναι ζωνρό με έντονη βλάστηση και το δέντρο φέρει αγκάθια. Ο καρπός του δέντρου είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο της ποικιλίας Nules και ωριμάζει τρεις εβδομάδες νωρίτερα. Βέβαια ο συγκεκριμένος καρπός εμφανίζει δύο συγκεκριμένα μειονεκτήματα. Αφενός ο φλοιός γίνεται μαλακός και σπογγώδης εάν η περίοδος συγκομιδής παραταθεί για κάποιο λόγο και αφετέρου ο φλοιός είναι ιδιαίτερα ευπαθής στη φυσιολογική ασθένεια της κηλίδωσης, η οποία προκαλείται έπειτα από βροχοπτώσεις και επιφέρει καρπόπτωση του φρούτου.
- **Marisol**: Ο συγκεκριμένος κλώνος ποικιλίας δημιουργήθηκε από την ποικιλία Oroval και αποτελεί ένα κλώνο από τους πλέον υποσχόμενους για τις μελλοντικές καλλιέργειες. Η μορφολογία του δέντρου και ο καρπός του μοιάζουν πολύ με την Oroval αλλά οι καρποί ωριμάζουν 2 εβδομάδες νωρίτερα.
- **Nour**: Είναι ένας κλώνος της κλημεντίνης ο οποίος ωριμάζει μετά τα μέσα Ιανουαρίου και η συγκομιδή του δύναται να συνεχιστεί μέχρι και τα έλη Φεβρουαρίου ή και αρχές Μαρτίου χωρίς να επέρχεται κάποια υποβάθμιση στην ποιότητα του καρπού. Ο καρπός έχει ζωνρό χρώμα, τραχύ φλοιό αλλά τρυφερή και χυμώδη σάρκα. Οι μελλοντικές εκτιμήσεις προβλέπουν ότι οι εκτάσεις που καλλιεργείται η ποικιλία θα διπλασιαστούν στο άμεσο μέλλον.
- **Nules**: Ο συγκεκριμένος κλώνος προήλθε από οφθαλμική μετάλλαξη του κλώνου Fina. Τα στοιχεία που τη διαχωρίζουν από την ποικιλία Fina είναι ο μεγαλύτερος καρπός που διαθέτει, καθώς επίσης και τα δέντρα της τα οποία είναι πιο ζωνρά, μεγαλύτερα σε μέγεθος και με μεγαλύτερη παραγωγικότητα. Ο καρπός του συγκεκριμένου κλώνου ωριμάζει λίγες ημέρες νωρίτερα από την

ποικιλία Fina και ένα σημαντικό πλεονέκτημα που τον χαρακτηρίζει είναι ότι ο καρπός του δέντρου διατηρείται σε καλή κατάσταση για μεγάλο χρονικό διάστημα επάνω στο δέντρο. Συνεπώς με τις κατάλληλες κλιματικές συνθήκες ο καρπός μπορεί να συλλεχθεί ακόμα και μέχρι τα τέλη Ιανουαρίου χωρίς να υπάρχει υποβάθμιση στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του φρούτου.

- **Caffin**: Ο συγκεκριμένος κλώνος προέρχεται από την κλημεντίνη και με βάση πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν κατά την καλλιέργεια της αποδείχθηκε ότι πρόκειται για μία πολύ πρώιμη ποικιλία της οποίας οι καρποί ωριμάζουν περίπου 4-6 εβδομάδες νωρίτερα από την κλημεντίνη, παράγει καρπούς με λιγότερους σπόρους και γλυκιά γεύση, ενώ η παραγωγικότητά της είναι μικρότερη από την ποικιλία που προήλθε (Courboulex, 2010)

γ. Είδη μανταρινιάς

- **Αρακάπα**: Η αρακάπα (*Citrus Deliciosa*) που είναι διαδεδομένη και ως κυπριακή είναι γνωστή για τα έντονα αρωματικά και εύγευστα φρούτα που παράγει και τα οποία φέρουν μεγάλο αριθμό σπόρων. Ο καρπός είναι μεσαίου μεγέθους και το χρώμα του είναι κίτρινο έως πορτοκαλί όταν ωριμάσει. Ο φλοιός είναι λεπτός και λείος με αποτέλεσμα να αποσπάται εύκολα και ο καρπός του έχει ωριμάσει καταλλήλως κατά το διάστημα Δεκεμβρίου-Ιανουαρίου. Η καθυστερημένη συγκομιδή οδηγεί σε υποβαθμισμένης ποιότητας καρπούς ενώ τα δέντρα είναι ανθεκτικά στο ψύχος με αποτέλεσμα να καλλιεργείται σε ημιορεινά μέρη.
- **Satsuma** (*Citrus unshiu*): Το είδος Satsuma είναι από τα πιο διαδεδομένα καλλιεργήσιμα είδη παγκοσμίως. Οι κύριες χώρες στις οποίες απαντάται είναι η Ελλάδα, η Ισπανία και η Ιαπωνία. Η συγκεκριμένη ποικιλία έχει μεγάλη αντοχή στο ψύχος, ιδιαίτερα όταν είναι εμβολιασμένη σε υποκείμενο τρίφυλλης πορτοκαλιάς. Η μητρική ποικιλία της Satsuma είναι η Wase Satsuma και οι ομάδες των ποικιλιών αυτού του είδους είναι α) οι Ιαπωνικές και β) οι Ισπανικές ποικιλίες. Γενικότερα η ποικιλία της Satsuma είναι χαμηλότερης ασθενικής ανάπτυξης και για αυτό το λόγο οποιαδήποτε τεχνική που θα επιμηκύνει τους βλαστούς είναι επιθυμητή. Επίσης ο ψεκασμός με γιββερελλίνες τον χειμώνα μειώνει τον αριθμό των ανθών και αυξάνει την ζωηρότητα των βλαστών και παράλληλα το αραίωμα στις πολύ πρώιμες

στασούμεες χρησιμοποιείται με σκοπό την αποφυγή της παρεννιαυτοφορίας (Courboux, 2010)

δ. Υβρίδια Ποικιλιών

A) **Νόβα**: Η ποικιλία αυτή αποτελεί διασταύρωση μεταξύ των ποικιλιών κλημεντίνη και Ορλάντο και χαρακτηρίζεται ως υβρίδιο μανταρινιάς με γκρέιπφρουτ. Οι καρποί που αποδίδει η συγκεκριμένη ποικιλία είναι μεγάλου μεγέθους, πεπλατυσμένοι στα άκρα, στρογγυλοί και χωρίς λαϊμό. Η σάρκα είναι αρωματική με βαθύ πορτοκαλί χρώμα, ο φλοιός είναι μαλακός και λείος και απομακρύνεται εύκολα ενώ η περίοδος που ωριμάζει είναι περίπου το Δεκέμβριο με Ιανουάριο.

B) **Μαντόρα**: Η συγκεκριμένη ποικιλία αποτελεί υβρίδιο μεταξύ μανταρινιάς και πορτοκαλιάς. Πρόκειται για μια ποικιλία που ωριμάζει όψιμα κατά την περίοδο του Φεβρουαρίου, οι καρποί του έχουν σχετικά μεγάλο μέγεθος και στη κορυφή είναι πεπιεσμένοι. Πρόκειται για ένα υβρίδιο που παράγει άφθονο χυμό με λίγα σπόρια και έντονο άρωμα. Σαν δέντρο είναι ευαίσθητο στις χλωρώσεις και γι' αυτό λόγω αποφεύγεται η φύτευση του σε ασβεστούχα εδάφη ενώ το σημαντικότερο πρόβλημά της είναι η πτώση των καρπών όταν παραμένουν στο δέντρο για όψιμη συγκομιδή των καρπών.

Γ) **Dancy tangerine**: Το συγκεκριμένο υβρίδιο ανήκει στην ομάδα tangerines. Ο καρπός του συγκεκριμένου δέντρου έχει έντονο πορτοκαλί χρώμα και σαν δέντρο είναι πιο μεγάλο σε μέγεθος από τη Satsuma. Είναι δέντρο που παράγει καρπό με πολλούς σπόρους.

Δ) **Encore**: Το συγκεκριμένο υβρίδιο αποτελεί διασταύρωση των King tangor και Willowleaf mandarin. Είναι μία ποικιλία που παράγει καρπό με πολλούς σπόρους και το χρώμα του είναι πορτοκαλέρυθρο. Ο καρπός του μπορεί να παραμείνει πάνω στο δέντρο μέχρι το καλοκαίρι. Η συγκεκριμένη ποικιλία καλλιεργείται στην Ελλάδα τα τελευταία χρόνια, ιδιαίτερα στην Κρήτη, και μπορεί να γίνει συγκομιδή του καρπού μετά τον Μάρτιο. Ο καρπός έχει ελαφρώς όξινη γεύση και κριτήριο ποιότητας εξαρτάται από την οψιμότητά της.

E) **Μιννεόλα**: Η συγκεκριμένη ποικιλία αποτελεί υβρίδιο μανταρινιάς και γκρέιπφρουτ. Το συγκεκριμένο δέντρο δίνει καρπούς μεγάλου μεγέθους με σχήμα

ωοειδές. Οι καρποί του συγκεκριμένου δέντρου δίνουν αρκετή ποσότητα χυμού, με έντονο άρωμα, πλούσια γεύση και λίγους σπόρους. Τα δέντρα είναι πολύ ζωνηρά κατά την ανάπτυξή τους και παραγωγικά και για να επιτευχθεί καλή καρποφορία είναι χρήσιμη η σταυρογονιμοποίηση με κλημεντινή ή κιτρομηλιά.

ΣΤ) **Page** : Πρόκειται για μία ποικιλία η οποία είναι πρώιμη και ταυτόχρονα οι καρποί διατηρούνται ικανοποιητικά επάνω στο δέντρο. Το συγκεκριμένο δέντρο δίνει καρπούς μετρίου μεγέθους, με λεπτή φλούδα η οποία απομακρύνεται εύκολα και το χρώμα του είναι πορτοκαλί. Αν δεν υπάρξει επικονιαστής κατά την ανάπτυξη οι καρποί παραμένουν χωρίς σπόρους.

Ζ) **Orlando**: Η συγκεκριμένη ποικιλία προήλθε από τη διασταύρωση των ποικιλιών Duncan (γκρέιπφρουτ) και Dancy (μανταρίνι). Ο καρπός που προέρχεται από αυτό το δέντρο είναι πρώιμης ωρίμανσης, με μεσαίο έως και μεγάλο μέγεθος και το σχήμα του είναι ωοειδές.

Η) **Ortanique**: Η συγκεκριμένη ποικιλία εμφανίζει καλή προσαρμογή σε λιγότερο τροπικά κλίματα. Γενικότερα είναι ένα δέντρο το οποίο εμφανίζει έντονη δραστηριότητα, παράγει καρπούς μεγάλου μεγέθους και δίνει μεγάλες ποσότητες παραγωγής. Ο καρπός είναι όψιμος και ταυτόχρονα παραμένει για μεγάλο χρονικό διάστημα επάνω στο δέντρο χωρίς να υποβαθμίζεται η ποιότητα του. Γενικότερα πρόκειται για ένα δέντρο που δίνει καρπούς μεσαίου μεγέθους και του οποίου το σχήμα, ο φλοιός και η ποιότητα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις κλιματικές συνθήκες της περιοχής που καλλιεργείται.

Θ) **Temple**: Η συγκεκριμένη ποικιλία αποτελεί ένα υβρίδιο μεταξύ μανταρινιάς και πορτοκαλιάς. Το υβρίδιο αυτό είναι μέσης εποχής ωρίμανσης και η συγκομιδή του γίνεται λίγο αργότερα από την ποικιλία Minneola.

Ι) **Fortune**: Το υβρίδιο αυτό προέρχεται από τις ποικιλίες κλημεντινή και Dancy. Ο παραγόμενος καρπός έχει ικανοποιητικό μέγεθος και χρώμα ενώ ο φλοιός είναι αρκετά λεπτός, καλά προσκολλημένος στη σάρκα και απομακρύνεται εύκολα. Πρόκειται για μία ποικιλία που ωριμάζει πολύ όψιμα κατά τον Μάρτιο ή και Απρίλιο και η περιεκτικότητά του σε οξέα είναι υψηλή με αποτέλεσμα η διαλογή των καρπών να καθυστερεί μέχρις ότου αυξηθούν τα σάκχαρα στο επιθυμητό επίπεδο. Τέλος πρόκειται για μία ποικιλία χωρίς σπόρους που όμως αν καλλιεργηθεί μαζί με άλλες ποικιλίες τότε παράγονται καρποί με πολλούς σπόρους.

K) **Lee**: Το τελευταίο αυτό υβρίδιο προέρχεται από τις ποικιλίες κλημεντίνη και Orlando. Ο παραγόμενος καρπός μοιάζει σε μέγεθος και σχήμα με αυτόν της ποικιλίας Orlando αλλά ο φλοιός του έχει βαθύτερο χρώμα κατά την ωρίμανση (Πρωτοπαπαδάκης, 2016)

A.8 Χημική σύσταση και θρεπτική αξία

Η χημική σύσταση του καρπού, εξαρτάται από την γενετική του σύσταση, αλλά επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό και από τις εδαφοκλιματικές συνθήκες, από το χρησιμοποιούμενο υποκείμενο, την άρδευση και τη λίπανση. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται εν συντομία τα κύρια συστατικά του μανταρινιού.

Πίνακας 3: Η επί τοις εκατό περιεκτικότητα των κύριων συστατικών του μανταρινιού (isofruit.gr)

Ένωση/Στοιχείο	Μανταρίνι (100g)
Νερό (%)	87,0
Πρωτεΐνη (%)	0,8
Λίπη (%)	0,2
Υδατάνθρακες (%)	11,6
Κιτρικό οξύ (%)	1,4
Κυτταρίνη (%)	0,5
Ενέργεια (kcal)	46,0

Σε περαιτέρω ανάλυση οι κυριότερες ομάδες ενώσεων που υπάρχουν στο μανταρίνι και παίζουν σημαντικό διατροφικό ρόλο είναι:

A) **Ανόργανα στοιχεία**: στο μανταρίνι περιέχονται μια σειρά ανόργανων στοιχείων των οποίων η περιεκτικότητα φαίνεται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4: Η ποσότητα ανόργανων στοιχείων σε mg ανά 100g φρούτου (isofruit.gr)

Ανόργανο στοιχείο	Μανταρίνι (100mg)
Ασβέστιο (mg)	40
Μαγνήσιο (mg)	11
Σίδηρος (mg)	0,4
Φώσφορος (mg)	18
Κάλιο (mg)	110
Νάτριο (mg)	2

Η σημαντική περιεκτικότητα σε κάλιο παίζει σημαντικό ρόλο στη σωστή λειτουργία των μυών, των νεύρων, των νεφρών, της καρδιάς και του πεπτικού συστήματος. Επίσης είναι σημαντική η παρουσία καλίου για την υγεία των οστών καθώς δρα εναντίον της οστεοπόρωσης και μειώνει την πίεση του αίματος αποτρέποντας κάποιο εγκεφαλικό επεισόδιο.

B) Βιταμίνες: Οι βιταμίνες που απαντώνται στο χυμό του μανταρινιού και ορισμένες εξ' αυτών διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην υγεία του ανθρώπου δίνονται στην πίνακα 5.

Πίνακας 5: Η περιεκτικότητα σε µg βιταμινών σε 100g φρούτου (isofruit.gr)

BITAMINEΣ ανά 100g φρούτου	
Βιταμίνη C	47 mg
Νιασίνη	0.662 mg
Φολικό οξύ	28 µg
Βιταμίνη A	60 µg
B – καροτένιο	273 µg
A - καροτένιο	178 µg

Κρυπτοξανθίνη	716 μg
---------------	--------

Τα μανταρίνια είναι πλούσια σε βιταμίνη C η οποία λειτουργεί ευεργετικά για τον ανθρώπινο οργανισμό καθώς με την αντιοξειδωτική της δράση προστατεύει τα ανθρώπινα κύτταρα από τις βλαβερές ελεύθερες ρίζες. Η βιταμίνη C έχει τη δυνατότητα να δεσμεύει τις ελεύθερες ρίζες και να αποπλίζει την τάση τους να βλάπτουν τον οργανισμό μας. Επίσης είναι απαραίτητη για τη σύνθεση του κολλαγόνου, το οποίο βοηθά στην επούλωση των πληγών και στην ενδυνάμωση των συνδέσμων ανάμεσα στα οστά. Επιπλέον η βιταμίνη C βοηθά στη σωστή απορρόφηση του σιδήρου από τα τρόφιμα (Talon, M., et al. 2020).

Τέλος η δεύτερη βαρύνουσας σημασίας βιταμίνη A που υπάρχει στο μανταρίνι με μία ομάδα ρετινοειδών συμβάλει στην εύρυθμη λειτουργία του ανοσοποιητικού, την όραση, την αναπαραγωγή και την επικοινωνία μεταξύ των κυττάρων.

Τέλος μία ακόμα σημαντική βιταμίνη είναι το φολικό οξύ που βοηθά στο πολλαπλασιασμό, και τη διατήρηση της υγείας των νέων κυττάρων στο σώμα. Επαρκής ποσότητα φολικού οξέος στον οργανισμό συνεισφέρει στην αναγέννηση των ερυθρών αιμοσφαιρίων.

Γ) Αιθέρια έλαια: Τα αιθέρια έλαια παράγονται σε ειδικούς αδένες που ονομάζονται ελαιογόνοι. Τα αιθέρια έλαια μπορούν να προσδιοριστούν χημικώς με αέρια ή υγρή χρωματογραφία και να αποτελέσουν κριτήριο ταξινόμησης. Τα αιθέρια έλαια που απαντώνται συνήθως στα εσπεριδοειδή είναι: μονοτερπένια, λεμονένιο, α-πινένιο, β-πινένιο, μυρκενίο, γ-τερπινένιο, p-κουμένιο, αλδεΐδες, εστέρες και ελεύθερες αλκοόλες.

Δ) Χρωστικές: Τα καροτένια και οι ξανθοφύλλες αποτελούν τις κύριες χρωστικές στο φλοιό των εσπεριδοειδών. Η κρυπτοξανθίνη που συμμετέχει στο πορτοκαλί χρώμα, είναι μια ξανθοφύλλη που παράγεται από οξείδωση του καροτένιου.

Ε) Φλαβονοειδή: Είναι γλυκοζίτες, συνήθως με μια ραμινόζη ή γλυκόζη και μία φλαβονόνη. Το πιο άφθονο φλαβονοειδές στα μανταρίνια είναι η άοσμη εσπεριδίνη. Τα φλαβονοειδή διαθέτουν ορισμένες αντικαρκινικές ιδιότητες. Μάλιστα έχει αποδειχθεί ότι εμποδίζουν την ανάπτυξη καρκινικών κυττάρων και σταματούν τον πολλαπλασιασμό των όγκων. Τα φλαβονοειδή είναι αντιοξειδωτικά που

εξουδετερώνουν τις ελεύθερες ρίζες και επιτρέπουν την καλύτερη ροή του αίματος στις στεφανιαίες αρτηρίες και προλαμβάνουν το σχηματισμό θρόμβων.

ΣΤ) **Διαλυτές Φυτικές Ίνες**: Ο ινώδης λευκός ιστός που βρίσκεται μεταξύ της σάρκας των μανταρινιών και της φλούδας είναι μία λεπτή μεμβράνη πλούσια σε διαλυτές φυτικές ίνες. Μία από τις πιο ευεργετικές επιδράσεις των διαλυτών φυτικών ινών είναι η μείωση της χοληστερόλης στο αίμα. Οι διαλυτές φυτικές ίνες επιβραδύνουν επίσης την απορρόφηση της χοληστερόλης και μειώνουν την LDL (λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας) στο αίμα.

Ζ) **Πηκτίνη**: Η πηκτίνη είναι ένας ολιγοσακχαρίτης, με περίπλοκη δομή, που δρα σαν «κόλλα» μεταξύ των κυτταρικών τοιχωμάτων των μανταρινιών. Μετά την πέψη της πηκτίνης από τον ανθρώπινο οργανισμό και τη ζύμωση της ίδιας μέσα στο έντερο αυξάνεται η ωφέλιμη μικροχλωρίδα του.

Θ) **Αμινοξέα**: Στα αρχικά στάδια ανάπτυξης οι καρποί περιέχουν σερίνη, ασπαραγγίνη, ασπαρτικό οξύ καθώς και υψηλή συγκέντρωση αμμωνίας, που όμως εξαφανίζεται κατά την ωρίμανση.

Η) **Οργανικά οξέα**: Τα εσπεριδοειδή περιέχουν πολλά οργανικά οξέα με πιο χαρακτηριστικό το κιτρικό οξύ. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία τόσο πιο γρήγορη είναι η μείωση της οξύτητας. Στα γλυκά εσπεριδοειδή, όπως το μανταρίνι που θεωρείται πιο γλυκό από το πορτοκάλι, το κιτρικό οξύ βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στους νεαρούς καρπούς φτάνοντας ένα μέγιστο όταν ο καρπός έχει αποκτήσει περίπου το 50 % του τελικού του μεγέθους (Damodaran, S., et al., 2017).

A.9. Πτητικά Συστατικά Μανταρινιών

Τα πτητικά συστατικά είναι ενώσεις οι οποίες γίνονται αντιληπτές από τους υποδοχείς οσμής της ρινικής κοιλότητας. Μία πτητική ένωση μπορεί να έχει θετική ή και αρνητική επίδραση και σε ένα τρόφιμο το οποίο έχει υποστεί οποιαδήποτε, έστω και μικρή διεργασία, οι πτητικές ενώσεις είναι περισσότερες από 800. Μία ένωση αναγνωρίζεται η οσμή της σε μία κατώτατη συγκέντρωση που ονομάζεται «κατώφλι αναγνώρισης». Ένα συστατικό για να μπορεί να θεωρηθεί ως ένωση αρώματος σε ένα τρόφιμο πρέπει να βρίσκεται σε συγκέντρωση πάνω από το όριο αυτό. Το flavor, δηλαδή η γεύση και το άρωμα των φρούτων αθροιστικά προέρχεται από το σχηματισμό

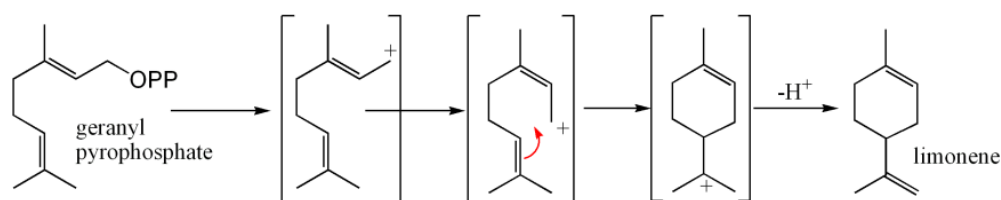
δευτερογενών μεταβολιτών κατά την ανάπτυξη και την ωρίμανση των καρπών με υπόστρωμα ενώσεις όπως λιπαρά οξέα ή αμινοξέα (Belitz et al., 2019).

Γενικότερα το πτητικό προφίλ μανταρινοχυμών έχουν μελετηθεί αρκετά ανά τον κόσμο. Ωστόσο δεν υπάρχει κάποια μελέτη που να συγκρίνει πολλούς γονότυπους. Υπάρχουν έρευνες που μελετούν μια ποικιλία από διαφορετικές περιοχές και άλλες με παραπάνω ποικιλίες αλλά δεν είναι επαρκώς μεγάλος ο αριθμός των δειγμάτων που μελετώνται. Συνεπώς δεν υπάρχει ένας συγκεκριμένος αριθμός για το σύνολο των ενώσεων που συνεισφέρουν στο άρωμα. Οι Kerbirou et al. (2007), ανίχνευσαν 225 πτητικές ενώσεις που συνεισφέρουν στο άρωμα του χυμού μανταρινιών σε 56 υβρίδια μανταρινιάς. Από τη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι οι κυριότερες ομάδες ενώσεων που συνεισφέρουν στο άρωμα του χυμού των μανταρινιών είναι τα τερπένια, οι εστέρες, οι αλδεΐδες, οι κετόνες και οι αλκοόλες (Kesterson, J. W., et al., 1976). Παρακάτω θα παρατεθούν στοιχεία για τις κατηγορίες πτητικών ενώσεων που συνεισφέρουν στο άρωμα του χυμού μανταρίνι και κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα της εκάστοτε ομάδας.

Α) **Τερπένια**: Τα τερπένια συνεισφέρουν στη δημιουργία του αρώματος των τροφίμων και συγκεκριμένα στα εσπεριδοειδή διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο καθώς συναντώνται σε υψηλές συγκεντρώσεις και απαρτίζουν μεγάλο ποσοστό του πτητικού προφίλ των εσπεριδοειδών. Τερπένια που δύνανται να εμφανίσουν κάποιου είδους ισομέρεια, π.χ. εναντιομέρεια ή στερεοϊσομέρεια συνεισφέρουν ποικιλοτρόπως στο άρωμα των εσπεριδοειδών μιας και το κάθε ισομερές προσδίδει μια διαφορετική χροιά στο πτητικό κλάσμα. Το κυρίαρχο τερπένιο είναι το λεμονένιο και υπάρχει σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις και πέραν τούτου συμμετέχουν τα β-μυρκενίο, σαμπινένιο, α-πινένιο, γ-τερπινένιο, βαλενσένιο και δ-καδινένιο (Shaw, P. E., et al., 2000). Τα κυριότερα τερπένια για το άρωμα του μανταρινιού είναι:

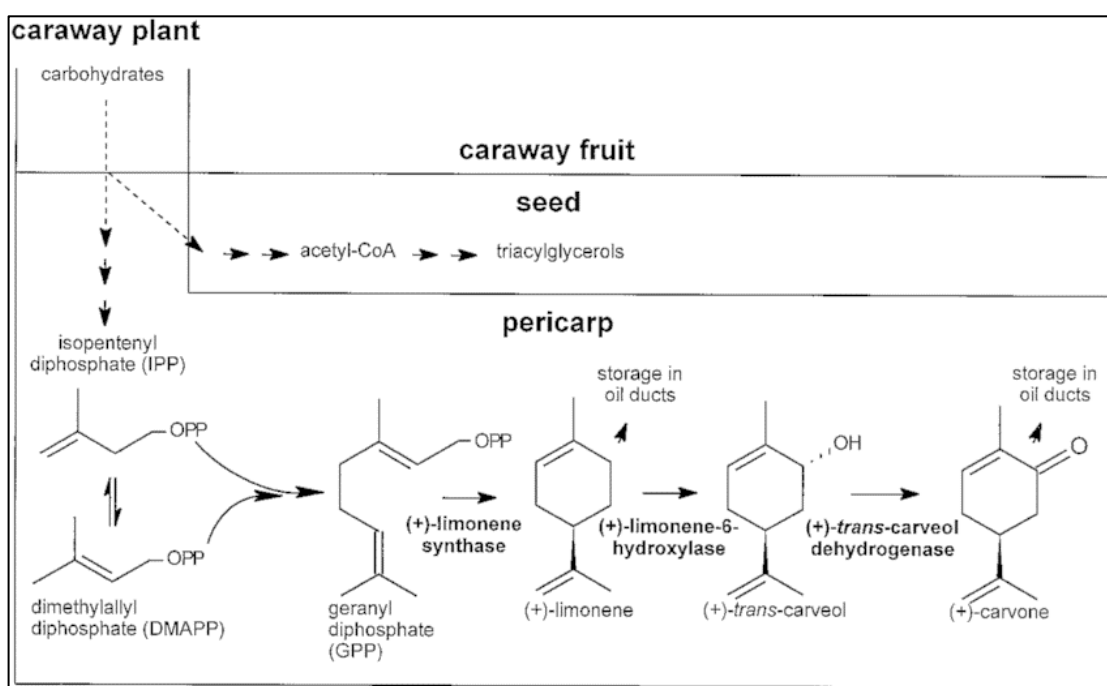
- ✓ **Λεμονένιο**: Το λεμονένιο είναι το τερπενοειδές που εμφανίζει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση με διαφορά από τα υπόλοιπα τερπένια του μανταρινοχυμού. Το λεμονένιο συνεισφέρει σημαντικά στο χαρακτηριστικό άρωμα που εμφανίζουν τα εσπεριδοειδή και η αυξημένη συγκέντρωσή του συνεισφέρει εν μέρει και στην πικρή γεύση του χυμού. Το λεμονένιο μπορεί να συντεθεί με βιολογικό

τρόπο μέσω της κυκλοποίησης του πυροφωσφορικού γερανυλίου, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 5: Βιοσύνθεση λεμονενίου (πηγή: Wikimedia commons)

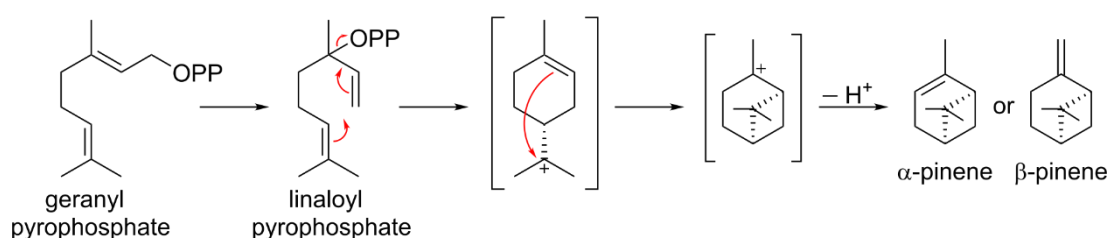
Βέβαια το λεμονένιο, ανάλογα με τις συνθήκες συντήρησης του χυμού και την έκθεση του δείγματος στο οξυγόνο το λεμονένιο μπορεί να οξειδωθεί και να οδηγήσει στην αντίστοιχη κετόνη, μέσω του ενδιάμεσου σταδίου της δευτεροταγούς αλκοόλης. Στην εικόνα 6 φαίνεται η οξείδωση του λεμονενίου:



Εικόνα 6: Ενζυμική οξείδωση του λεμονενίου (Wikipedia)

Η παραγωγή της καρβόνης μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην οσμή του χυμού και η αυξημένη συγκέντρωση της μπορεί κάλλιστα να θεωρηθεί και ως ένας δείκτης παλαιότητας των χυμών.

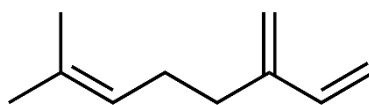
- ✓ **Πινένιο**: Το πινένιο είναι μία δικυκλική μονοτερπενοειδής χημική ένωση. Απαντάται στη φύση με δύο ισομερείς μορφές: το α-πινένιο και το β-πινένιο. Οι δύο ισομερείς δομές του μπορούν να σχηματιστούν στο μανταρινοχυμό από κυκλοποίηση του πυροφωσφορικού γερανυλίου όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 7: Βιοσύνθεση α- και β- πινένιου (πηγή: Wikipedia.org)

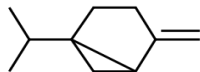
Και οι δύο μορφές απαντώνται στη φύση και η παρουσία τους στο μανταρινοχυμό προσδίδει μία ελαφριά οσμή κωνοφόρων με την οσμή του πεύκου να κυριαρχεί.

- ✓ **Μυρκένιο**: Το β-μυρκένιο είναι ένα μονοτερπενοειδές το οποίο συναντάται στα αιθέρια έλαια πολλών φυτών. Παράγεται από το φυτό μυρτιά και συνεισφέρει έντονα στο άρωμα των μανταρινοχυμών μιας και είναι συνήθως το δεύτερο τερπένιο σε περιεκτικότητα μετά το λεμονένιο. Το μυρκένιο μπορεί να αποτελέσει πρόδρομη ένωση για πολλές ενώσεις που συνεισφέρουν στο άρωμα των εσπεριδοειδών όπως η μενθόλη, η κιτράλη, η νερόλη, η γερανιόλη και η λιναλόλη.



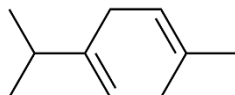
Εικόνα 8: Δομή μυρκενίου (πηγή: Wikipedia.org)

- ✓ **Σαμπινένιο:** το σαμπινένιο είναι ένα φυσικό τερπένιο το οποίο απομονώθηκε από τα αιθέρια έλαια διαφόρων φυτών η παρουσία του στο χυμό από μανταρίνι προσδίδει νότες πιπεριού.



Εικόνα 9: Δομή σαμπινένιου (πηγή: Chempider)

- ✓ **Τερπινένιο:** Τα τερπινένια είναι μία ομάδα ισομερών (α, β, γ και δ) τα οποία έχουν ταξινομηθεί ως μονοτερπενοειδή. Το γ-τερπινένιο, το οποίο είναι αυτό το οποίο απαντάται στο χυμό μανταρίνι ευρέως, έχει απομονωθεί από διάφορες φυτικές πηγές και προσδίδει νότες πικάντικες και εσπεριδοειδών.



Εικόνα 10: Δομή γ-τερπινένιου (πηγή: Wikipedia)

B) **Αλδεϋδες:** οι αλδεϋδες παράγονται κατά την ωρίμανση των μανταρινιών και η συγκέντρωση στην οποία απαντώνται επιδρά σημαντικά στο άρωμα του φρούτου. Η οσμή τους προσδίδει στο χυμό από μανταρίνι φρουτώδη στοιχεία, οσμή φρεσκοκομμένου χόρτου, πράσινου ή ακόμη και μέντας. Υπόστρωμα για την παραγωγή αλδεϋδών είναι ακόρεστα λιπαρά οξέα τα οποία στη συνέχεια αποικοδομούνται προς απλούστερες ενώσεις. Σημαντικό ρόλο στην οσμή του μανταρινοχυμού έχουν οι ακεταλδεϋδη, νεράλη γερανιάλη, εξανάλη, οκτανάλη και δεκανάλη (USDA/FAS. (2019). EU-28 citrus annual gain report).

Η εξανάλη προσδίδει νότες χόρτου και προέρχεται από την πορεία της λιποξυγενάσης (LOX) ενώ η οκτανάλη και η δεκανάλη συμμετέχουν σημαντικά στη σύσταση των αιθέριων ελαίων των εσπεριδοειδών και έχουν ως υπόστρωμα της αντίστοιχες αλκοόλες οι οποίες οξειδώνονται προς τις αντίστοιχες αλδεϋδες.

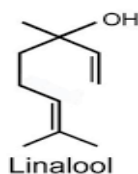
Γ) **Κετόνες:** Οι κετόνες συμμετέχουν στο πτητικό προφίλ των μανταρινοχυμών και οι κυρίως παρατηρούμενες είναι η ακετόνη, 2-εξανόνη, επτανόνη, οκτανόνη, δεκανόνη,

γερανιόνη και καρβόνη. Η καρβόνη παράγεται στο μανταρινοχυμό από την οξείδωση του λεμονενίου όπως αναφέρθηκε παραπάνω και σε ένα όριο συγκέντρωσης συνεισφέρει θετικά στο άρωμα προσδίδοντας την αίσθηση του κύμινου. Βέβαια αυξημένη συγκέντρωση υποδεικνύει παρατεταμένη αποθήκευση και μερική οξείδωση του χυμού.

Δ) **Εστέρες**: Γενικότερα οι εστέρες συμμετέχουν σε μικρότερα ποσοστά στο άρωμα του μανταρινοχυμού με τον κυριότερο από αυτούς να είναι ο βουτανικός αιθυλεστέρας. Άλλοι εστέρες που υπάρχουν σε ικανές ποσότητες είναι ο οξικός αιθυλεστέρας, οκτανικός αιθυλεστέρας, δεκανικός αιθυλεστέρας κ.α. Γενικότερα οι εστέρες προέρχονται από την εστεροποίηση οργανικών οξέων με αλκοόλες (κυρίως την αιθανόλη) και συνεισφέρουν στο άρωμα προσφέροντας φρουτώδη χροιά (Rouseff, R. L., & Perez-Cacho, P. R, 2008).

Ε) **Αλκοόλες**: Οι αλκοόλες που συμμετέχουν στο άρωμα του μανταρινοχυμού είναι και τερπενικές αλκοόλες αλλά και αλειφατικές. Οι κυριότερες τερπενικές αλκοόλες είναι η λιναλοόλη, η α-τερπινεόλη και η 4-τερπινεόλη ενώ από αλειφατικές είναι οι αιθανόλη, εξανόλη, οκτανόλη, δεκανόλη, νερόλη και γερανιόλη. Το όξινο περιβάλλον του χυμού ευνοεί τις υδrolύσεις των υδρογονανθράκων οι οποίες παράγουν αλκοόλες. Οι τερπενικές αλκοόλες σε ένα όριο συνεισφέρουν στο άρωμα του μανταρινοχυμού αλλά υπερβολικές συγκεντρώσεις τους αλλοιώνουν το πτητικό προφίλ. Λίγα στοιχεία για την κάθε μία:

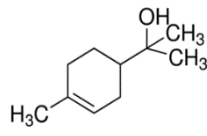
- ✓ **Λιναλοόλη**: συμμετέχει στο άρωμα του μανταρινοχυμού προσδίδοντας ένα λουλουδένιο χαρακτήρα και στις όξινες συνθήκες του χυμού μετατρέπεται σε άλλες αλκοόλες που συμμετέχουν εν μέρει στο άρωμα όπως 1,8 κινεόλη, γερανιόλη και νερόλη.



Εικόνα 11: Δομή λιναλοόλης (πηγή: Wikipedia)

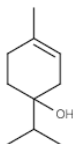
- ✓ **α-τερπινεόλη**: Η α-τερπινεόλη σχηματίζεται στο χυμό από μανταρίνι από τη οξείδωση του λεμονενίου και σε ένα βαθμό συνεισφέρει στη δημιουργία του

αρώματος. Ωστόσο αυξημένη συγκέντρωση της υποδηλώνει αποθήκευση του χυμού υπό συνθήκες οξείδωσης.



Εικόνα 12: Δομή α-τερπινεόλης (πηγή:Wikipedia)

- ✓ **4-τερπινεόλη:** Είναι μία τερπενική αλκοόλη που συνεισφέρει με πικάντικη χροιά στο άρωμα των μανταρινοχυμών, αν και η αντίληψη της δεν γίνεται εύκολα αντιληπτή. Η δομή της:



Εικόνα 13: Η δομή της 4-τερπινεόλης (πηγή: Chempider)

A.10. Τεχνικές απομόνωσης πτητικών ενώσεων

SPME (Μικροεκχύλιση δια στερεής φάσης)

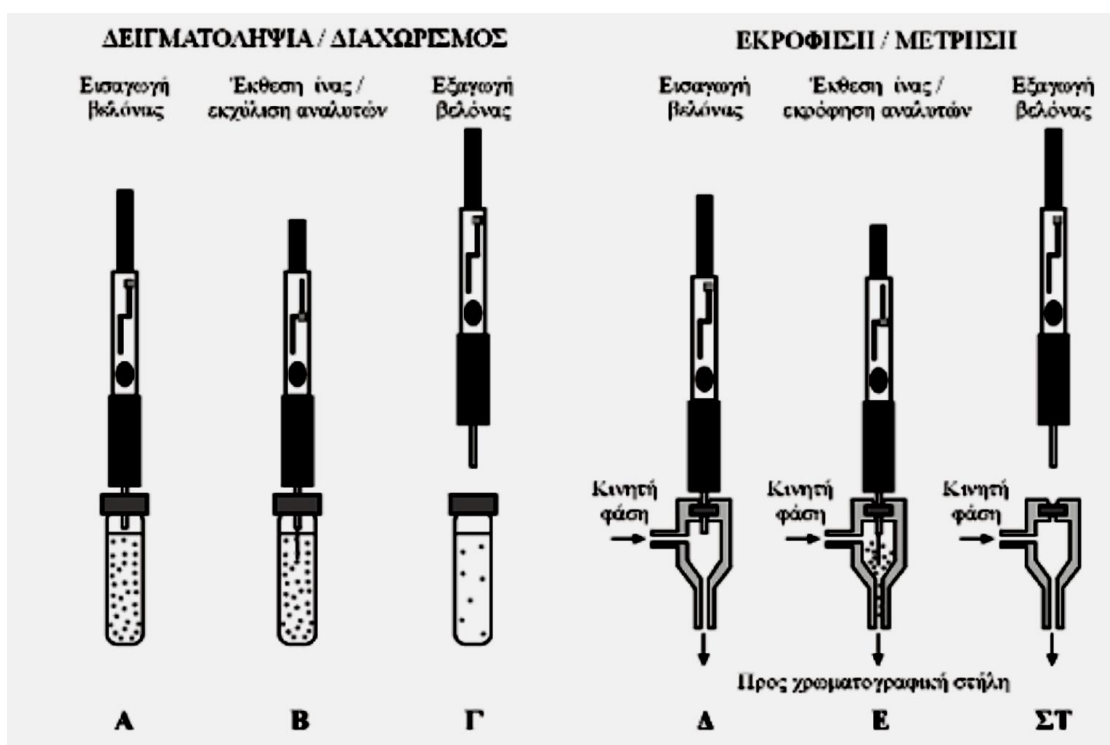
Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME) είναι μια σχετικά νέα και πολύ επιτυχημένη τεχνική προετοιμασίας δείγματος. Η τεχνική αυτή αναπτύχθηκε από τον J. Pawliszyn και την επιστημονική του ομάδα στο πανεπιστήμιο του Waterloo (Ontario, Canada) το 1989 (Pawliszyn, J., 2001). Η μέθοδος της SPME ενσωματώνει τη δειγματοληψία, την εκχύλιση, την συγκέντρωση και την εισαγωγή του δείγματος σε ένα μόνο βήμα και χρησιμοποιείται για υγρά, αέρια και στερεά δείγματα καθώς επίσης απομονώνει πτητικά και ημιπτητικά συστατικά. Τέλος η μέθοδος αυτή εξοικονομεί χρόνο και κόστος προετοιμασίας και μπορεί να βελτιώσει τα όρια ανίχνευσης.

Η συσκευή που χρησιμοποιείται, είναι μια ειδική συσκευή δειγματοληψίας (SPME holder), η οποία κατασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1993 αποτελείται από μία τριχοειδή ίνα από τηγμένο διοξείδιο του πυριτίου (fused silica) και επικαλύπτεται από υμένιο υγρού πολυμερικού υλικού το οποίο είναι πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) είτε

πολυακρυλικό (PA). Η ίνα είναι συνδεδεμένη με ένα ατσαλένιο έμβολο και μια συσκευή συγκράτησης που μοιάζει με μικροσύριγγα.

Η SPME αναπτύχθηκε για την επίτευξη γρήγορης προετοιμασίας δειγμάτων τόσο σε εργαστηριακή κλίμακα όσο και σε *in situ* εφαρμογές. Η τεχνική αυτή προσθέτει ορισμένες μοναδικές δυνατότητες στην χρωματογραφική ανάλυση αραιών διαλυμάτων σε δύσκολες μήτρες και εφαρμόζεται κυρίως σε εκχύλιση αέριας και υγρής φάσης. Σε γενικές γραμμές, η SPME χρησιμοποιείται για αέρια ή υδατικά διαλύματα και δεν εφαρμόζεται για την ανάλυση των οργανικών μητρών.

Τα κύρια πλεονεκτήματα της SPME είναι η δυνατότητά της να αποσυνδέσει τη δειγματοληψία από τις επιπτώσεις της μήτρας, οι οποίες μπορούν να στρεβλώσουν την εμφανή σύνθεση του δείγματος ή να δυσχεράνουν τον χρωματογραφικό διαχωρισμό, η απλότητα και η ευκολία στην χρήση καθώς επίσης και η μειωμένη ή ανύπαρκτη κατανάλωση διαλυτών. Τα χαρακτηριστικά αυτά συνδυάζονται για να κάνουν την SPME μια ελκυστική μέθοδο προετοιμασίας δειγμάτων. Επιπλέον, έχει τα πρόσθετα οφέλη του χαμηλού κόστους και της απλότητας και δεν απαιτεί πολύπλοκο και ακριβό εξοπλισμό για περιστασιακή χρήση. Η SPME απαιτεί προσεκτική βελτιστοποίηση και συνεπείς συνθήκες λειτουργίας για να έχει επιτυχία. Η αρχή λειτουργίας της SPME φαίνεται στην εικόνα 14.



Μέθοδοι SPME

Η ίνα της SPME διαθέτει τρεις δυνατούς τρόπους εφαρμογής της κατά την δειγματοληψία: 1) απευθείας εμβάπτιση στη μήτρα, 2) χρήση προστατευτικής μεμβράνης και 3) τοποθέτηση στην υπερκείμενη φάση

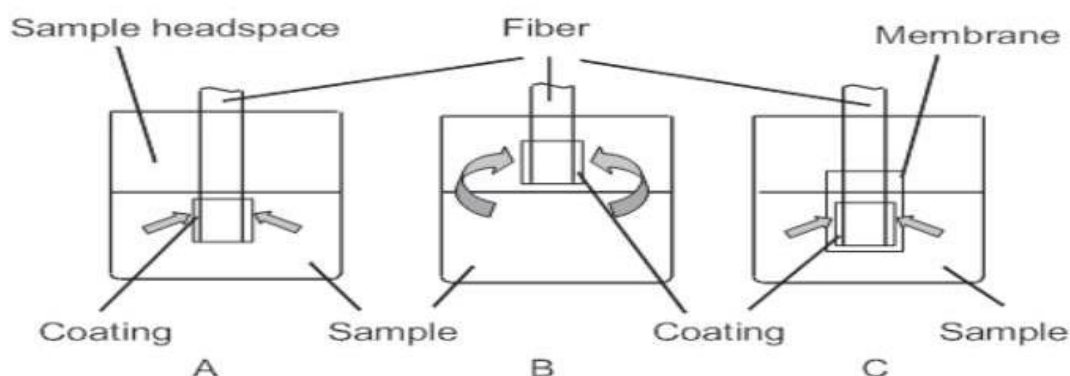
α) **Απευθείας SPME**: Η ίνα βυθίζεται μέσα στο δείγμα και οι ουσίες μεταφέρονται απευθείας από την μήτρα του δείγματος στο υλικό επικάλυψης. Οι αναλυτές μεταφέρονται απευθείας από την μήτρα στην ίνα και ο χρόνος που απαιτείται για την αποκατάσταση της ισορροπίας μειώνεται αισθητά με χρήση τεχνικών ανάδευσης. Εφαρμόζεται στην περίπτωση ανίχνευσης μη πτητικών ουσιών.

β) **SPME με τη χρήση προστατευτικής μεμβράνης**: Η προστατευτική μεμβράνη από ειδικό πολυμερές χρησιμοποιείται στην περίπτωση πολύπλοκων υποστρωμάτων. Η μεμβράνη παρέχει επιπλέον προστασία στην ίνα και αυξάνει την επιλεκτικότητά της. Αποτελεί φράγμα έναντι των καταστροφικών μεγαλομορίων (πχ. χουμικά οξέα) καθυστερώντας την φθορά της ίνας. Η εκχύλιση γίνεται όπως και στην απευθείας SPME όμως απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο για την αποκατάσταση της ισορροπίας καθώς οι αναλυτές πρέπει πρώτα να διαπεράσουν την μεμβράνη και έπειτα να ροφηθούν από την ίνα. Αυτός ο τρόπος SPME προτιμάται όταν οι ενώσεις-στόχοι χαρακτηρίζονται από υψηλά σημεία ζέσεως

γ) **SPME από την υπερκείμενη φάση του δείγματος**: Η ίνα εκτίθεται στον υπερκείμενο χώρο του δείγματος. Οι ουσίες μεταφέρονται από το δείγμα στην αέρια φάση και στη συνέχεια στην ίνα γεγονός που αυξάνει το συνολικό χρόνο ισορροπίας. Χρησιμοποιείται στην περίπτωση πτητικών κυρίως ουσιών. Συνήθως με αυξημένη θερμοκρασία εκχύλισης, εφαρμογή ανάδευσης αλλά και άλλων τεχνικών μειώνεται ο χρόνος ισορροπίας ενώ η ικανότητα εκχύλισης της μεθόδου αυτής επεκτείνεται και σε ουσίες μέτριας πτητικότητας. Η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί καθώς η ίνα προστατεύεται

από πιθανή καταστροφή λόγω του υποστρώματος του δείγματος και της μεταφοράς σε αυτήν μη πτητικών μεγαλομορίων. Επιτρέπει, επίσης, την αλλαγή παραμέτρων της μήτρας του δείγματος, όπως είναι το pH, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος αλλοίωσης του υλικού επικάλυψης της ίνας.

Μια εικόνα των τριών μεθόδων SPME παρουσιάζεται στην εικόνα 15:



Εικόνα 15: Απεικόνιση μεθόδων SPME. Α. απευθείας εμβάπτιση της ίνας στο δείγμα (direct SPME- DI-SPME), Β. την έκθεση της ίνας στην υπερκείμενη αέρια φάση (headspace SPME- HSSPME), Γ. την απευθείας έκθεση της ίνας χρησιμοποιώντας μεμβράνη για την προστασία της (membrane protection SPME- MP-SPME) (researchgate.com)

A11. Ανασκόπηση Βιβλιογραφίας για διαχωρισμό μανταρινοχυμών

Η βιβλιογραφία έχει αρκετά παραδείγματα ως προς την ταξινόμηση των μανταρινοχυμών με βάση κυρίως τα πτητικά συστατικά τους, τα φλαβονοειδή που διαθέτουν και σε δευτερεύουσα θέση η ταξινόμηση με βάση τα οργανικά οξέα, την περιεκτικότητα σε σάκχαρα, την ογκομετρούμενη οξύτητα και την αντιοξειδωτική ικανότητα. Για τον προσδιορισμό των πτητικών ενώσεων χρησιμοποιείται η αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μαζών. Τα φλαβονοειδή και τα οργανικά οξέα με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης. Παρακάτω θα γίνει αναφορά σε ορισμένες μελέτες και τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τις παραπάνω αναλύσεις.

Οι Bureš, M. S., et al. (2023). μελετήσαν την παρουσία πρωτογενών και δευτερογενών μεταβολιτών σε 14 ποικιλίες και υβρίδια μανταρινιών και μελέτησαν την περιεκτικότητα σε φλαβονοειδή με τη βοήθεια της PCA. Παρατηρήσαν ότι υπήρχαν ποικιλίες που εμφάνιζαν μεγαλύτερες ποσότητες αντιοξειδωτικών, συμπεριλαμβανομένης και της βιταμίνης C και μπόρεσαν να ταξινομήσουν τις ποικιλίες με βάση την περιεκτικότητα σε φλαβονοειδή και γενικότερα την αντιοξειδωτική ικανότητα, διαφορές που αποδόθηκαν στο γονότυπο της εκάστοτε ποικιλίας.

Οι Li, L., et al. (2024) μελέτησαν τα πτητικά συστατικά διάφορων εσπεριδοειδών, μεταξύ των οποίων και τα μανταρίνια. Ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο HS-SPME/GC-MS σε όλα τα δείγματα και προέκυψαν πάνω από 100 ενώσεις μεταξύ των οποίων 27 εστέρες, 23 αλδεΐδες, 21 αλκοόλες, 13 μονοτερπένια και 10 κετόνες. Χρησιμοποιώντας και τη PCA σαν εργαλείο διαχωρισμού καταφέρναν να διαχωρίσουν τις ποικιλίες του μανταρινιού και πολλές ενώσεις σε όλες τις ποικιλίες προέρχονται από το ίδιο μεταβολικό μονοπάτι. Οι κυριότερες πτητικές ενώσεις που φέρονται να διαμορφώνουν σημαντικά το πτητικό προφίλ των μανταρινιών είναι αλειφατικές αλδεΐδες, τα μονοτερπενοειδή, κετόνες όπως η β-ιονόνη και ενώσεις που συνεισφέρουν στην πικράδα των φρούτων αλλά πέρα από ποσοτικές διαφορές δεν υπάρχουν ενώσεις που να αποτελούν χαρακτηριστικές μίας ποικιλίας.

Οι Kelebek et al. (2010) μελετήσαν το πτητικό προφίλ μανταρινοχυμών με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας. Τα αποτελέσματα έδωσαν 58 πτητικές ενώσεις εκ των οποίων 19 τερπένια, 13 τερπενόλες, 9 εστέρες, 4 αλκοόλες, 3 κετόνες και 2 αλδεΐδες. Το σύνολο των πτητικών ενώσεων ανιχνεύθηκε σε όλες τις ποικιλίες και από το σύνολο των τερπενίων, το λεμονένιο ήταν αυτό που βρισκόταν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση και συνεισέφερε σημαντικά στο πτητικό προφίλ των δειγμάτων. Ωστόσο ο διαχωρισμός δεν ήταν επιτυχής μιας και οι ποικιλίες παρουσίαζαν πολλά κοινά πτητικά.

Οι Wu, Q., et al. (2019) μελετήσαν τη διαφοροποίηση που μπορεί να εμφανιστεί με τη λήψη του πτητικού προφίλ με την τεχνική HS-SPME/GC-MS και τη χρήση της στατιστικής ανάλυσης (PCA) για το διαχωρισμό 20 ποικιλιών μανταρινιού. Συνολικά ανιχνεύθηκαν 203 πτητικές ενώσεις μεταξύ των οποίων τερπένια, αλδεΐδες, εστέρες, αλκοόλες και κετόνες. Το γεγονός ότι όλες οι ποικιλίες και τα υβρίδια προέρχονταν

από το γενότυπο καθόρισε σε σημαντικό βαθμό το πτητικό προφίλ των δειγμάτων. Γενικότερα τα μανταρινία σαν είδος είχαν λιγότερα πτητικά συστατικά από τα υβρίδια και από την πλευρά τους τα υβρίδια είχαν περισσότερα σεσκιτερπένια και εστέρες που επέδρασαν σημαντικά στο αρωματικό προφίλ τους.

Οι Yu et al. (2017) μελετήσαν τη διαφοροποίηση του πτητικού προφίλ 13 ειδών μανταρινιών μεταξύ των οποίων υπήρχαν και υβρίδια με πορτοκαλιά, σατσούμα και λάιμ. Για τον προσδιορισμό έγινε χρήση της τεχνικής HS-SPME/GC-MS και χρησιμοποιήθηκε η στατιστική ανάλυση (PCA) για το διαχωρισμό των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα έδωσαν πολύ καλό διαχωρισμό των ποικιλιών με το υβρίδιο με το πορτοκάλι να είναι αυτό το οποίο έδωσε το πιο πλούσιο πτητικό προφίλ. Από το συγκεκριμένο διαχωρισμό διαπιστώνεται πως η αέρια χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα πολύ καλό εργαλείο για το διαχωρισμό διάφορων γονότυπων μανταρινιάς και ορισμένα πτητικά συστατικά να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες για τον προσδιορισμό συγκεκριμένων ειδών και ποικιλιών.

ΣΚΟΠΟΣ

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη και ο συγκριτικός χαρακτηρισμός του χυμού 5 ποικιλιών μανταρινιού (Κλημεντίνη Αιτωλοακαρνανίας, Νόβα Άρτας, Κοινό Ρόδου, Ντόπια Χίου και Ορτανίκ Λακωνίας) με σκοπό τη βοτανική διαφοροποίηση. Συγκριμένα μελετήθηκαν φυσικοχημικοί παράμετροι [pH, δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh), ηλεκτρική αγωγιμότητα (G), ολικά διαλυμένα στερεά (TDS), NaCl, ογκομετρούμενη οξύτητα, ολικά σάκχαρα (TSS)], η περιεκτικότητα σε οργανικά οξέα με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC-DAD) και του πτητικού προφίλ των χυμών με μικροεκχύλιση στερεάς φάσης δια του υπερκείμενου χώρου σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία – φασματομετρία μάζας (HS-SPME/GC-MS) με στόχο την πιθανή διαφοροποίησή τους των ανωτέρω ποικιλιών.

Τα δεδομένα που λήφθηκαν, υποβλήθηκαν σε στατιστική επεξεργασία αρχικά με την Ανάλυση Διακύμανσης ANOVA με σκοπό τον έλεγχο της σημαντικότητας των παραμέτρων. Ακολούθησε Πολυμεταβλητή Ανάλυση Διακύμανσης MANOVA ώστε να καθοριστούν εκείνες οι παράμετροι που είναι σημαντικές για τη διαφοροποίηση των δειγμάτων χυμού μανταρινιού. Στη συνέχεια, ακολούθησε Γραμμική Διαχωριστική Ανάλυση (LDA) με σκοπό το διαχωρισμό, την πρόβλεψη και ταξινόμηση των δειγμάτων χυμού μανταρινιού ως προς την βοτανική τους προέλευση.

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

B.1 Συγκομιδή δειγμάτων και ταξινόμηση

Για τη διεξαγωγή του πειράματος συλλέχθηκαν στο σύνολο 49 δείγματα μανταρινιών ανά την Ελλάδα με σκοπό τη γεωγραφική και βοτανική διαφοροποίηση τους. Τα δείγματα στάλθηκαν από τους κατά τόπους παραγωγούς στο εργαστήριο κατά τα έτη 2017 και 2018 και άμεσα με την άφιξη των φρούτων παρασκευάζονταν φρεσκοστυμμένος χυμός ο οποίος αποθηκευόταν σε πλαστικά πωματιζόμενα δοχεία των 50 mL και τοποθετούνταν σε κατάψυξη στους -18 °C. Σε ορισμένες περιπτώσεις υπήρξε η δυνατότητα συλλογής καρπού και για δεύτερη χρονιά από την ίδια περιοχή. Τα δείγματα με την βοτανική και γεωγραφική προέλευση τους φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

ΔΕΙΓΜΑΤΑ 1 ^η ΧΡΟΝΙΑ		
ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ
Αιτωλοακαρνανία	Κλημεντίνη	10
Άρτα	Νόβα	6
Ρόδος	Κοινό	7
Χίος	Ντόπιο	5
Λακωνία	Ορτανίκ	5
ΔΕΙΓΜΑΤΑ 2 ^η ΧΡΟΝΙΑ		
ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΟΙΚΙΛΙΑ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ
Αιτωλοακαρνανία	Κλημεντίνη	9
Ρόδος	Κοινό	7

B.2 Προσδιορισμός φυσικοχημικών παραμέτρων

α) Προσδιορισμός pH

Μετρήθηκε το pH των δειγμάτων μανταρινοχυμού με τη χρήση του πεχάμπερου Delta OHM , μοντέλο HD 3456,2 Padova, Italy με ακρίβεια τρίτου δεκαδικού. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με απευθείας εμβάπτιση του ηλεκτροδίου του πεχαμέτρου στο

δείγμα το οποίο είχε αφεθεί να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και έγινε καταγραφή της τιμής του pH. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.

β) Προσδιορισμός δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh)

Η μέτρηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής των δειγμάτων έγινε παράλληλα με τη μέτρηση του pH με το ίδιο ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου Delta OHM, μοντέλο HD 3456.2 Padova, Italy με ακρίβεια πρώτου δεκαδικού ψηφίου. Η μέτρηση έγινε με απευθείας τοποθέτηση του ηλεκτροδίου του pH σε δείγματα που είχαν έρθει σε θερμοκρασία δωματίου και το αποτέλεσμα εκφράζεται σε mV. Το Eh είναι η τάση ενός μέσου να δέχεται ή να δίνει ηλεκτρόνια και εκφράζει το δυναμικό οξειδοαναγωγής του. Το Eh συνδέεται με το pH καθώς όσο μειώνεται το pH τόσο αυξάνεται το Eh. Πτώση μίας μονάδας του pH αντιστοιχεί σε αύξηση κατά +58 μονάδες στο δυναμικό οξειδοαναγωγής. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.

γ) Προσδιορισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας (G)

Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας έγινε με απευθείας εμβάπτιση του ηλεκτροδίου του αγωγιμόμετρου στο δείγμα που βρισκόταν σε θερμοκρασία δωματίου. Το αγωγιμόμετρο ήταν Delta OHM και το μοντέλο HD 3456.2, Padova, Italy με ακρίβεια δεύτερου δεκαδικού. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα εκφράζει την αντίσταση που εμφανίζει ένα μέσο στη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος και συσχετίζεται με την παρουσία ενώσεων που φέρουν φορτίο όπως ελεύθερα αμινοξέα, οργανικά οξέα κ.α. Η τιμή του μεγέθους εκφράζεται σε mS και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.

δ) Προσδιορισμός ολικών διαλυμένων στερεών (TDS)

Η μέτρηση των ολικών διαλυμένων στερεών πραγματοποιήθηκε παράλληλα με την αγωγιμότητα σε δείγματα τα οποία είχαν αφεθεί να έλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε αγωγιμόμετρο Delta OHM και το μοντέλο HD 3456.2, Padova, Italy ενώ τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg/L.

Η συγκέντρωση των ολικών διαλυμένων στερεών σχετίζεται άμεσα με την ηλεκτρική αγωγιμότητα με βάση τη σχέση:

$$TDS = ke * E * C$$

Όπου k_e είναι ο παράγοντας συσχέτισης, E η ηλεκτρική αγωγιμότητα και C η συγκέντρωση των διαλυμένων στερεών. Συνεπώς τα δύο μεγέθη εμφανίζουν γραμμική εξάρτηση. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.

ε) Προσδιορισμός NaCl

Ο προσδιορισμός του NaCl πραγματοποιήθηκε παράλληλα με την αγωγιμότητα σε δείγματα τα οποία είχαν αφεθεί να έλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με εμβάπτιση ηλεκτροδίου στο χυμό. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε αγωγιμόμετρο Delta OHM και το μοντέλο HD 3456.2, Padova, Italy ενώ τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε mg/L. Η ποσότητα του αλατιού συσχετίζεται με τη συγκέντρωση των ολικών διαλυμένων στερεών. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.

στ) Προσδιορισμός ογκομετρούμενης οξύτητας

Ο προσδιορισμός της ογκομετρούμενης οξύτητας πραγματοποιήθηκε με ογκομέτρηση 10 mL χυμού, τα οποία είχαν αραιωθεί με 75 mL απεσταγμένου νερού και στο οποίο προστέθηκαν 3-4 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Η τιτλοδότηση πραγματοποιήθηκε με διάλυμα NaOH 0,1M και ο σχηματισμός ελαφρού πορτοκαλί χρώματος αποτελούσε το τελικό σημείο. Το αποτέλεσμα εκφράστηκε mg κιτρικού οξέος/ L χυμού καθώς το 1 mL NaOH 0,1M αντιστοιχεί σε 6,4 mg κιτρικού οξέος. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.

ζ) Προσδιορισμός ολικών σακχάρων σε °Brix

Ο προσδιορισμός των σακχάρων πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φορητού διαθλασίμετρου με απ' ευθείας τοποθέτηση μικροποσότητας δείγματος στην υποδοχή του διαθλασίμετρου. Το διαθλασίμετρο είναι της εταιρείας Hanna Instruments και το μοντέλο είναι το Portable Refractometer RB32. Τα αποτελέσματα δίνονταν στην κλίμακα του διαθλασίμετρου σε βαθμούς Brix.

B.3 Προσδιορισμός πτητικών συστατικών με την τεχνική μικροεκχύλισης Στερεάς φάσης διά του υπερκείμενου χώρου σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία / φασματοσκοπία μαζών HS-SPME/GC-MS

α) Προετοιμασία δειγμάτων και καθορισμός συνθηκών μικροεκχύλισης στερεάς φάσης διά του υπερκείμενου χώρου

Η απομόνωση των πτητικών συστατικών των μανταρινοχυμών επιτεύχθηκε με την τεχνική της μικροεκχύλισης δια στερεάς φάσης υπερκείμενου χώρου (Headspace Solid Phase Microextraction ή εν συντομία HS-SPME) και η ταυτοποίησή τους πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας/φασματοσκοπίας μαζών. Η συλλογή των πτητικών ενώσεων έγινε με τη χρήση ίνας SPME (solid phase micro-extraction) DVB/CAR/PDMS 50/30μm (Divinylbenzene/Carboxen/Polydimethylsiloxane) της εταιρίας Supelco (Bellafonte, USA).

Κατόπιν πραγματοποιήθηκε έλεγχος για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών όσον αφορά τις παραμέτρους που επηρεάζουν την εκχύλιση και την αποτελεσματικότητά της. Γι' αυτόν τον λόγο ελέγχθηκαν παράγοντες όπως ο χρόνος εξισορρόπησης δείγματος και υπερκείμενου χώρου, ο χρόνος δειγματοληψίας, η θερμοκρασία κατά την οποία γίνεται η βέλτιστη εκχύλιση των πτητικών συστατικών, ο όγκος του φιαλιδίου, ο όγκος του δείγματος, το υλικό επίστρωσης της ίνας και η παρουσία ή μη παράγοντα (π.χ. NaCl) που αυξάνει την ιοντική ισχύ με σκοπό την αύξηση των πτητικών ενώσεων που εκχυλίζονται. Μετά από δοκιμές και λαμβάνοντας υπ' όψη την επίδραση των παραπάνω παραγόντων και τη βιβλιογραφία εφαρμόστηκαν οι παρακάτω συνθήκες:

- Όγκος φιαλιδίου: 20 mL
- Όγκος δείγματος χυμού: 5 mL
- Θερμοστατούμενο υδατόλουτρο στους 45 °C
- Προσθήκη παράγοντα αύξηση ιοντικής ισχύος: 1 g NaCl
- Χρόνος εξισορρόπησης δείγματος και υπερκείμενου χώρου: 5 min
- Χρόνος δειγματοληψίας/έκθεσης της ίνας: 15 min
- Ίνα DVB/CAR/PDMS 50/30 μm

Επομένως για τον προσδιορισμό των πτητικών ενώσεων τα δείγματα προετοιμάζονταν ως εξής: σε γυάλινο φιαλίδιο των 20 mL προστέθηκαν 5 mL χυμού, 1 g NaCl και 50 μ L εσωτερικού προτύπου 4-μέθυλο-2-πεντανόνης (τελικής συγκέντρωσης 0,24 mg/L). Στο φιαλίδιο προστέθηκε και μαγνητάκι (PTFE-coated magnetic stirrer, diameter 10mm, Semadeni, Ostermundigen-Bern, Switzerland) για την ανάδευση. Το φιαλίδιο σφραγίστηκε αεροστεγώς με ελαστικό πώμα που είχε επικάλυψη πολυτερεφθαλικού αιθυλενίου ενσωματωμένο σε μεταλλικό καπάκι. Τα δείγματα τοποθετούνταν στο θερμοστατούμενο υδατόλουτρο υπό ανάδευση, πραγματοποιούνταν εξισορρόπηση και κατόπιν γινόταν έκθεση της ίνας με βάση τις προαναφερθείσες συνθήκες.

Τα δείγματα προετοιμάζονταν αυθημερόν προκειμένου να πραγματοποιηθεί η ανάλυση των πτητικών και οι προσδιορισμοί πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν. Για τη σωστή απελευθέρωση των πτητικών συστατικών είναι απαραίτητο να αφηθεί όλο το σύστημα (χυμός/υπερκεείμενος χώρος/ίνα) να επέλθει ισορροπία με την επίτευξη ομοιόμορφης θερμοκρασίας σε όλο το σύστημα και να μπορέσουν οι λιγότερο πτητικές ενώσεις να απελευθερωθούν και να προσροφηθούν στην ίνα. Βέβαια για να είναι επιτυχής η ανάλυση πρέπει η ίνα να εκτεθεί στον υπερκεείμενο χώρο του δείγματος εφόσον έχει επέλθει ισορροπία στο σύστημα διότι η πρόωγη έκθεση της επιφέρει κορεσμό της ίνας. Σε μία τέτοια περίπτωση το αποτέλεσμα που λαμβάνεται δεν είναι αντιπροσωπευτικό και απορρίπτεται. Στη συνέχεια ακολούθησε έκθεση της ίνας στον αέριο χρωματογράφο/ φασματογράφο μαζών.

β) Συνθήκες λειτουργίας αέριου χρωματογράφου / φασματογράφου μαζών (GC/MS)

Για τον προσδιορισμό των πτητικών συστατικών χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριου χρωματογράφου σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας τύπου GC System 7890A/ Inert XL MDS 5975, της εταιρίας Agilent (USA). Ο διαχωρισμός των πτητικών ενώσεων έγινε με τη χρήση της στήλης DB-5MS (cross linked 5% PH ME siloxane, 60m $\times$ 0.32 μ m $\times$ 1 μ m) Η καταγραφή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, μέσω του προγράμματος Agilent Chemstation E.01.00.237 (Germany). Οι συνθήκες λειτουργίας του αέριου χρωματογράφου / φασματογράφου μαζών ήταν οι ακόλουθες:

- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 260 °C
- Θερμοκρασία γραμμής μεταφοράς (transfer line): 270 °C
- Φέρον αέριο: ήλιο με ταχύτητα ροής 1,5 mL/min
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα: 40 °C για 2 min, άνοδος της θερμοκρασίας με ρυθμό 10 °C μέχρι τους 170 °C, στη συνέχεια μέχρι τους 185 °C με ρυθμό 2 °C/min και τέλος μέχρι τους 240 °C με ρυθμό 5 °C/min και παραμονή για 2 min.
- Split ratio: 2:1
- Θερμοκρασία πηγής: 230 °C
- Θερμοκρασία τετράπολου: 150 °C
- Εύρος μαζών σάρωσης: m/z= 30-350
- Ενέργεια ιονισμού: 70 eV

γ) Ταυτοποίηση και ημι-ποσοτικός προσδιορισμός πτητικών ενώσεων

Η ταυτοποίηση των πτητικών συστατικών πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της βιβλιοθήκης φασμάτων που υπήρχε διαθέσιμη στο σύστημα του υπολογιστή του ήταν συνδεδεμένο με το GC/MS και αυτή ήταν η βιβλιοθήκη Wiley 7, NIST 2005 (National Institute of Standards and Technology) (J. Wiley & sons Ltd., West Sussex, England). Έπειτα από τη σύγκριση των φασμάτων για τις κορυφές που είχαν απόκριση στον ανιχνευτή μαζών και τη ταυτοποίηση αυτών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των δεικτών Kovats. Ο προσδιορισμός των δεικτών Kovats πραγματοποιήθηκε με τη χρήση πρότυπου μίγματος αλκανίων C₅-C₇ και C₈-C₂₀ (Supelco, Bellefonte, PA, USA) χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των πτητικών του μανταρινοχυμού. Οι υπολογισμοί των δεικτών Kovats πραγματοποιήθηκαν για τις ενώσεις που η έκλουσή τους έγινε μεταξύ του πεντανίου και του εικοσάνιου. Ο ημι-ποσοτικός προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε συγκρίνοντας το εμβαδό του εσωτερικού προτύπου (4-μέθυλο-2πεντανόνη) με το εμβαδό των αγνώστων ενώσεων. Η επιλογή της ποσότητας του εσωτερικού προτύπου (50 µL) έγινε έπειτα από δοκιμές δειγμάτων χυμού με διάφορες ποσότητες (30,40 και 50 µL) και παραβολή των κορυφών με τις αποκρίσεις των ενώσεων ενός τυχαίου δείγματος χυμού.

B.4 Προσδιορισμός οργανικών οξέων με χρωματογραφία HPLC

α) Προετοιμασία δειγμάτων

Για τον προσδιορισμό των οργανικών οξέων 1 mL χυμού αραιωνόταν με αναλογία 1:10 με απεσταγμένο νερό και διηθήθηκαν με τη βοήθεια φίλτρου σύριγγας 0,45 μm (PVDF, Whatman). Κατόπιν το δείγμα αναλύονταν με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή συστοιχίας πολλαπλών διοδίων (ανιχνευτής DAD), (HPLC, AGILENT LC 1100, Stuttgart, Germany). Τα δείγματα αναλύονταν εις διπλούν και προετοιμάζονταν αυθημερόν.

β) Συνθήκες ανάλυσης του υγρού χρωματογράφου υψηλής απόδοσης (HPLC)

Οι χρωματογραφικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι ακόλουθες:

- Κινητή φάση: Διάλυμα Na_3PO_4 0.02M με pH=2.8 (ρυθμίστηκε με H_3PO_4)
- Ροή έκλουσης: 1,0 mL/min, με σύστημα ισοκρατικό (διάρκεια 10min)
- Μήκος κύματος: 210 nm
- Στήλη: C-18 (Agilent Eclipse XDB, 5μm, 150x4,6mm)

γ) Ταυτοποίηση και ποσοτικός προσδιορισμός

Η ταυτοποίηση των οργανικών οξέων που προσδιορίστηκαν έγινε με σύγκριση των χρόνων κατακράτησης των κορυφών με πρότυπα διαλύματα οργανικών οξέων της εταιρίας Sigma-Aldrich. Η ποσοτικοποίηση έγινε με την κατασκευή καμπυλών αναφοράς σε διαφορετικές συγκεντρώσεις της κάθε ένωσης από 1 έως 1000 mg/L.

B.5 Στατιστική Ανάλυση

α) Ανάλυση διακύμανσης (ANOVA)

Η ανάλυση διακύμανσης προτάθηκε από τον Sir Ronald A. Fisher το 1918. Ευρέως έγινε γνωστή μετά το 1925 όταν εκδόθηκε το κλασικό πλέον βιβλίο του R.A. Fisher, Statistical Methods for Research Workers, στο οποίο είχε συμπεριλάβει και την ανάλυση διακύμανσης. Η ανάλυση διακύμανσης προέκυψε κατά την ενασχόληση του

Fisher με δύσκολα προβλήματα στατιστικής συμπερασματολογίας που εμφανίζονται στον γεωργικό πειραματισμό (πολλές πηγές μεταβλητότητας και συχνά εμφανιζόμενες ετερογένειες και μάλιστα προς διάφορες κατευθύνσεις του πειραματικού αγρού π.χ. ως προς τη γονιμότητα, την κλίση και την υγρασία των εδαφών, τις προηγούμενες καλλιέργειες κτλ.). Η προσέγγιση της λύσης τέτοιου είδους προβλημάτων που πρότεινε ο Fisher, βασίζεται στην τυχαιοποίηση και στην επανάληψη και ως μαθηματικό εργαλείο για την υποστήριξη αυτής της προσέγγισης πρότεινε την ανάλυση διακύμανσης. Γι' αυτό, στην ανάλυση διακύμανσης έχει επικρατήσει να χρησιμοποιείται ορολογία που χρησιμοποιείται στον γεωργικό πειραματισμό και γενικότερα στον πειραματισμό, παρότι δεν εφαρμόζεται μόνο στην ανάλυση πειραματικών δεδομένων.

Η ανάλυση της διασποράς (ANOVA) είναι μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος ελέγχου σημαντικότητας (test of significance), ή αλλιώς, ελέγχου υποθέσεων αναφορικά με την σύγκριση των μέσων τιμών τριών ή περισσότερων πληθυσμών (συχνά αναφέρονται και ως ομάδες). Συνεπώς η ανάλυση της διασποράς (ANOVA) μπορεί να θεωρηθεί ως μια επέκταση των στατιστικών ελέγχων που αφορούν στη σύγκριση των μέσων τιμών δύο πληθυσμών.

Με την ANOVA ελέγχεται η υπόθεση ότι οι μέσες τιμές των πληθυσμών (ή ομάδων) είναι ίσες. Πιο συγκριμένα οι στατιστικές υποθέσεις διαμορφώνονται ως εξής:

- Μηδενική υπόθεση $H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_k$
- Εναλλακτική υπόθεση $H_1: \mu_i \neq \mu_j \quad i, j = 1, 2, \dots, k$ (τουλάχιστον ένα ζευγάρι διαφέρει)

Αν η H_0 απορριφθεί, τότε ίσως όλες οι μέσες τιμές διαφέρουν ή κάποιες από αυτές διαφέρουν ή ίσως μόνο μία διαφέρει. Δεν μπορεί να προσδιοριστεί ποιες ακριβώς ομάδες (πληθυσμοί) διαφέρουν. Για να γίνει ακριβές ποιες τιμές διαφέρουν χρειάζονται άλλες αναλύσεις (πχ. κατά ζεύγη ή post hoc tests) και η στατιστική του ελέγχου είναι το F-ratio. Αν η τιμή F είναι μεγάλος αριθμός, τότε οι τιμές στατιστικά διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ενώ αν η τιμή F είναι μικρός αριθμός, τότε τα αποτελέσματα δεν διαφέρουν σημαντικά στατιστικά μεταξύ τους.

β) Πολυπαραμετρική ανάλυση διακύμανσης (MANOVA)

Η πολυμεταβλητή ανάλυση διακύμανσης (MANOVA) είναι απλώς μια ανάλυση ANOVA με διάφορες εξαρτημένες μεταβλητές. Δηλαδή, ενώ η ανάλυση ANOVA εξετάζει τις διαφορές στους μέσους όρους μεταξύ δύο ή περισσότερων ομάδων, η ανάλυση MANOVA εξετάζει για διαφορές σε 2 ή περισσότερα διανύσματα μέσων όρων.

Η τεχνική της πολυμεταβλητής Ανάλυσης της Διακύμανσης (Multivariate Analysis Of Variance-MANOVA) χρησιμοποιείται όταν σε ένα πειραματικό σχέδιο μελετούμε την επίδραση δύο ή περισσότερων κατηγορικών μεταβλητών, που εδώ έχουν την έννοια των παραγόντων, σε ένα πλήθος ποσοτικών μεταβλητών. Οι κατηγορικές νοούνται ως ανεξάρτητες μεταβλητές και οι ποσοτικές ως εξαρτημένες. Στην πραγματικότητα η ανάλυση της MANOVA αποτελεί προέκταση της απλής ανάλυσης της διακύμανσης (Analysis Of Variance-ANOVA) κατά την οποία μία μόνο μεταβλητή λαμβάνεται υπόψη σε συγκεκριμένο πειραματικό σχέδιο. Η MANOVA ελέγχει διαφορές μεταξύ των διανυσμάτων των μέσων όρων, δηλαδή ταυτόχρονα όλων των εξαρτημένων μεταβλητών σε όλα τα επίπεδα των παραγόντων, χρησιμοποιώντας ως βάση τη μήτρα διακυμάνσεων-συνδιακυμάνσεων. Οι παράγοντες του σχεδίου μπορεί να είναι διασταυρωτικοί ή ιεραρχικοί, επιλέξιμοι ή τυχαίοι.

Σε γενικότερο πλαίσιο ακολουθεί τα παρακάτω βήματα υπολογισμών:

α) Δημιουργεί μία νέα εξαρτημένη μεταβλητή, τη χαρακτηριζόμενη κανονιστική μεταβλητή συντίθεται από το γραμμικό συνδυασμό όλων των εξαρτημένων με τέτοιο τρόπο ώστε να μεγιστοποιεί τη διαφορά απόκρισης αυτής μεταξύ των ομάδων (κατηγοριών) των ανεξάρτητων μεταβλητών και στη συνέχεια μια δεύτερη κανονιστική μεταβλητή λιγότερη σημαντική κοκ.

β) Ελέγχει αν η νέα μεταβλητή διαφέρει στατιστικά σημαντικά μεταξύ των ανεξάρτητων ομάδων

Στη συνέχεια εφαρμόζονται κάποια κριτήρια τα οποία ελέγχουν την ύπαρξη στατιστικά σημαντικών διαφορών των χαρακτηριστικών ριζών των εξαρτημένων μεταβλητών στα διάφορα επίπεδα των ανεξάρτητων μεταβλητών όπως:

- 1) **Έλεγχος Λ του Wilks:** Όταν οι συνθήκες είναι «κανονικές», είναι ο πρώτος που επιλέγεται καθώς έχει τη δυνατότητα να ανιχνεύει αν υπάρχουν διαφορές σε

όλες τις χαρακτηριστικές ρίζες και προσεγγίζεται με το κριτήριο της κατανομής F. Η διασπορά των τιμών μεταξύ των ομάδων είναι μεγαλύτερη όταν παίρνει μικρότερες τιμές. Όταν υπάρχει μικρός αριθμός παρατηρήσεων του πειράματος, όταν υπάρχουν άνισες παρατηρήσεις στα συνδυασμένα επίπεδα και αδυναμία συμμόρφωσης με τις προϋποθέσεις εφαρμογής της μεθόδου, τότε δεν προτείνεται η χρήση αυτού του κριτηρίου αλλά η χρήση του ίχνους V του Pillai.

- 2) **Ίχνος V του Pillai:** Μπορεί να ανιχνεύει επίσης διαφορές σε όλες τις χαρακτηριστικές ρίζες, αλλά όταν το δειγματοληπτικό μέγεθος είναι σχετικά μικρό, το μέγεθος των επαναλήψεων διαφέρει στα κελιά και σε έλλειψη ομοιογένειας των συνδιακυμάνσεων.

Όταν είναι επιθυμητός ο έλεγχος της σημαντικότητας των δεδομένων χρησιμοποιείται η κατανομή F. Για τιμές $F > 0.05$ παράγονται στατιστικά σημαντικές πληροφορίες και είναι δυνατός ο ορισμός της πρώτης διακριτικής συνάρτησης με βάση τη σχέση:

$$Z1 = W11X1 + w12x2 + \dots + W1pXp$$

όπου w_{ij} είναι η στάθμιση της j μεταβλητής στην i διαχωριστική συνάρτηση.

Τα w_{ij} υπολογίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μεγιστοποιείται η ποσότητα:

$$\lambda_1 = \frac{SS \text{ between group of } Z1}{SS \text{ within group of } Z1}$$

που ονομάζεται Wilk's Lambda.

Ο αριθμός των συναρτήσεων που απαιτούνται για τον όσο το δυνατό καλύτερο διαχωρισμό των ομάδων προκύπτει από τη σημαντικότητα της παρακάτω σχέσης:

$$X^2 = [n - 1 - (p + G)/2] \sum_{k=r}^K \ln(1 + \lambda_k)$$

όπου λ_k είναι η ιδιοτιμή της k διαχωριστικής συνάρτησης, n το μέγεθος του δείγματος, p το πλήθος των αρχικών μεταβλητών και G το πλήθος των ομάδων.

Τέλος για την κατάταξη μίας παρατήρησης σε ένα πληθυσμό π_j το ποσοστό ορθής κατάταξης για μία παρατήρηση χ σε μια ομάδα j δίνεται από τον τύπο:

$$d_{ji} = (\mu_j - \mu_i)' \sum_{x=1}^{-1} x - 1/2 (\mu_j - \mu_i)' \sum_{x=1}^{-1} (\mu_j - \mu_i)$$

γ) Ανάλυση Γραμμικής Διάκρισης

Η Ανάλυση Γραμμικής Διάκρισης (LDA) είναι μια μέθοδος μετασχηματισμού δεδομένων που ανήκουν σε κατηγορίες (κλάσεις), με σκοπό (α) τον καλύτερο διαχωρισμό των κλάσεων και ταυτόχρονα (β) την ελάττωση της διαστατικότητας των δεδομένων.

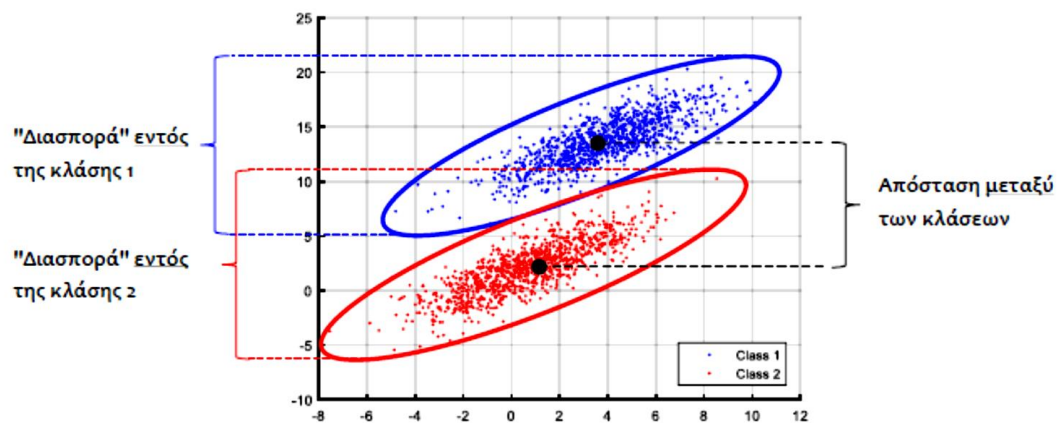
Η κεντρική ιδέα της LDA είναι ο μετασχηματισμός των δεδομένων με τέτοιο τρόπο ώστε να μεγιστοποιηθεί η απόσταση μεταξύ των κλάσεων (δηλαδή οι κλάσεις να είναι απομακρυσμένες) και ταυτόχρονα να ελαχιστοποιηθεί η διασπορά εντός των κλάσεων (δηλαδή τα δεδομένα κάθε κλάσης να είναι συγκεντρωμένα γύρω από τη μέση τιμή τους)

Για την επίτευξη της καλύτερης διαχωριστικότητας, τα δεδομένα κατά το μετασχηματισμό τους προβάλλονται σε χώρο μικρότερης διάστασης από τον αρχικό, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται το πλήθος των διαστάσεών τους (δηλαδή των μεταβλητών από τις οποίες αποτελούνται), έτσι ώστε στη συνέχεια η ταξινόμηση νέων δεδομένων να είναι ευχερέστερη και ακριβέστερη. Απαιτήσεις για τα δεδομένα. Για να εφαρμοστεί η LDA, τα δεδομένα πρέπει να είναι αριθμητικά με συνεχείς τιμές και να ανήκουν σε δύο ή περισσότερες γνωστές εκ των προτέρων κατηγορίες (κλάσεις). Συχνά τα δεδομένα δύο ή περισσότερων κατηγοριών δεν είναι εύκολα γραμμικώς διαχωρίσιμα, ενώ μπορεί να αποτελούνται από πολλές μεταβλητές, από τις οποίες να μην είναι εύκολο να βρεθούν εκείνες που διαχωρίζουν καλύτερα τις κατηγορίες. Ο σκοπός της LDA είναι να επιτύχουμε καλό διαχωρισμό μεταξύ των κατηγοριών (κλάσεων), με ταυτόχρονη ελάττωση διαστάσεων (μεταβλητών από τις οποίες αποτελούνται τα δεδομένα).

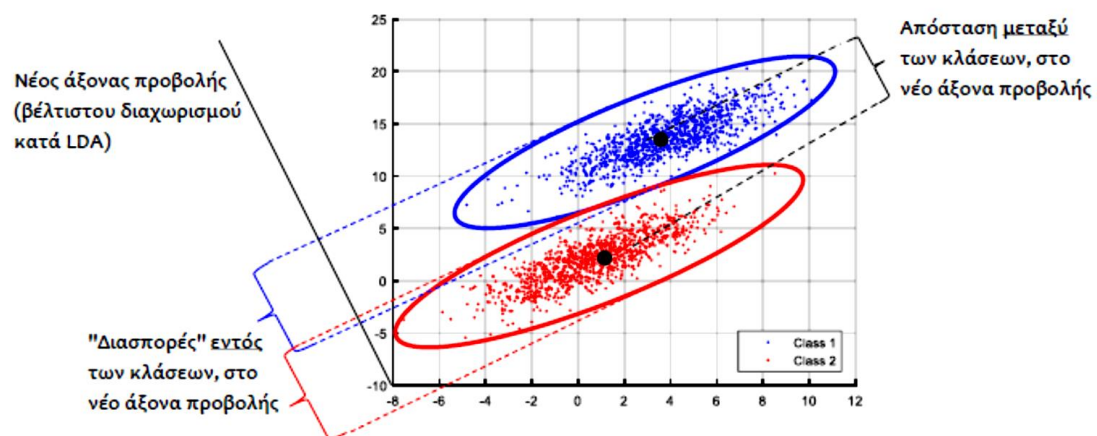
Ένα κριτήριο καλού διαχωρισμού μεταξύ κλάσεων (κριτήριο Fisher) είναι:

- η απόσταση μεταξύ των κλάσεων να μεγιστοποιείται (δηλαδή οι μέσες τιμές των κλάσεων να είναι απομακρυσμένες μεταξύ τους), και ταυτόχρονα
- η διασπορά εντός κάθε κλάσης να ελαχιστοποιείται (δηλαδή κάθε κλάση να είναι συγκεντρωμένη γύρω από τη μέση τιμή της).

Συγκεκριμένα, το κριτήριο Fisher είναι ο λόγος των δύο παραπάνω μεγεθών, το οποίο όταν μεγιστοποιείται θεωρούμε ότι οι κλάσεις είναι καλύτερα διαχωρισμένες.



Σύμφωνα με την LDA, για την αύξηση της διαχωριστικότητας μεταξύ των κλάσεων (έτσι ώστε η επικάλυψη μεταξύ τους να είναι η μικρότερη δυνατή), πρέπει να βρεθεί κατάλληλη διεύθυνση προβολής των δεδομένων έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί το κριτήριο Fisher (δηλαδή ο λόγος της απόστασης μεταξύ των κλάσεων προς τη συνολική διασπορά εντός κάθε κλάσης).



Το κριτήριο Fisher για βέλτιστο διαχωρισμό κλάσεων είναι (θεωρούμε 2 κλάσεις):

$$J = \frac{\text{διασπορά μεταξύ των κλάσεων}}{\text{διασπορά εντός των κλάσεων}} = \frac{S_{between}}{S_{within}}$$

Η διασπορά μεταξύ των κλάσεων είναι η απόσταση των μέσων τιμών των κλάσεων:

$$S_b = (\mu_1 - \mu_2)^2 = (\mu_1 - \mu_2)(\mu_1 - \mu_2)^T$$

όπου μ_i η μέση τιμή της κλάσης ενώ η διασπορά εντός των κλάσεων είναι:

$$S_w = S_1 + S_2$$

(Εφαρμοσμένη στατιστική, Χρόνης Θ. Μουσιάδης, Ευγενία Μπόρα – Σέντα)

Γ. Αποτελέσματα-Συζήτηση

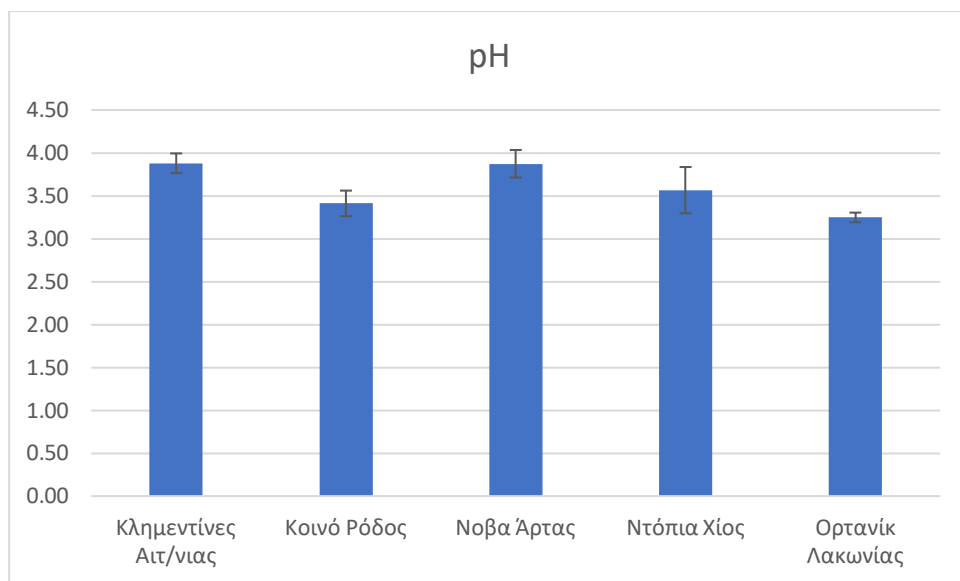
Γ. 1. Προσδιορισμός συμβατικών φυσικοχημικών παραμέτρων

Οι προσδιορισμοί συμβατικών φυσικοχημικών παραμέτρων όπως το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, τα ολικά διαλυμένα στερεά, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της περιεκτικότητας σε NaCl έγιναν με απευθείας εμβάπτιση ηλεκτροδίου του πεχάμετρου που έδινε παράλληλα και τα αποτελέσματα όλων των υπολοίπων παραμέτρων απευθείας σε δείγματα τα οποία αφήνονταν σε ηρεμία σε θερμοκρασία δωματίου. Επίσης προσδιορίστηκαν η ογκομετρούμενη οξύτητα με την τεχνική της κλασικής ογκομέτρησης και η περιεκτικότητα σε σάκχαρα με τη βοήθεια διαθλασίμετρου. Παρακάτω στον πίνακα 1.1 δίνονται οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις των παραπάνω παραμέτρων για κάθε ποικιλία και τα ραβδογράμματα (Διάγραμμα 1-7) της κάθε παραμέτρου για κάθε ποικιλία:

Πίνακας 1.1: Τιμές φυσικοχημικών παραμέτρων ανά ποικιλία, μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις

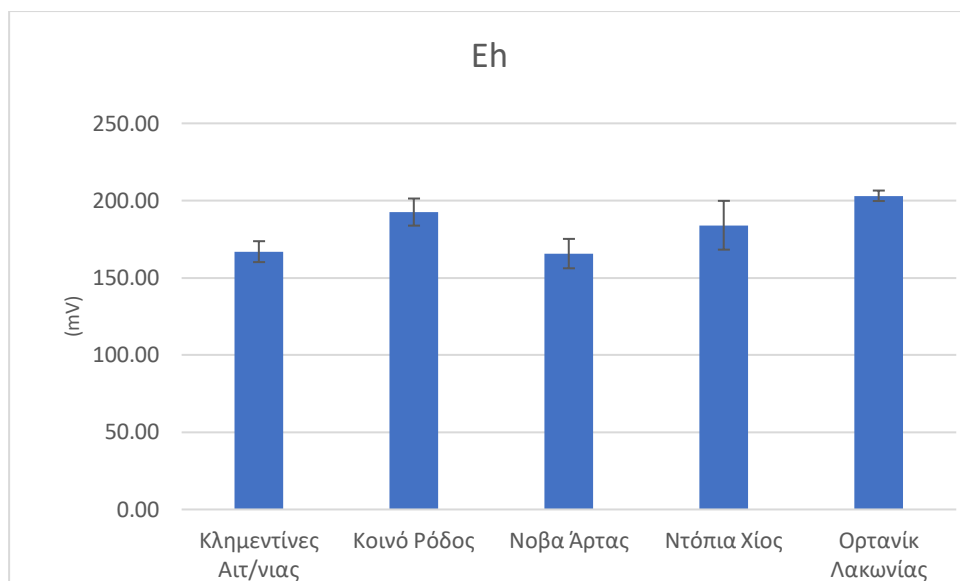
	Κλημεντίνες Αιτ/νίας	Κοινό Ρόδος	Νόβα Άρτας	Ντόπια Χίος	Ορτανίκ Λακωνίας
Φυσικοχημικά	ΜΟ±ΤΑ	ΜΟ±ΤΑ	ΜΟ±ΤΑ	ΜΟ±ΤΑ	ΜΟ±ΤΑ
pH	3,88±0,11 ^c	3,41±0,15 ^b	3,87±0,16 ^c	3,57±0,27 ^b	3,25±0,06 ^a
Eh(mV)	166,93±6,77 ^a	192,54±8,78 ^b	165,67±9,52 ^a	184,02±15,80 ^b	203,10±3,38 ^c
TDS(mg/l)	1561,4±230,7 ^{ab}	1630,1±171,1 ^a _b	1489,0±264,7 ^a	1676,2±42,6 ^{ab}	1741,6±273,7 ^b
NaCl(mg/l)	1,94±0,15 ^a	2,08±0,21 ^a	1,98±0,34 ^a	2,38±0,09 ^b	2,45±0,37 ^b
G(mS)	3,10±0,46 ^{ab}	3,35±0,31 ^{ab}	2,96±0,52 ^a	3,35±0,08 ^{ab}	3,61±0,52 ^b
° Brix	11,10±0,84 ^{bc}	11,74±1,59 ^{cd}	10,17±0,94 ^b	12,92±2,36 ^d	8,44±0,83 ^a
ογκομετρούμενη οξύτητα (mg κιτρικού οξέος/ 100mL χυμού)	65,47±11,92 ^a	136,21±27,69 ^b	74,52±19,02 ^a	126,88±69,38 ^b	200,26±32,01 ^c

^{a,b,c}... Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε γραμμή υποδηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p < 0,05)



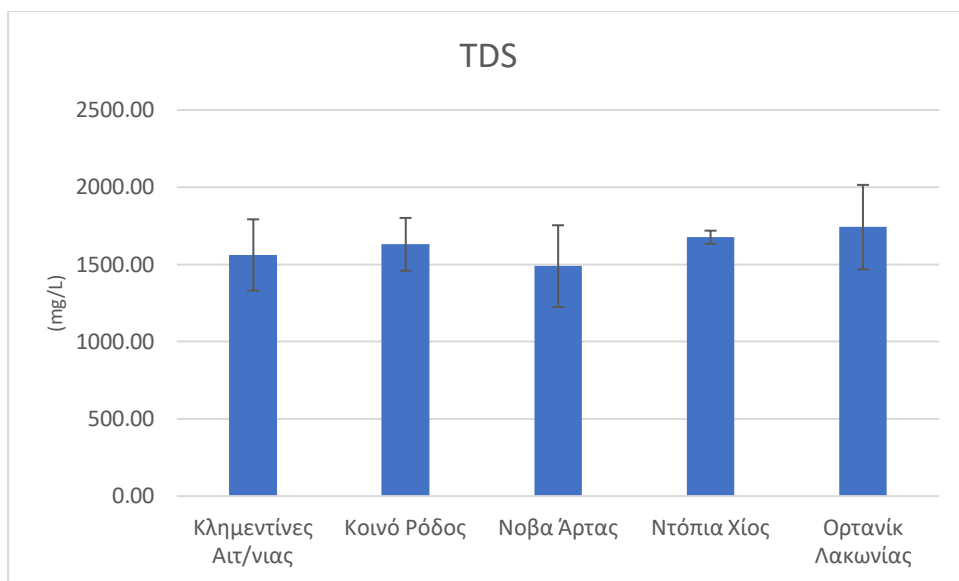
Διάγραμμα 1: Μέσοι όροι pH δειγμάτων χυμού μανταρινιού ανά ποικιλία

Από το διάγραμμα 1 παρατηρείται ότι η ποικιλία Ορτανίκ εμφανίζει τη μεγαλύτερη οξύτητα ενώ τη μικρότερη οι Κλημεντίνες Αιτωλοακαρνανίας. Γενικότερα, ο χυμός μανταρινιού χαρακτηρίζεται από όξινο pH, με τιμές που κυμαίνονται κυρίως μεταξύ 3,1 και 3,6. Το όξινο περιβάλλον συμβάλλει τόσο στη χαρακτηριστική δροσιστική γεύση όσο και στη μικροβιακή σταθερότητα του προϊόντος. Ο Basak et al. (2024) μέτρησαν $\text{pH} = 3,31$ σε φρέσκο χυμό που επεξεργάστηκαν με ωμική θέρμανση, ενώ οι Anticono et al. (2022) ανέφεραν παρόμοιες τιμές σε μανταρινικά υβρίδια στην Ισπανία. Σε ποικιλίες όπως Satsuma και Orri, οι Dragull et al. (2008) επιβεβαίωσαν την ίδια τάση.



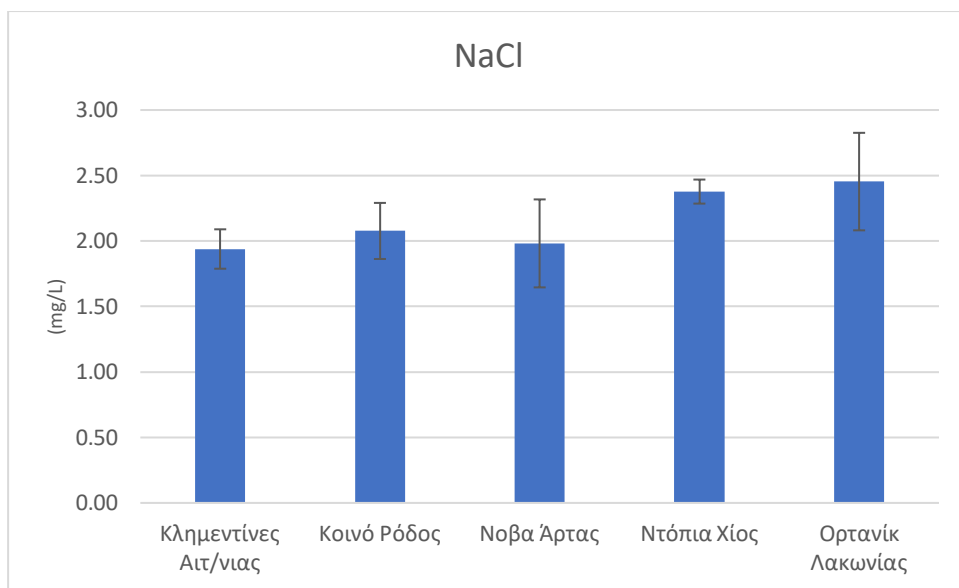
Διάγραμμα 2: Μέσοι όροι δυναμικού οξειδοαναγωγής δειγμάτων χυμού μανταρινιού ανά ποικιλία

Από το διάγραμμα 2 παρατηρείται ότι η ποικιλία Ορτανίκ εμφανίζει το μεγαλύτερο δυναμικό οξειδοαναγωγής ενώ το μικρότερο η Νόβα Άρτας. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής παρέχει πληροφορίες για την «οξειδωτική» ή «αναγωγική» φύση του χυμού. Σε χυμό μανταρινιού, αν και οι δημοσιευμένες μετρήσεις είναι περιορισμένες, οι τιμές τείνουν να συγκεντρώνονται γύρω στα +250–300 mV, δείχνοντας ένα κυρίως οξειδωτικό μέσο. Ο Alwazeer et al. (2003) παρατήρησαν παρόμοια επίπεδα σε χυμό πορτοκαλιού, τα οποία μεταβάλλονταν έντονα με θέρμανση ή απομάκρυνση διαλυμένων αερίων. Κατά αναλογία, τα εσπεριδοειδή, περιλαμβανομένου του μανταρινιού, αναμένεται να εμφανίζουν Eh που αντανάκλα την υψηλή περιεκτικότητα σε οργανικά οξέα και ασκορβικό οξύ.



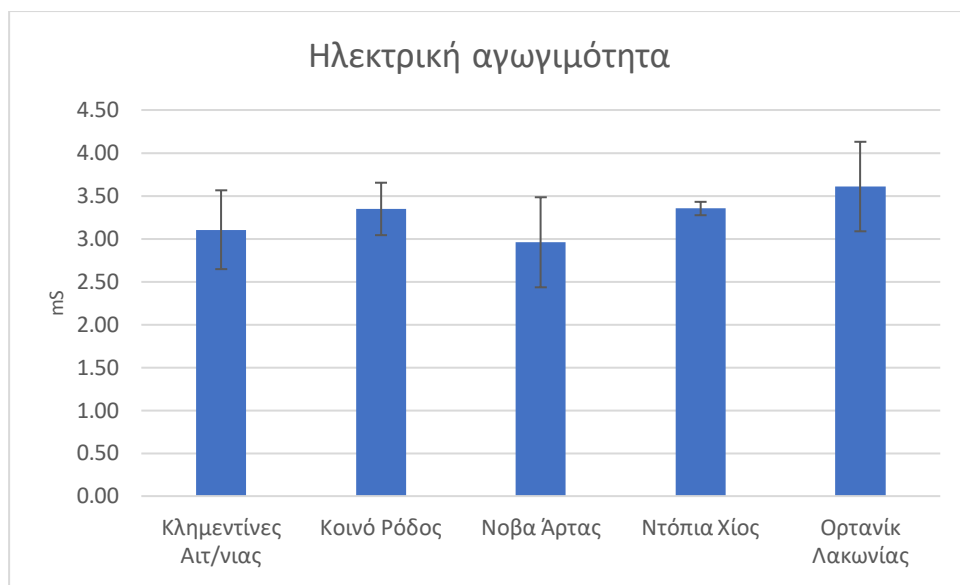
Διάγραμμα 3: Μέσοι όροι ολικών διαλυμένων στερεών δειγμάτων χυμού μανταρινιού ανά ποικιλία.

Από το διάγραμμα 3 παρατηρείται ότι η ποικιλία Ορτανίκ εμφανίζει τα περισσότερα ολικά διαλυμένα στερεά ενώ τα λιγότερα η Νόβα Άρτας. Τα TSS αντανakλούν κυρίως τα σάκχαρα (γλυκόζη, φρουκτόζη, σακχαρόζη), αλλά και σε μικρότερο βαθμό οργανικά οξέα και άλατα. Στον χυμό μανταρινιού, τα TSS βρίσκονται κατά μέσο όρο στα 11–12g/L με εύρος 10–14 g/L ανάλογα με την ποικιλία και το στάδιο ωρίμανσης. Ο Basak et al. (2024) μέτρησαν 10,8 g/L ενώ οι Anticono et al. (2022) κατέγραψαν 12,7–13,5 g/L. Οι Dragull et al. (2008) και Yazici, K., et al. (2023) σημείωσαν παρόμοιες τιμές σε Satsuma mandarins. Όσο υψηλότερη η τιμή, τόσο πιο γλυκιά η γεύση και τόσο καλύτερη η αποδοχή από τον καταναλωτή.



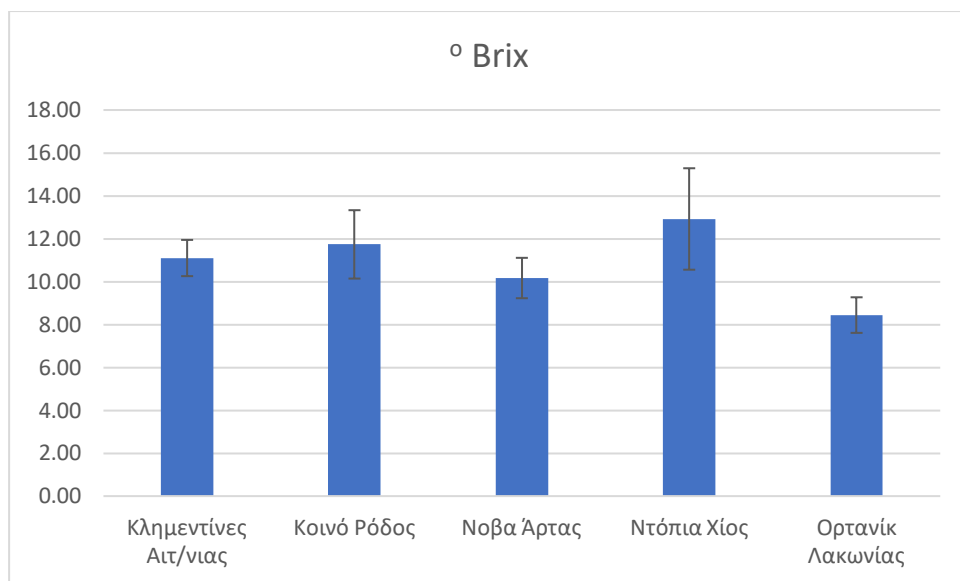
Διάγραμμα 4: Μέσοι όροι δυναμικού περιεκτικότητας σε NaCl σε δειγμάτων χυμού μανταρινιού ανά ποικιλία

Από το διάγραμμα 4 παρατηρείται ότι η ποικιλία Ορτανίκ εμφανίζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε NaCl ενώ τη μικρότερη οι Κλημεντίνες Αιτωλοακαρνανίας. Ο χυμός μανταρινιού είναι φτωχός σε νάτριο, κάτι που τον καθιστά ευνοϊκό για δίαιτες με χαμηλή περιεκτικότητα σε αλάτι. Οι Guo et al. (2023) ανέφεραν συγκεντρώσεις Na <3 mg/100 g, ενώ οι Dragull et al. (2008) κατέγραψαν παρόμοιες τιμές σε Satsuma. Μετατροπή σε ισοδύναμο NaCl δίνει περίπου **0,08–0,1 g/L**. Αυτό δείχνει ότι το NaCl δεν συμβάλλει ουσιαστικά στην αγωγιμότητα ή στη γεύση, η οποία οφείλεται κυρίως στα οργανικά οξέα και σάκχαρα.



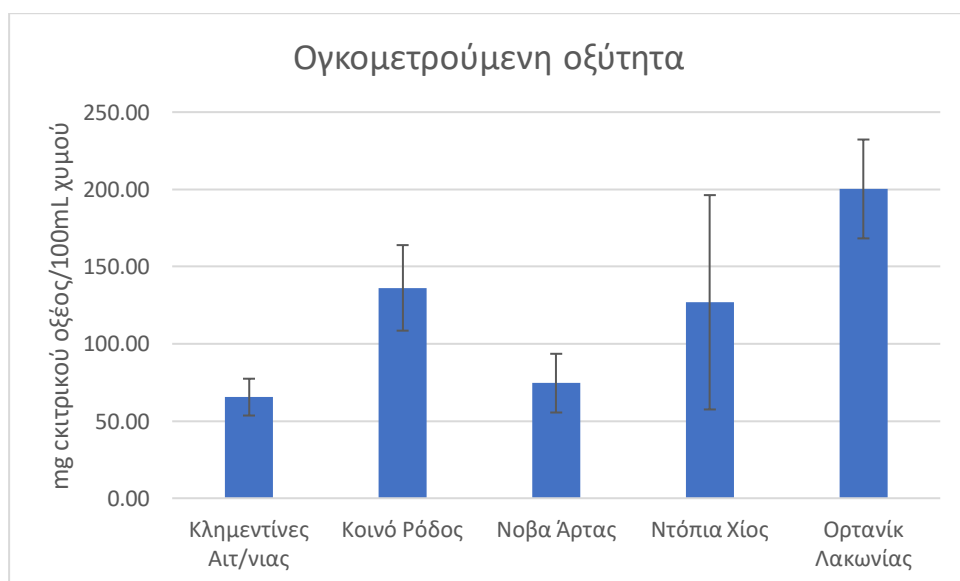
Διάγραμμα 5: Μέσοι όροι ηλεκτρικής αγωγιμότητας δειγμάτων χυμού μανταρινιού ανά ποικιλία

Από το διάγραμμα 5 παρατηρείται ότι η ποικιλία Ορτανίκ εμφανίζει τη μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα ενώ τη μικρότερη η Νόβα Άρτας. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αντικατοπτρίζει την παρουσία ανόργανων ιόντων και σχετίζεται με τη συγκέντρωση μετάλλων (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}). Στον μανταρινοχυμό οι τιμές κυμαίνονται από ~2 έως 20 mS/cm, ανάλογα με τη μέθοδο μέτρησης. Ο Basak et al. (2024) ανέφεραν 1,2–2 S/m, που ισοδυναμεί με 12–20 mS/cm, ενώ οι Anticono et al. (2022) και Nam, H. A., et al. (2019) κατέγραψαν χαμηλότερα επίπεδα, 1,89–4,57 mS/cm, σε μανταρινικά υβρίδια. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνδέεται με την ποιότητα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης αυθεντικότητας.



Διάγραμμα 6: Μέσοι όροι περιεκτικότητας σακχάρων δειγμάτων χυμού μανταρινιού ανά ποικιλία

Από το διάγραμμα 6 παρατηρείται η ποικιλία Ντόπιο Χίου εμφανίζει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σάκχαρα ενώ τη μικρότερη η Ορτανίκ Λακωνίας. Ο μέσος όρος είναι ~11–12 °Brix, με εύρος 10–14 °Brix. Αυτό σημαίνει περίπου 110–120 g/L σακχάρων, κυρίως σακχαρόζη, φρουκτόζη και γλυκόζη. Ο Basak et al. (2024) κατέγραψαν 10,8 °Brix, ενώ οι Anticono et al. (2022) και Chen, M., et al. (2012) αναφέρουν υψηλότερα επίπεδα (12,7–13,5 °Brix). Η υψηλή περιεκτικότητα σε σάκχαρα ισορροπεί την οξύτητα, δίνοντας το χαρακτηριστικό γλυκόξινο προφίλ του μανταρινιού.

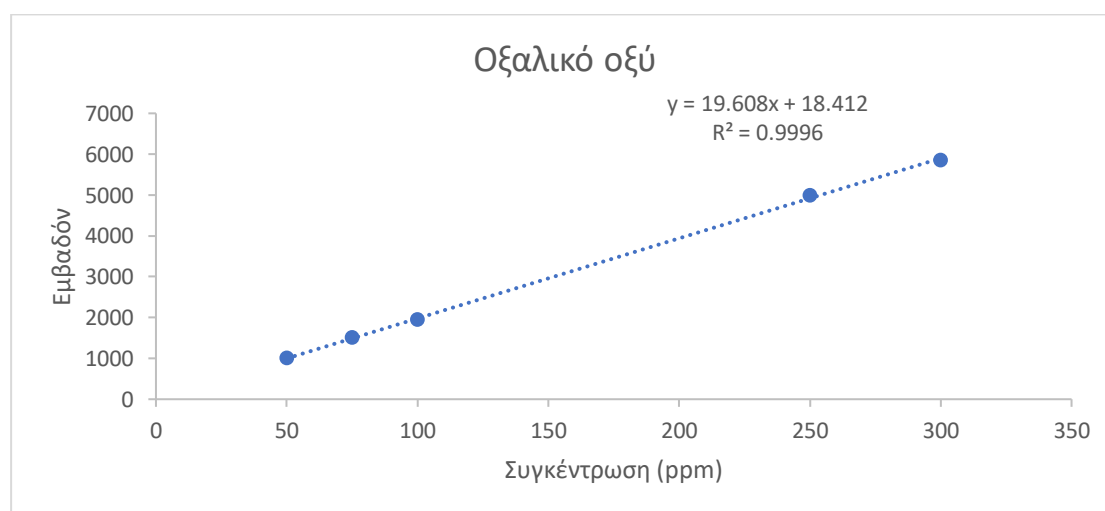


Διάγραμμα 7: Μέσοι όροι ογκομετρούμενης οξύτητας δειγμάτων χυμού μανταρινιού ανά ποικιλία

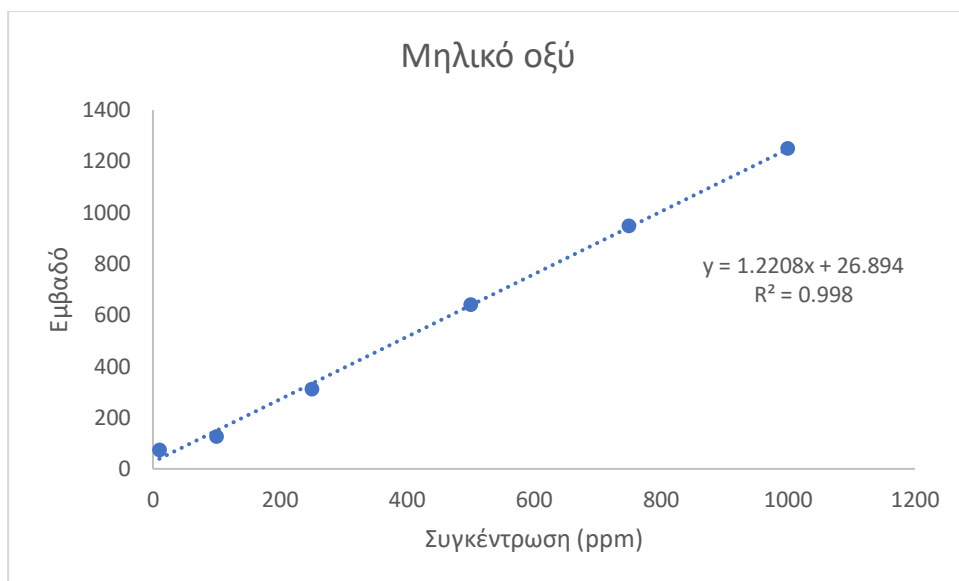
Από το διάγραμμα 7 παρατηρείται η ποικιλία Ορτανίκ Λακωνίας να εμφανίζει τη μεγαλύτερη ογκομετρούμενη οξύτητα ενώ τη μικρότερη η Κλημεντίνη Αιτωλοακαρνανίας. Η τιμή της ογκομετρούμενης οξύτητας εκφράζει την ποσότητα των οργανικών οξέων και συνήθως δίνεται ως ισοδύναμο κιτρικού οξέος. Στον μανταρινοχυμό κυμαίνεται γύρω στο 0,7–1,3% w/v (δηλαδή 7–13 g/L). Οι Dragull et al. (2008) σε Satsuma βρήκαν τιμές κοντά στο 1%, ενώ οι Sharma et al. (2018) σε *C. nobilis* ανέφεραν εύρος 0,7–1,3%. Η ογκομετρούμενη οξύτητα, σε συνδυασμό με τους °Brix, καθορίζει τον δείκτη Brix/Οξύτητα, ο οποίος χρησιμοποιείται στη βιομηχανία ως δείκτης ωριμότητας και αποδοχής από τον καταναλωτή.

Γ.2. Προσδιορισμός οργανικών οξέων

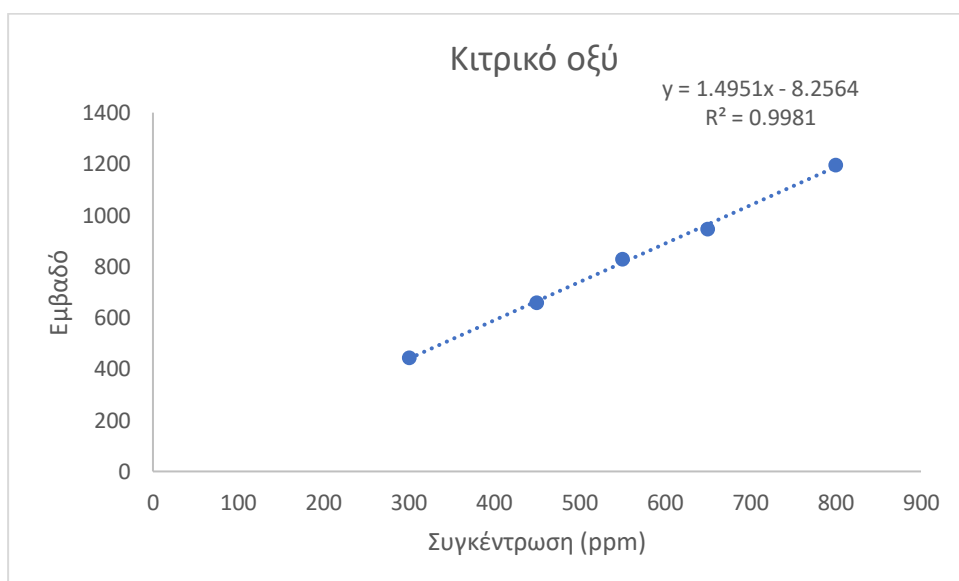
Η ταυτοποίηση των οργανικών οξέων που προσδιορίστηκαν έγινε με σύγκριση των χρόνων κατακράτησης των κορυφών με πρότυπα διαλύματα οργανικών οξέων. Η ποσοτικοποίηση έγινε με την κατασκευή καμπυλών αναφοράς σε διαφορετικές συγκεντρώσεις της κάθε ένωσης από 1 έως 1000 mg/L. Το δείγμα αναλύονταν με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή συστοιχίας πολλαπλών διοδίων. Στα παρακάτω διαγράμματα δίνονται οι πρότυπες καμπύλες για τα 4 οργανικά οξέα που προσδιορίστηκαν στα δείγματα χυμών.



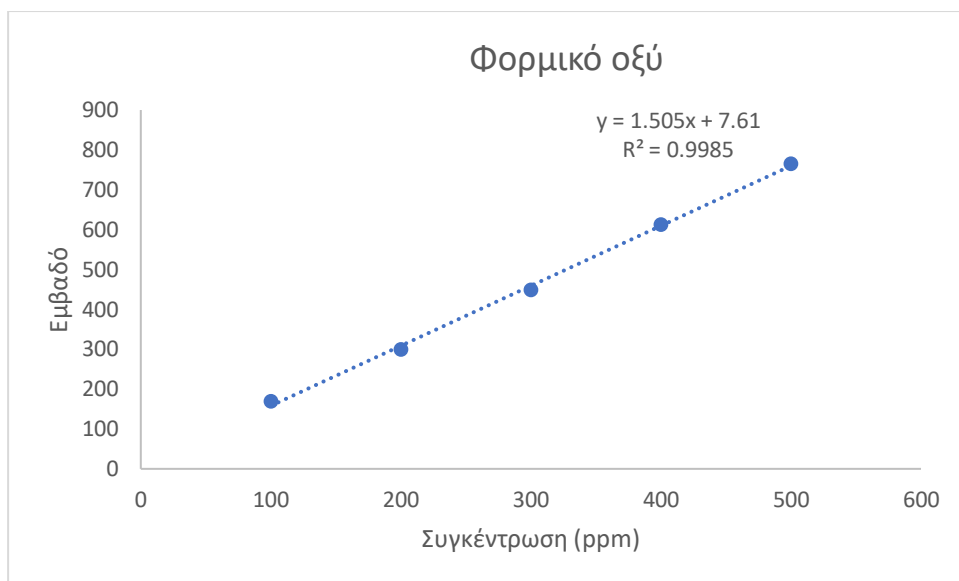
Διάγραμμα 8: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης οξαλικού οξέος



Διάγραμμα 9: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης μηλικού οξέος



Διάγραμμα 10: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης κιτρικού οξέος



Διάγραμμα 11: Πρότυπη καμπύλη βαθμονόμησης φορμικού οξέος

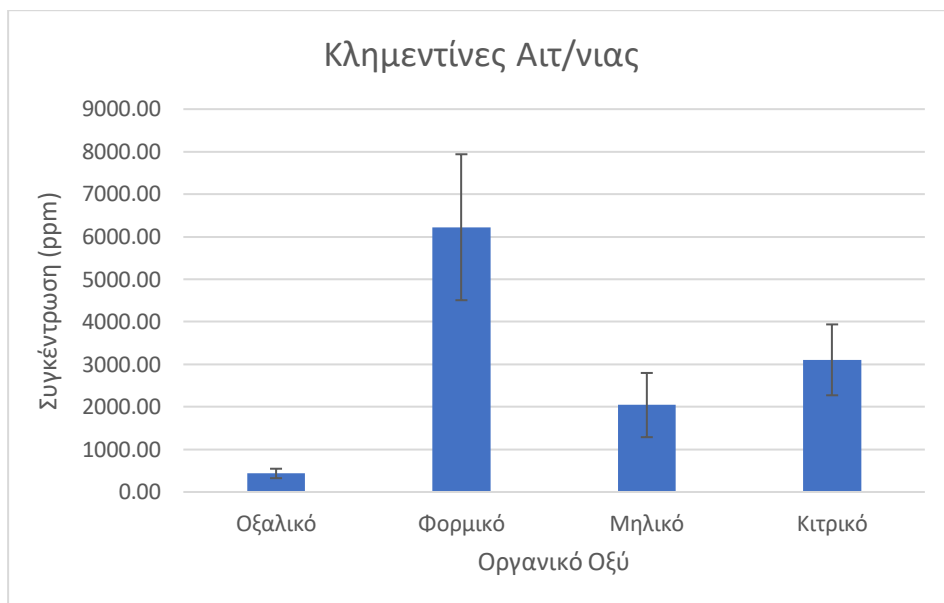
Στη συνέχεια στον πίνακα 2.1 παρατίθενται οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις των περιεκτικοτήτων των 4 οργανικών οξέων ανά ποικιλία.

Πίνακας 2.1: Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις των 4 οργανικών οξέων που προσδιορίστηκαν στις 4 ποικιλίες χυμού μανταρινιού.

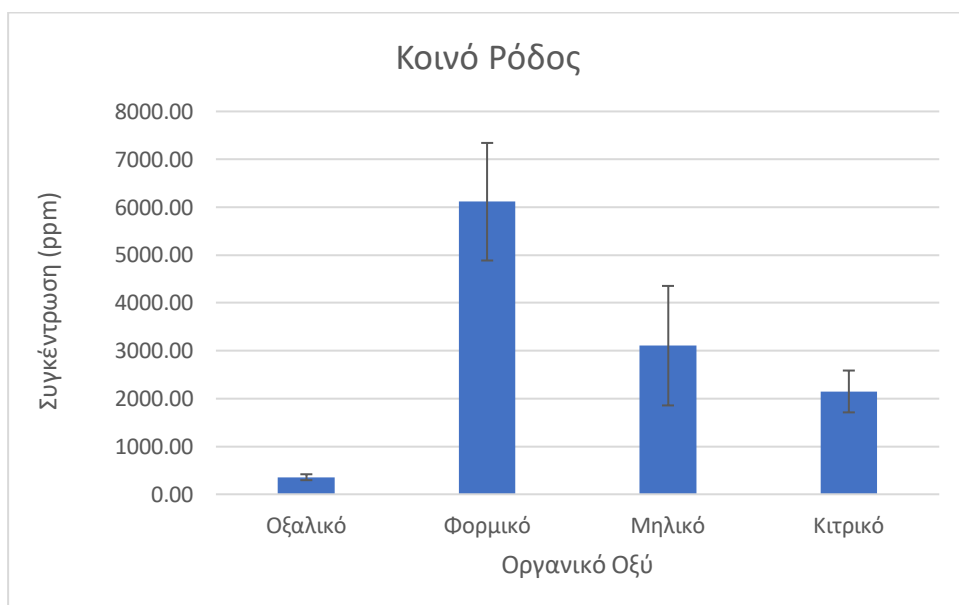
	Κλημεντίνες Αιτ/νίας	Κοινό Ρόδος	Νόβα Άρτας	Ντόπια Χίος	Οργανίκ Λακωνίας
Οργανικό οξύ (mg/L)	ΜΟ±ΤΑ	ΜΟ±ΤΑ	ΜΟ±ΤΑ	ΜΟ±ΤΑ	ΜΟ±ΤΑ
Οξαλικό	435,84±111,05 ^a	356,35±61,40 ^a	586,44±108,77 ^b	848,56±150,75 ^c	785,64±107,42 ^c
Φορμικό	6223,9±1715,5 ^{ab}	6113,2±1228,3 ^{ab}	6133,3±1223,1 ^{ab}	5290,1±656,7 ^a	7457,9±2128,9 ^b
Μηλικό	2043,7±754,6 ^a	3104,93±1248,9 ^{ab}	2213,7±752,8 ^a	5495,4±2443,9 ^b	11700,4±7144,8 ^c
Κιτρικό	3106,6±833,4 ^{bc}	2148,2±437,0 ^a	3724,9±875,2 ^c	3131,7±483,9 ^{bc}	2620,53±1048,3 ^{ab}

^{a,b,c...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p < 0.05$).

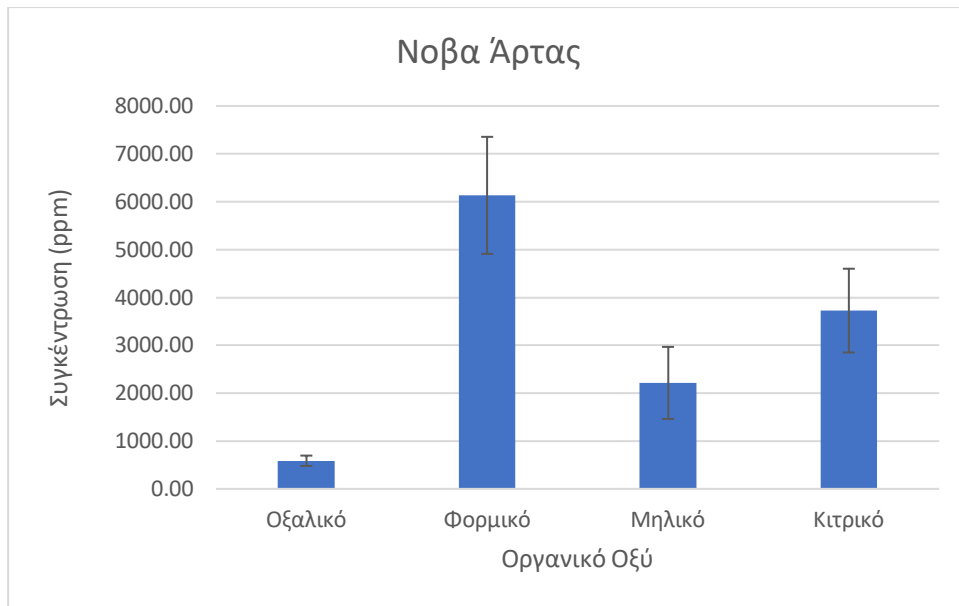
Τα αποτελέσματα που παρατίθενται στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται παρακάτω και υπό τη μορφή ραβδογραμμάτος για κάθε οξύ και σε κάθε ποικιλία.



Διάγραμμα 12: Μέσοι όροι περιεκτικότητας οργανικών οξέων στα δείγματα Κλημεντίνης Αιτωλοακαρνανίας



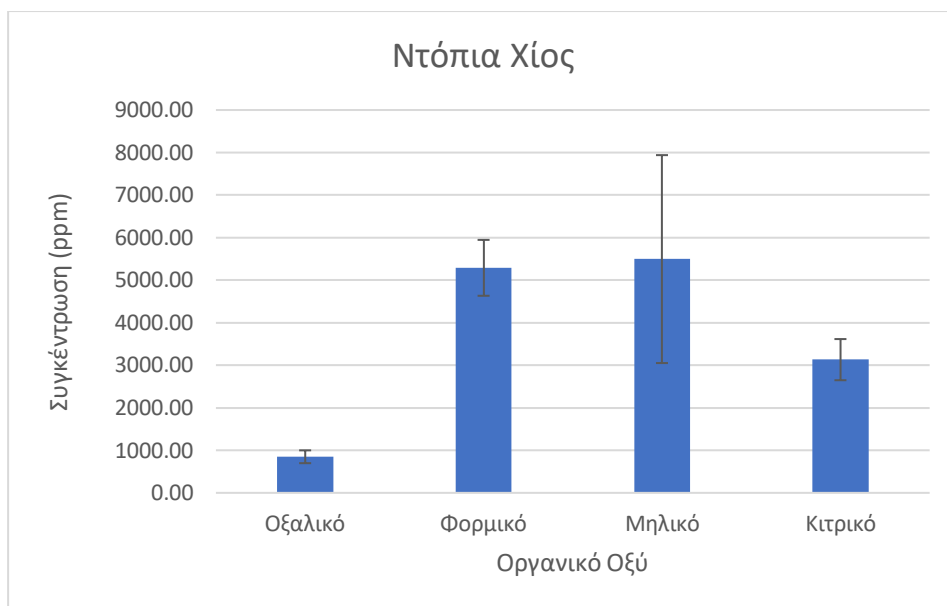
Διάγραμμα 13: Μέσοι όροι περιεκτικότητας οργανικών οξέων στα δείγματα Κοινό Ρόδου



Διάγραμμα 14: Μέσοι όροι περιεκτικότητας οργανικών οξέων στα δείγματα Νόβα Άρτας



Διάγραμμα 15: Μέσοι όροι περιεκτικότητας οργανικών οξέων στα δείγματα Ορτανίκ Λακωνίας



Διάγραμμα 16: Μέσοι όροι περιεκτικότητας οργανικών οξέων στα δείγματα Ντόπιο Χίου

Από τα αποτελέσματα του πίνακα 2.1 και τις στατιστικές παραμέτρους που προκύπτουν μπορεί να κατηγοριοποιηθεί η βοτανική προέλευση των μανταρινοχυμών καθώς έχουμε στατιστικά σημαντικές διαφορές ($p\text{-value} < 0,05$). Παρατηρώντας τον πίνακα εντοπίζεται μεγαλύτερη περιεκτικότητα οξαλικού οξέος στα ντόπια Χίου, φορμικού οξέος στα Ορτανίκ Λακωνίας, μηλικού στα Ορτανίκ επίσης και κιτρικού, που είναι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία το κύριο οξύ, στα Νόβα Άρτας. Γενικότερα παρατηρείται μια ανόμοια κατανομή στην ποσότητα των οργανικών οξέων καθώς το κιτρικό αναμενόταν να είναι το επικρατές.

Η αυξημένη ποσότητα φορμικού οφείλεται σε διάφορους λόγους. Ο φυσιολογικός μεταβολισμός του φυτού επηρεάζει την ποσότητά του καθώς το φορμικό οξύ είναι ενδιάμεσο προϊόν στη διάσπαση της πηκτίνης και άλλων πολυσακχαριτών που υπάρχουν στον φλοιό και στη σάρκα των εσπεριδοειδών. Κατά την ωρίμανση των μανταρινιών μέρος των πολυσακχαριτών υδρολύεται και απελευθερώνει φορμικό οξύ. Σημαντικό ρόλο έχει η ποικιλία, καθώς ορισμένες ποικιλίες μανταρινιών έχουν πιο υψηλά επίπεδα φορμικού οξέος λόγω γενετικών παραγόντων. Οι συνθήκες καλλιέργειας (έδαφος, κλίμα, λιπάσματα) επηρεάζουν το προφίλ των οργανικών οξέων στον καρπό. Τέλος μετασυλλεκτικές και τεχνολογικές διεργασίες κατά την αποθήκευση ή την επεξεργασία του χυμού, μπορεί να αυξήσουν την περιεκτικότητα σε φορμικό οξύ λόγω μικροβιακής ή ενζυμικής αποικοδόμησης των σακχάρων/πηκτινών. Οι Maciá-

Vázquez et.al, 2023 και Kafkas, E., & Κορ, N. (2020) εντόπισαν με τη χρήση HPLC περιεκτικότητα της τάξεως 340 ppm που είναι πολύ χαμηλότερη από τα δείγματα που μελετήθηκαν.

Το μηλικό οξύ είναι το δεύτερο επικρατές στη σύσταση του μανταρινοχυμού. Η ποσότητα του κυμαίνεται από 2000-8000 ppm και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Η παρουσία του μηλικού οξέος στον μανταρινόχυμο οφείλεται στον φυσικό μεταβολισμό του φυτού και την ανάγκη αποθήκευσης άνθρακα/ενέργειας. Η ποσότητά του εξαρτάται κυρίως από την ποικιλία, το στάδιο ωρίμανσης, τις καλλιεργητικές συνθήκες και την επεξεργασία/αποθήκευση του χυμού. Οι Sigurnjak Bureš et al. (2024) και οι Hong, H.-R., et al. (2024) προσδιορίζουν την ποσότητα του μηλικού οξέος 450–900 mg/L αλλά είναι πολυσύνθετο ζήτημα η ποσότητα του και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως αναφέρθηκε παραπάνω (έδαφος, καλλιεργητικές τεχνικές, μετασυλλεκτική διαχείριση κ.α).

Η παρουσία κιτρικού οξέος στον μανταρινόχυμο είναι φυσιολογική και αναγκαία για τη γεύση και τον μεταβολισμό του καρπού. Η ποσότητά του εξαρτάται από την ποικιλία μανταρινιού, το στάδιο ωρίμανσης, τις καλλιεργητικές συνθήκες, και τη μετασυλλεκτική διαχείριση και επεξεργασία του χυμού. Διαφορετικές ποικιλίες έχουν διαφορετική φυσιολογική τάση συσσώρευσης κιτρικού οξέος, για παράδειγμα ποικιλίες σαν τη κλημεντίνη εμφανίζουν υψηλότερα επίπεδα συγκριτικά με πιο «γλυκές» ποικιλίες. Το κιτρικό οξύ αυξάνει στην αρχή της ανάπτυξης του καρπού και μειώνεται όσο ωριμάζει, καθώς μέρος του μεταβολίζεται για ενέργεια. Επίσης δροσερό κλίμα συνήθως διατηρεί υψηλότερη οξύτητα και η αποθήκευση, παστερίωση ή επεξεργασία του χυμού μπορούν να μειώσουν ή να σταθεροποιήσουν τα επίπεδα κιτρικού οξέος. Οι Nour et al. (2010) και Cheng, Y., et al. (2022) προσδιόρισαν το κιτρικό οξύ σε συγκεντρώσεις από 6.880 έως 73.930 mg/L σε διάφορες ποικιλίες μανταρινιών, υποδεικνύοντας σημαντικό εύρος ανάλογα με την ποικιλία και τις συνθήκες καλλιέργειας. Η περιεκτικότητα σε κιτρικό οξύ στο χυμό μανταρινιού ποικίλλει σημαντικά ανάλογα με την ποικιλία, το στάδιο ωρίμανσης και τις συνθήκες καλλιέργειας. Οι τιμές κυμαίνονται από περίπου 0.14 έως 7.39 g /100 mL, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να παρατηρούνται σε πρώιμα στάδια ωρίμανσης και σε ποικιλίες που ευνοούν τη συσσώρευση οργανικών οξέων.

Το οξαλικό οξύ είναι ένα οργανικό οξύ που παράγεται φυσιολογικά στα φυτά ως ενδιάμεσο προϊόν του μεταβολισμού. Στα εσπεριδοειδή, όπως το μανταρίνι, το οξαλικό οξύ σχηματίζεται μέσω του μεταβολισμού του ασκορβικού οξέος. Το ασκορβικό οξύ μπορεί να οξειδωθεί σε οξαλικό οξύ μέσω ενζυμικών αντιδράσεων. Τέλος μέσω του μεταβολισμού των σακχάρων, ορισμένα σάκχαρα μπορούν να μεταβολιστούν σε οξαλικό οξύ μέσω του κύκλου του γλυκολικού οξέος. Οι Sdiri, S., et al., (2012) και Maslov Bandić, L., et al. (2023) προσδιορίζουν την ποσότητα του οξαλικού οξέος από 45-75 ppm. Στην παρούσα έρευνα εντοπίσαμε αυξημένες περιεκτικότητες οξαλικού οξέος που μπορεί να οφείλεται σε βιολογικούς παράγοντες όπως η ποικιλία μανταρινιού καθώς ορισμένες ποικιλίες τείνουν να συσσωρεύουν περισσότερο οξαλικό οξύ στα κύτταρα, περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως το έδαφος όταν διαθέτει υπερβολικό άζωτο ή ασβέστιο μπορεί να επηρεάσει την παραγωγή οξαλικού οξέος ή το στάδιο της ωρίμανσης καθώς το οξαλικό οξύ είναι φυσιολογικά υψηλότερο σε νεαρούς καρπούς.

Γ.3. Ημιποσοτικός προσδιορισμός πτητικών ενώσεων

Με τη χρήση της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης για τον προσδιορισμό των πτητικών ενώσεων δια του υπερκείμενου χώρου του δείγματος με επικαλυμμένη ίνα στους πόρους της οποίας προσροφόνται οι πτητικές ενώσεις γίνονται ο προσδιορισμός του πτητικού προφίλ των δειγμάτων. Ο διαχωρισμός γίνεται με τη χρήση του αέριου χρωματογράφου και η ταυτοποίηση με των ανιχνευτή μαζών. Στον πίνακα 3.1 παρατίθενται οι μέσοι όροι των ενώσεων ομαδοποιημένοι ανά ομάδα ενώσεων, οι δείκτες Kovats, πειραματικοί και θεωρητικοί, που χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση των ενώσεων και οι δείκτες της στατιστικής ανάλυσης που δείχνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων.

Πίνακας 3.1: Ημιποσοτικός προσδιορισμός (mg/L) των πτητικών ενώσεων των τεσσάρων ποικιλιών χυμού μανταρινιού.

			Κλημεντίνες Αιτ/νίας	Κοινό Ρόδος	Νοβα Άρτας	Ντόπια Χίος	Οργανίκ Λακωνίας
Ένωση	RI exp	RI lit	MO±TA	MO±TA	MO±TA	MO±TA	MO±TA
			Αλκοόλες				
Αιθανόλη	<500	<500	0,413±0,254 ^a	0,475±0,322 ^a	0,302±0,130 ^a	1,559±0,411 ^b	0,550±0,175 ^a
3-μέθυλο- βουτανόλη-1	734	732	0,001±0,003 ^a	0,003±0,004 ^a	0,001±0,001 ^a	0,005±0,012 ^a	0,012±0,008 ^{bc}
Z-3-εξενόλη-1	858	855			0,030±0,021 ^b		0,001±0,003 ^a
Z-2-εξενόλη-1	865	872			0,013±0,008 ^b		
Εξανόλη-1	869	876	0,001±0,002 ^a		0,026±0,017 ^b		
Οκτανόλη-1	1069	1070	0,131±0,069 ^b				0,167±0,193 ^b
Υποσύνολο			0,546±0,152	0,478±0,322	0,372±0,066	1,564±0,411	0,729±0,150
			Αλδεΐδες				
Επτανάλη	906	903	0,010±0,019 ^a		0,011±0,004 ^a	0,002±0,005 ^a	0,008±0,009 ^a
Οκτανάλη	1007	1005	0,412±0,472 ^b	0,086±0,101 ^{ab}	0,009±0,003 ^a	0,903±0,481 ^c	0,040±0,024 ^{ab}
εννεανάλη	1108	1106	0,010±0,042 ^a	0,021±0,056 ^a		0,416±0,258 ^b	
δεκανάλη	1210	1206	0,335±0,431 ^a	0,155±0,293 ^a	0,006±0,009 ^a	0,968±0,312 ^b	0,007±0,015 ^a
p-μενθ-1-εν-9- άλη	1242	1232	0,008±0,011 ^a		0,002±0,005 ^a		
Περιλκική αλδεΐδη	1305	1309	0,045±0,050 ^a	0,091±0,141 ^a	0,004±0,005 ^a	0,550±0,163 ^b	0,020±0,017 ^a
Υποσύνολο			0,820±0,288	0,352±0,199	0,032±0,006	2,840±0,325	0,075±0,020
			Κετόνες				
2-πεντανόνη	686	686	0,001±0,002 ^a	0,004±0,003 ^b	0,004±0,003 ^b		0,002±0,002 ^{ab}
3-πεντανόνη	696	694	0,004±0,006 ^{ab}	0,002±0,003 ^{ab}	0,005±0,003 ^b		0,002±0,002 ^{ab}
δ-καρβόνη	1266	1245	0,061±0,025 ^a	0,021±0,028 ^a	0,146±0,077 ^{bc}	0,191±0,197 ^c	0,078±0,030 ^{ab}
Πιπεριτόνη	1280	1265		0,020±0,029 ^a		0,196±0,234 ^b	
Υποσύνολο			0,065±0,018	0,047±0,023	0,156±0,055	0,387±0,306	0,082±0,055
			Εστέρες				
Οξικός αιθυλεστέρας	607	612	0,007±0,007 ^a	0,242±0,113 ^b	0,007±0,007 ^a	1,020±0,256 ^c	0,092±0,046 ^a
Προπανικός μεθυλεστέρας	625	628	0,004±0,003 ^b	0,004±0,003 ^b	0,005±0,001 ^b		0,001±0,001 ^a
Προπανικός αιθυλεστέρας	708	710	0,001±0,002 ^a	0,025±0,007 ^b		0,065±0,010 ^c	0,006±0,004 ^a
Βουτανικός μεθυλεστέρας	722	721	0,011±0,001 ^b	0,011±0,002 ^b	0,010±0,001 ^{ab}	0,008±0,005 ^a	0,010±0,002 ^{ab}
2-μέθυλο- προπανικός αιθυλεστέρας	757	753		0,002±0,002 ^a		0,014±0,003 ^b	
Βουτανικός αιθυλεστέρας	798	802	0,000±0,001 ^a	0,002±0,002 ^a		0,015±0,005 ^a	0,112±0,076 ^{bc}
2-βουτενικός αιθυλεστέρας	845	844		0,000±0,001 ^a		0,039±0,025 ^b	
2-μέθυλο- βουτανικός αιθυλεστέρας	849	853	0,000±0,002 ^a	0,007±0,008 ^a		0,050±0,025 ^b	
Οκτανικός αιθυλεστέρας	1192	1198	0,022±0,028 ^a	0,000±0,001 ^a		0,128±0,207 ^b	0,023±0,009 ^a
λιναλοολικός αιθυλεστέρας	1247	1259				0,338±0,424 ^b	
citronellyl acetate	1346	1348		0,008±0,018 ^a		0,079±0,077 ^b	0,010±0,006 ^a
geranyl acetate	1376	1355	0,001±0,003 ^a	0,004±0,011 ^a		0,026±0,014 ^b	
Δεκανικός αιθυλεστέρας	1392	1393	0,010±0,016 ^a			0,010±0,006 ^a	0,009±0,009 ^a

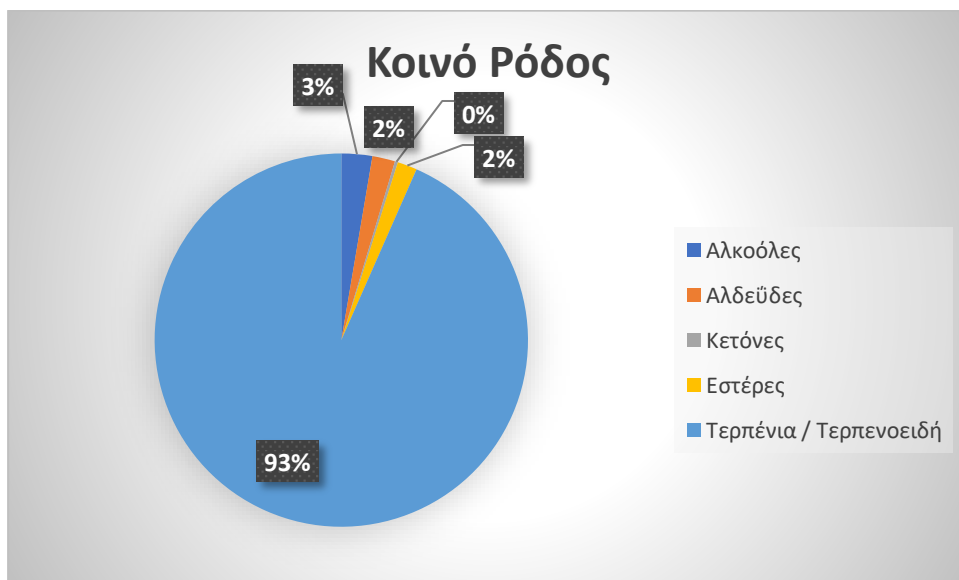
Υποσύνολο			0,057±0,013	0,304±0,039	0,022±0,005	1,792±0,164	0,263±0,034
			Τερπένια / Τερπενοειδή				
α-θουτζένιο	939	935	0,006±0,011 ^a	0,208±0,335 ^a	0,000±0,001 ^a	0,979±0,263 ^b	
1S-α-πινένιο	952	947	0,197±0,247 ^a	0,572±0,837 ^a	0,046±0,016 ^a	2,194±0,769 ^b	0,099±0,076 ^a
Καμφένιο	973	952	0,001±0,002 ^a	0,010±0,013 ^a		0,107±0,135 ^b	
Σαμπινένιο	989	984	0,084±0,135 ^a	0,038±0,085 ^a	0,010±0,006 ^a	0,332±0,174 ^b	0,004±0,009 ^a
β-Μιρκένιο	993	986	0,989±0,885 ^a	0,911±1,110 ^a	0,273±0,107 ^a	2,826±0,634 ^b	0,572±0,398 ^a
β-Πινένιο	1000	989	0,020±0,019 ^a	0,491±0,699 ^b	0,010±0,005 ^a	2,005±0,536 ^c	0,010±0,005 ^a
1-φελανδρένιο	1023	1010	0,040±0,043 ^a	0,070±0,094 ^a	0,004±0,005 ^a	0,414±0,394 ^b	0,018±0,017 ^a
3-καρένιο	1027	1020	0,017±0,015 ^b		0,013±0,007 ^b	0,003±0,006 ^a	
α-τερπινένιο	1033	1023	0,028±0,023 ^a	0,322±0,436 ^a	0,010±0,003 ^a	1,211±0,466 ^b	0,014±0,009 ^a
p-κυμένιο	1041	1034	0,023±0,015 ^a	0,452±0,452 ^a	0,027±0,013 ^a	1,623±0,982 ^b	0,023±0,004 ^a
dl-λεμονένιο	1047	1039	7,467±5,812 ^a	6,625±7,307 ^a	2,936±0,802 ^a	19,513±4,213 ^b	4,912±2,529 ^a
β-φελανδρένιο	1052	1052	0,238±0,220 ^a	0,212±0,244 ^a	0,070±0,022 ^a	0,944±0,522 ^b	0,145±0,100 ^a
γ-τερπινένιο	1072	1065	0,055±0,064 ^a	3,509±3,713 ^b	0,041±0,010 ^a	10,261±2,153 ^c	0,007±0,015 ^a
α-τερπινολένιο	1103	1100		0,796±1,364 ^a		3,224±1,844 ^b	
λιναλόλη	1104	1103	1,253±0,752 ^c	0,317±0,373 ^{ab}	0,686±0,228 ^{bc}		0,534±0,351 ^{ab}
1,3,8-π-μενθατριενιο	1130	1115	0,007±0,008 ^a	0,014±0,018 ^a	0,011±0,004 ^a	0,245±0,384 ^b	0,012±0,003 ^a
trans-π-2,8-μενθαδιεν-1-όλη	1140	1149	0,012±0,008 ^a	0,017±0,032 ^a	0,028±0,010 ^a	0,064±0,073 ^b	0,013±0,010 ^a
Fencyl-αλκοόλη	1147	1129	0,001±0,003 ^a	0,008±0,010 ^a		0,152±0,281 ^b	
cis-π-2,8μενθαδιεν-1-όλη	1154	1149	0,014±0,026 ^a	0,010±0,013 ^a	0,017±0,011 ^a	0,043±0,036 ^b	0,012±0,008 ^a
1-τερπινεόλη	1162	1147	0,002±0,003 ^a	0,019±0,038 ^{ab}		0,035±0,031 ^b	0,012±0,021 ^{ab}
β-τερπινεόλη	1167	1147	0,004±0,006 ^{ab}	0,004±0,007 ^{ab}	0,001±0,002 ^{ab}		0,007±0,010 ^b
Ισοπουλετζόλη	1171	1196	0,012±0,014 ^a	0,030±0,063 ^a		0,107±0,131 ^b	0,006±0,005 ^a
Καμφορά	1180	1159	0,008±0,007 ^a	0,029±0,033 ^a		0,219±0,221 ^b	
4-τερπινεόλη	1205	1185	0,335±0,189 ^a	0,905±0,799 ^b	0,161±0,089 ^a	2,078±0,535 ^c	0,336±0,200 ^a
α-τερπινεόλη	1216	1191	0,203±0,130 ^a	0,692±0,670 ^b	0,045±0,016 ^a	1,983±0,439 ^c	0,146±0,092 ^a
β-κιτρονελλόλη	1227	1235	0,035±0,063 ^a	0,054±0,053 ^a		0,434±0,289 ^b	0,045±0,039 ^a
cis-διυδροξυ-καρβόνη	1230	1230	0,005±0,011 ^a		0,024±0,011 ^b		0,004±0,009 ^a
trans-καρβεόλη	1236	1243	0,014±0,017 ^a	0,007±0,011 ^a	0,013±0,006 ^a	0,107±0,145 ^b	0,009±0,008 ^a
Θυμόλη	1297	1292		0,029±0,042 ^a		0,280±0,172 ^b	
α-κουμπενιο	1370	1348	0,015±0,024 ^a	0,017±0,037 ^a		0,045±0,021 ^b	
α-κοπαένιο	1408	1390	0,047±0,071 ^a	0,063±0,140 ^a	0,003±0,003 ^a	0,107±0,045 ^a	0,008±0,009 ^a
καρυοφυλένιο	1459	1451	0,010±0,021 ^a	0,094±0,203 ^a		0,356±0,235 ^b	0,002±0,003 ^a
α-χουμουλενιο	1495	1478	0,007±0,013 ^a	0,019±0,042 ^a	0,002±0,002 ^a	0,053±0,032 ^b	0,003±0,005 ^a
E-E α-φαρνεσένιο	1510	1504	0,015±0,029 ^a	0,069±0,161 ^a		0,484±0,353 ^b	0,004±0,008 ^a
βαλενσένιο	1529	1523	0,007±0,008 ^a	0,003±0,007 ^a	0,003±0,003 ^a	0,037±0,006 ^b	0,070±0,031 ^c
α-σελινένιο	1534	1515		0,028±0,057 ^a		0,120±0,032 ^b	0,007±0,005 ^a
δ-καδινένιο	1544	1536	0,046±0,066 ^a	0,056±0,116 ^a	0,007±0,003 ^a	0,092±0,041 ^a	0,013±0,012 ^a
Υποσύνολο			1,215±1,019	16,697±1,448	4,438±0,173	52,679±1,049	7,047±0,491
ΣΥΝΟΛΟ			2,703±0,535	17,878±0,749	5,020±0,097	59,262±0,611	8,196±0,259

^{a,b,c...} Διαφορετικοί εκθέτες σε κάθε σειρά δηλώνουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (p<0.05)

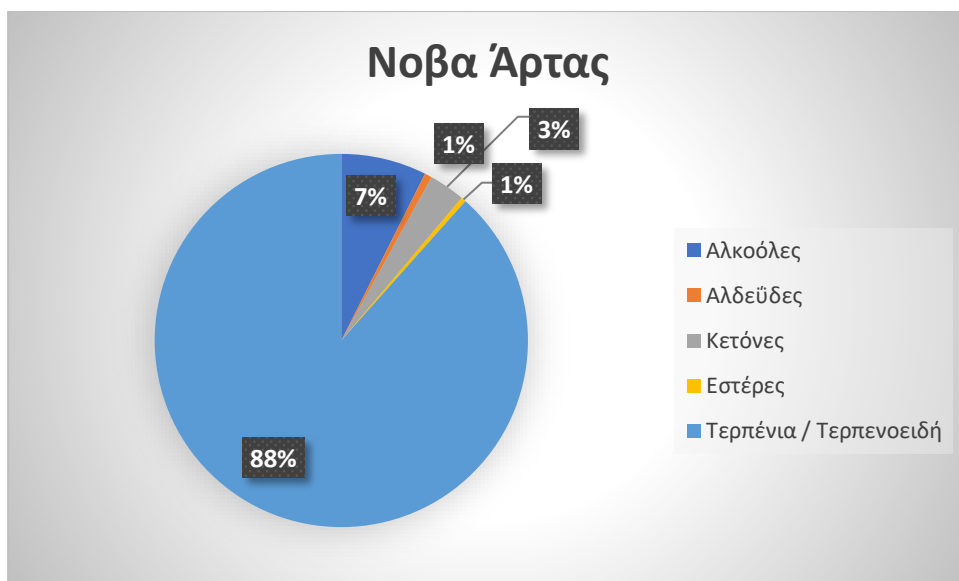
Στη συνέχεια παρατίθενται διαγράμματα με τον μέσο όρο της ποσότητας των ομάδων ενώσεων που εντοπίστηκαν σε κάθε ποικιλία και διαγράμματα με τη μορφή πίτας όπου φαίνεται η ποσοστιαία κατανομή των πτητικών ενώσεων σε κάθε ποικιλία:



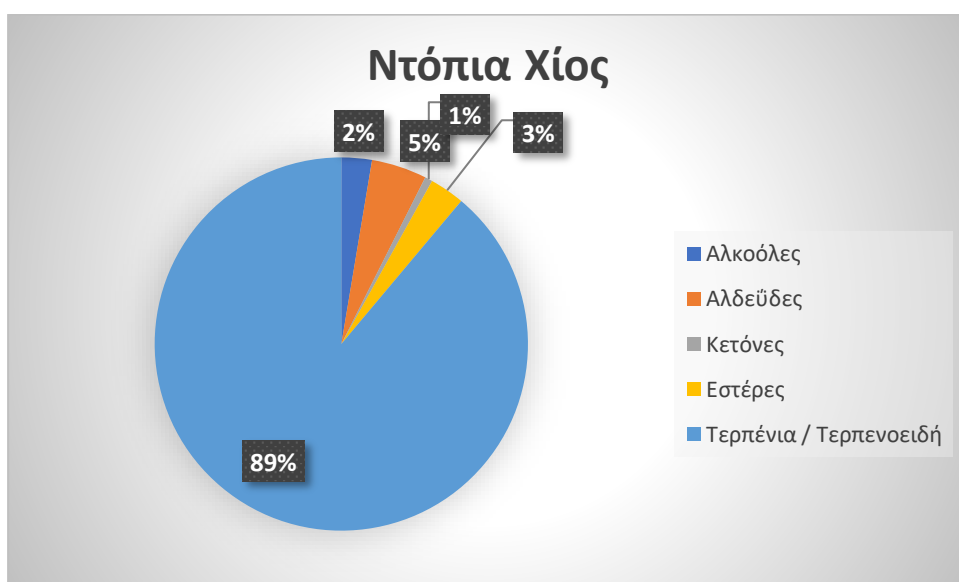
Διάγραμμα 17: Ποσοστιαία κατανομή πτητικών ενώσεων σε Κλημεντίνες Αιτ/νίας



Διάγραμμα 18: Ποσοστιαία κατανομή πτητικών ενώσεων στο κοινό Ρόδο



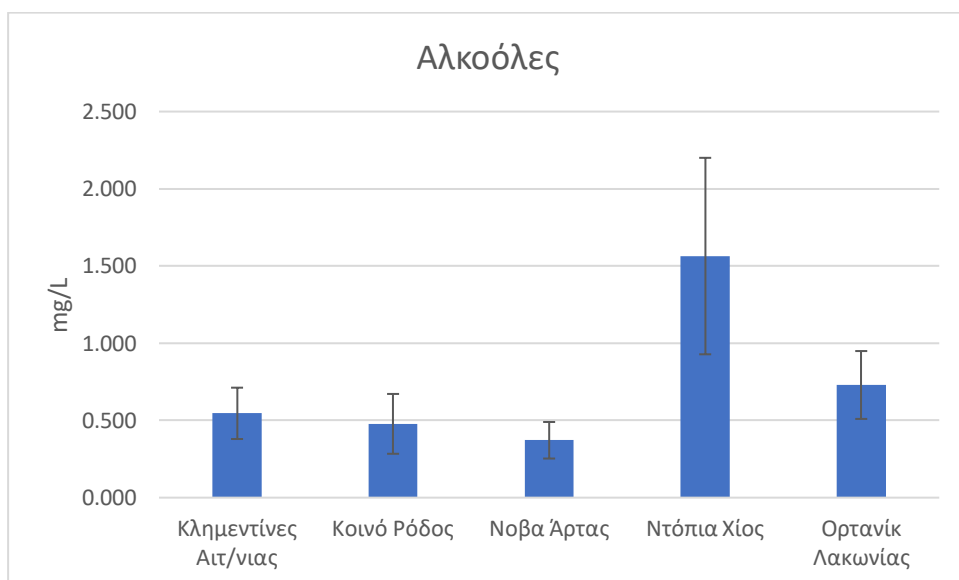
Διάγραμμα 19: Ποσοστιαία κατανομή πτητικών ενώσεων σε Νόβα Άρτας



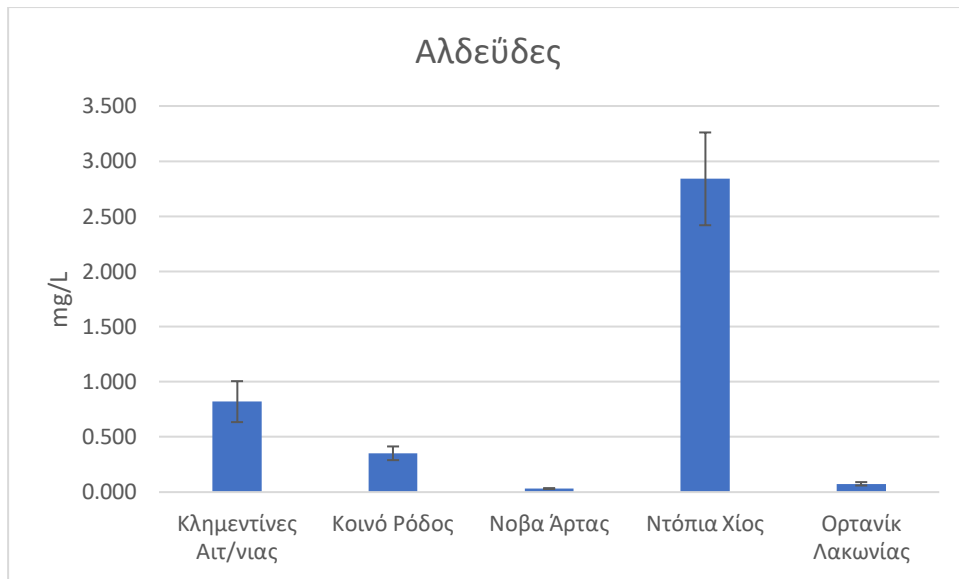
Διάγραμμα 20: Ποσοστιαία κατανομή πτητικών ενώσεων σε Ντόπια Χίου



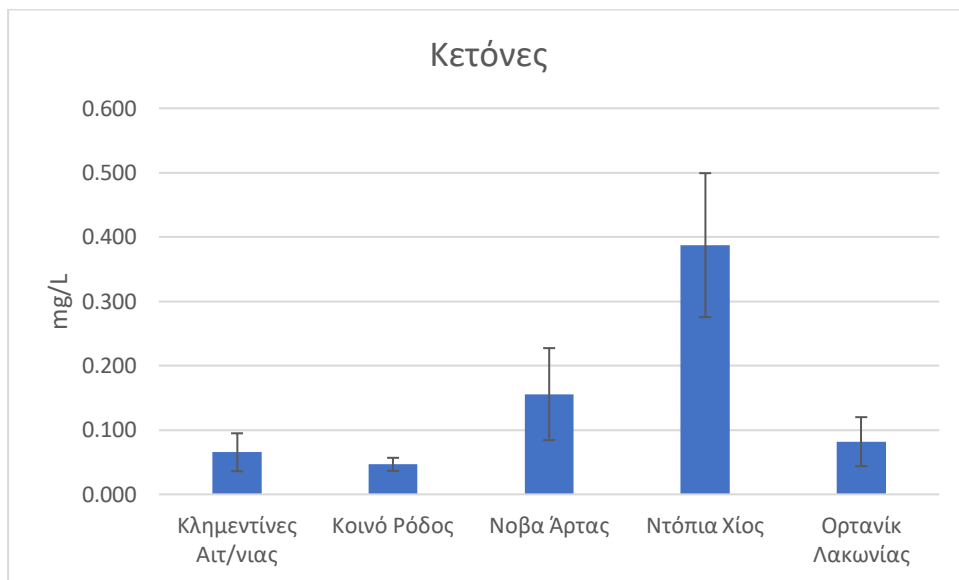
Διάγραμμα 21: Ποσοστιαία κατανομή πτητικών ενώσεων σε Ορτανίκ Λακωνίας



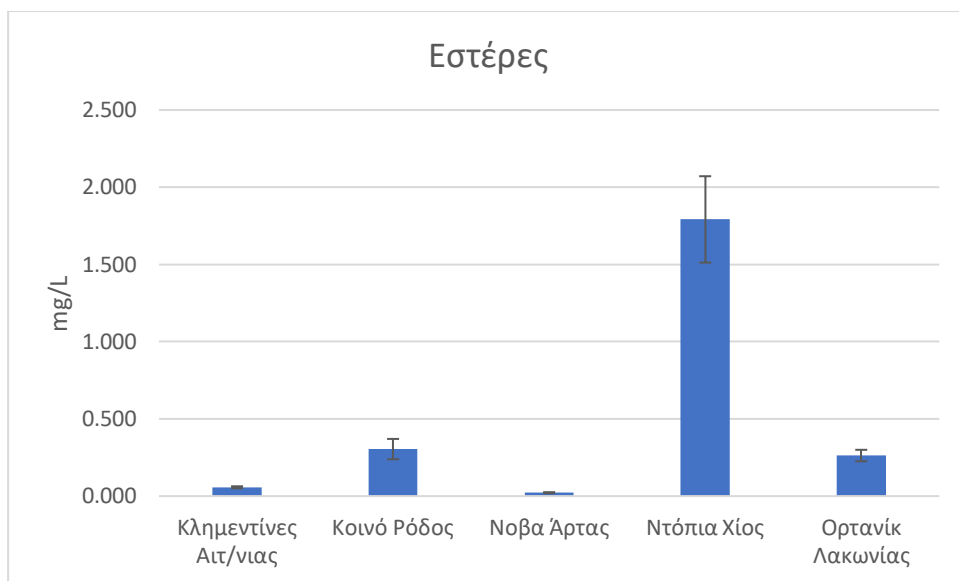
Διάγραμμα 22: Μέσος όρος του συνόλου αλκοολών σε δείγματα χυμού μανταρινιού των πέντε ποικιλιών



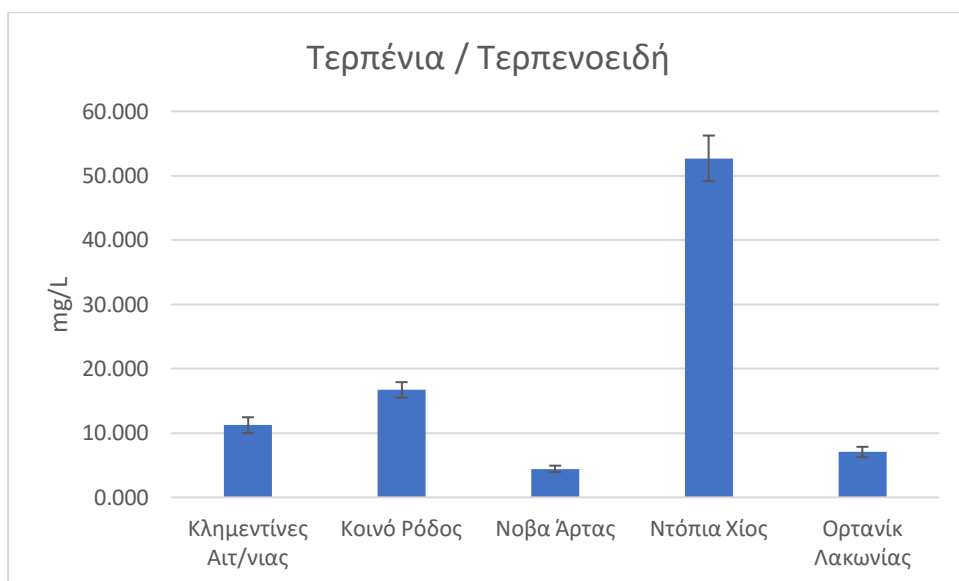
Διάγραμμα 23: Μέσος όρος συνόλου αλδεϋδών σε δείγματα χυμού μανταρινιού των πέντε ποικιλιών



Διάγραμμα 24: Μέσος όρος συνόλου κετονών σε δείγματα χυμού μανταρινιού των πέντε ποικιλιών



Διάγραμμα 25: Μέσος όρος συνόλου εστέρων σε δείγματα χυμού μανταρινιού των πέντε ποικιλιών



Διάγραμμα 26: Μέσος όρος συνόλου τερπενίων και τερπενοειδών σε δείγματα χυμού μανταρινιού των πέντε ποικιλιών

Από τον πίνακα 4.1 και τα διαγράμματα είναι εμφανές ότι τα τερπένια και τα τερπενοειδή κυριαρχούν στο πτητικό προφίλ των χυμών. Η ποικιλία Ντόπια Χίου έχει το πιο έντονο αρωματικό προφίλ συγκριτικά με τις άλλες.

Τα τερπένια με κύριους εκπρόσωπους το λιμονένιο, το μυρκενίο και τα πινένια αποτελούν τη βασική «ραχοκοκαλιά» του αρώματος και σε συμφωνία με τους Álvarez,

R. Q., et al. (2011). Το λιμονένιο, που είναι το κυρίαρχο, δίνει τη χαρακτηριστική εσπεριδοειδή, γλυκιά και φρέσκια νότα που ταυτίζεται με το μανταρίνι. Το μυρσένιο συμβάλλει με πιο βοτανικές και ρητινώδεις αποχρώσεις, ενώ τα πινένια δίνουν μια ελαφριά πικάντικη φρεσκάδα. Γενικά, τα τερπένια προσφέρουν ένταση, φρεσκάδα και «σπιρτάδα», κάνοντας το χυμό άμεσα αναγνωρίσιμο ως εσπεριδοειδές.

Οι αλκοόλες με κύριες τη λιναλοόλη, την τερπινεόλη και την οκτενόλη (Barboni, T., et al., 2011). έχουν πιο ήπιο χαρακτήρα, με νότες ανθώδεις και γλυκές, που μαλακώνουν την «κοφτερή» φρεσκάδα των αλδεϋδών. Η λιναλοόλη δίνει μια αίσθηση λεβάντας/άνθους, ενώ η τερπινεόλη συμβάλλει με νότες που θυμίζουν άνθη εσπεριδοειδών. Έτσι, οι αλκοόλες προσθέτουν πληρότητα και αρμονία, δημιουργώντας ένα πιο «στρογγυλό» και ευχάριστο προφίλ.

Οι αλδεϋδες με κύριες τη κιτράλη (νέραλη + γερανιάλη), τη δεκανάλη και την οκτανάλη σε συμφωνία με τους Cao, X., et al, (2025) και Liu, H., et al. (2022). είναι ισχυρές ενώσεις που προσδίδουν φρεσκάδα, ζωντάνια και λαμπρότητα. Η κιτράλη έχει έντονη λεμονώδη/κιτρώδη οσμή που τονίζει τη δροσιά. Η δεκανάλη και η οκτανάλη προσθέτουν κηρώδεις, πράσινες νότες, που θυμίζουν τη φλούδα του μανταρινιού. Οι αλδεϋδες λοιπόν ενισχύουν το φρέσκο, πράσινο και ζωντανό χαρακτήρα.

Τέλος οι εστέρες με κύριους τον οξικό αιθυλεστέρα, τον οξικός βουτυλεστέρα, και τον οξικός μεθυλεστέρα είναι υπεύθυνοι για τις πιο φρουτώδεις, ζουμερές και γλυκές νότες. Θυμίζουν ώριμα φρούτα ή και τροπικά (π.χ. μπανάνα, ανανά). Οι εστέρες λειτουργούν σαν «γλυκαντικό άρωμα» στο σύνολο, κάνοντας το μανταρίνι πιο ευχάριστο στη μύτη.

Στις αλκοόλες, παρατηρήθηκαν διαφοροποιήσεις κυρίως στην αιθανόλη και στη 1-οκτανόλη. Η ποικιλία Ντόπια Χίου εμφάνισε την υψηλότερη συγκέντρωση αιθανόλης (1,559b), σημαντικά μεγαλύτερη από όλες τις υπόλοιπες ποικιλίες. Αυτό υποδεικνύει πιθανή ένταση σε ζυμώδεις και ελαφρώς αλκοολικές νότες, που μπορούν να συμβάλουν σε πιο γλυκιά ή ώριμη αίσθηση. Η Ορτανίκ Λακωνίας παρουσίασε αυξημένη συγκέντρωση 1-οκτανόλης ($0,131 \pm 0,069^b$), η οποία σχετίζεται με πιο λιπαρές, πράσινες και ελαφρώς μανιταρώδεις νότες. Αντίθετα, οι ποικιλίες Κλημεντίνες Αιτωλοακαρνανίας, Κοινό Ρόδου και Νόβα Άρτας παρέμειναν χαμηλότερες στις περισσότερες αλκοόλες, με συγκεντρώσεις που δεν διαφοροποιούν ιδιαίτερα το προφίλ τους. Συνολικά, οι αλκοόλες φαίνεται να διαφοροποιούν περισσότερο τη Ντόπια Χίου (πιο ζυμώδες/αλκοολικό άρωμα) και το Ορτανίκ (πιο πράσινο/λιπαρό προφίλ). Οι Li,

L., et al (2024), στους φλοιούς των ιαπωνικών μανταρινιών, διαπιστώθηκε ότι η λιναλοόλη είναι από τις κυρίαρχες αλκοόλες καθώς επίσης η ποικιλία με όνομα “Iyokan” είχε σημαντικά υψηλές συγκεντρώσεις αλκοολών και εστέρων.

Οι αλδεΐδες παρουσίασαν σημαντικές διαφορές, ιδίως στην οκτανάλη, δεκανάλη και περιλλική αλδεΐδη. Στην Ορτανίκ Λακωνίας, παρατηρήθηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις οκτανάλης ($0,903^c$) και δεκανάλης ($0,968^b$), που προσδίδουν έντονα εσπεριδοειδείς, φρέσκες και κηρώδεις νότες. Παράλληλα, η περιλλική αλδεΐδη βρέθηκε αυξημένη ($0,550^b$), δίνοντας πικάντικες και ανθώδεις αποχρώσεις. Οι Κλημεντίνες Αιτωλοακαρνανίας και το Κοινό Ρόδου παρουσίασαν μέτριες τιμές ($0,412$ και $0,472^b$ στην οκτανάλη αντίστοιχα), χωρίς όμως την ένταση του Ορτανίκ. Η Νόβα Άρτας είχε ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις αλδευδών (π.χ. οκτανάλη $0,009^a$, δεκανάλη $0,006^a$), γεγονός που την κάνει να εμφανίζεται αρωματικά πιο «ήπια» και λιγότερο φρέσκια. Έτσι, οι αλδεΐδες διαφοροποιούν κυρίως το Ορτανίκ (πιο έντονα φρέσκο, εσπεριδοειδές προφίλ) από τη Νόβα Άρτας (πιο υποτονικό). Οι Sigurnjak Bureš et al. (2024) και Goldenberg, L., et al. (2016) αναφέρουν ότι αλδεΐδες όπως εξανάλη και εννεανάλη εμφανίζονται με σημαντική ποσότητα και συνδέονται με πράσινες / φρουτώδεις νότες. Μερικές ποικιλίες είχαν υψηλότερες συγκεντρώσεις που επηρεάζουν αισθητά το άρωμα.

Ως προς τις κετόνες οι διαφορές εντοπίζονται κυρίως στη δ-καρβόνη και στην πιπεριτόνη. Η Νόβα Άρτας και το Ορτανίκ Λακωνίας παρουσίασαν αυξημένες συγκεντρώσεις δ-καρβόνης με $0,146$ και $0,191^{bc}$, σε σχέση με τις Κλημεντίνες και το Κοινό Ρόδου όπου εμφάνισαν $0,021$ και $0,061^a$. Η δ-καρβόνη σχετίζεται με γλυκές, ώριμες νότες, δίνοντας πλούτο στο προφίλ. Η πιπεριτόνη ανιχνεύτηκε μόνο στο Ορτανίκ ($0,196 \pm 0,234^b$), διαφοροποιώντας το σαφώς από τις άλλες ποικιλίες, με πιο πικάντικες και δροσερές νότες μέντας. Συνεπώς, οι κετόνες καθιστούν το Ορτανίκ τη μοναδική ποικιλία με έντονα διαφοροποιημένο χαρακτήρα, ενώ η Νόβα Άρτας παρουσιάζει στοιχεία μεγαλύτερης ωριμότητας σε σχέση με άλλες ποικιλίες. Οι González-Mas et al. (2011) ανίχνευσαν κετόνες ανάμεσα στις ομάδες των πτητικών ουσιών και συνήθως σε μικρότερη συγκέντρωση σε σχέση με τερπένια και αλδεΐδες / εστέρες, συνέβαλαν συνεισφέροντας στο φρουτένιο άρωμα και στην διαφοροποίηση ποικιλιών.

Οι εστέρες έδειξαν έντονες διαφοροποιήσεις ανάμεσα στις ποικιλίες. Η Ντόπια Χίου παρουσίασε σταθερά υψηλότερες συγκεντρώσεις στους περισσότερους εστέρες (π.χ. οξικός αιθυλεστέρας 1,020c, προπανικός αιθυλεστέρας 0,065c, βουτανικός αιθυλεστέρας 0,112bc). Αυτό δίνει στην ποικιλία έντονα φρουτώδες και γλυκό προφίλ, με ζουμερές και «καραμελένιες» νότες. Το Ορτανίκ Λακωνίας παρουσίασε επίσης σημαντικές συγκεντρώσεις (π.χ. λιναλοολικός αιθυλεστέρας $0,338 \pm 0,424^b$), που προσδίδουν πιο λουλουδένιες και εκλεπτυσμένες νότες. Οι Κλημεντίνες Αιτωλοακαρνανίας και το Κοινό Ρόδου εμφάνισαν χαμηλότερες τιμές (0,001 και $0,025^a$ αντίστοιχα), δείχνοντας πιο «ουδέτερο» προφίλ. Συνεπώς, οι εστέρες διαφοροποιούν έντονα τη Ντόπια Χίου (πιο φρουτώδης και γλυκιά) και το Ορτανίκ (πιο ανθώδες), σε αντίθεση με τις πιο ουδέτερες Κλημεντίνες/Ρόδο. Οι Zhang, H., et al. (2017), στη μελέτη τους εντόπισαν 27 εστέρες από τα συνολικά παρατηρούμενα πτητικά σε διάφορα εσπεριδοειδή. Οι εστέρες συνδέθηκαν με φρουτώδεις/γλυκές νότες, ακόμη και όταν βρίσκονται σε χαμηλότερη συγκέντρωση με σημαντικό ρόλο στην συνολική αντίληψη αρώματος.

Τα τερπένια ήταν η ομάδα με τις περισσότερες διαφοροποιήσεις. Το Ντόπιο Χίου εμφάνισε εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε κύρια τερπένια όπως το λιμονένιο ($19,513^b$), το γ-τερπινένιο ($10,261^c$), η α-τερπινεόλη ($1,983^c$), καθώς και σε πολλές άλλες ενώσεις. Αυτό το καθιστά την ποικιλία με το πιο έντονο φρέσκο, εσπεριδοειδές και πλούσιο αρωματικό προφίλ. Η Ορτανικ διαφοροποιήθηκε επίσης με αυξημένες συγκεντρώσεις σε ορισμένα τερπένια (π.χ. βαλενσένιο $0,070^c$), που δίνουν ξυλώδεις και φρουτώδεις νότες. Οι Κλημεντίνες και το Κοινό Ρόδου είχαν χαμηλότερες τιμές σε σχέση με το Ορτανίκ, αλλά υψηλότερες από τη Νόβα Άρτας, παρουσιάζοντας ένα πιο ισορροπημένο, κλασικό προφίλ μανταρινιού. Η Νόβα Άρτας εμφάνισε σταθερά χαμηλές τιμές στα περισσότερα τερπένια (π.χ. λιμονένιο $2,936^a$), κάτι που εξηγεί την πιο ήπια και λιγότερο εκρηκτική αρωματική της ταυτότητα. Γενικά, τα τερπένια διαφοροποιούν ξεκάθαρα το Ντόπιο Χίου (πιο εκρηκτικό/πλούσιο), την Ορτανικ με πιο ιδιαίτερες νότες), ενώ η Νόβα παραμένει αρωματικά πιο υποτονική. Οι Njoroge, S., et al., (2006). βρήκαν ότι στα εσπεριδοειδή το λιμονένιο και το γ-τερπινένιο είναι μερικά από τα κυριότερα τερπένια, ειδικά στο φλοιό η σύνθεση και οι αναλογίες τους διαφέρουν μεταξύ ποικιλιών και μεταξύ χυμού και φλοιού

Συμπερασματικά το Ντόπιο Χίου ξεχωρίζει για την υψηλή περιεκτικότητα σε αλδεΐδες, κετόνες, εστέρες και κυρίως τερπένια, αποκτώντας έντονο, φρέσκο και πλούσιο

αρωματικό προφίλ, η Ορτανίκ Λακωνίας διαφοροποιείται με υψηλή αιθανόλη και εστέρες, αποκτώντας πιο φρουτώδες, γλυκό και ελαφρώς ζυμώδες χαρακτήρα, οι Κλημεντίνες Αιτ/νίας και το Κοινό Ρόδου έχουν πιο ισορροπημένο και «ουδέτερο» προφίλ, χωρίς έντονες διαφοροποιήσεις και η Νόβα Άρτας εμφανίζει χαμηλές συγκεντρώσεις στις περισσότερες ομάδες ενώσεων, με αποτέλεσμα ένα πιο ήπιο και υποτονικό αρωματικό αποτύπωμα.

Γ.4. Διαφοροποίηση ποικιλιών

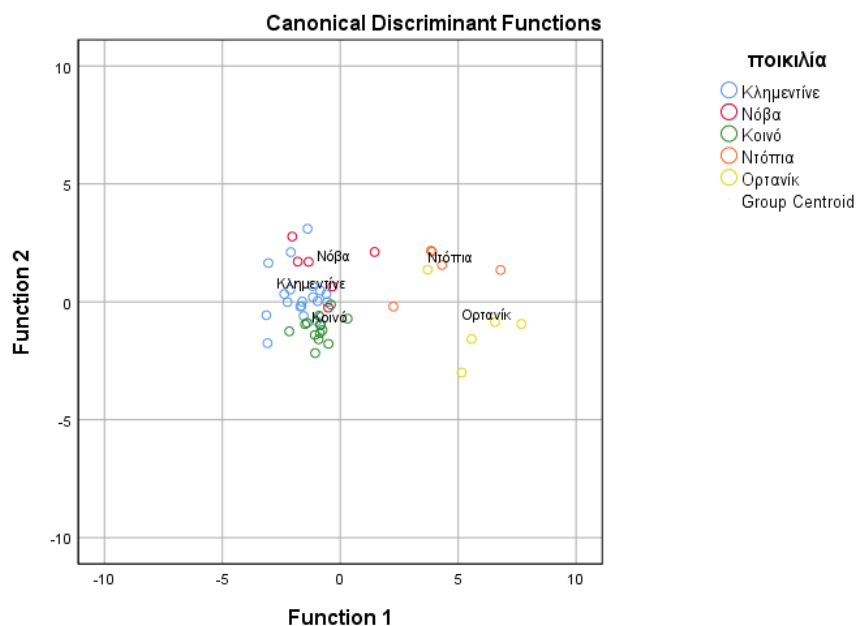
Ως πρώτο βήμα διαφοροποίησης μετά την ANOVA εφαρμόστηλες η πολυμεταβλητή ανάλυση διακύμανσης MANOVA Τα αποτελέσματα (Pillai's trace, Wilks' λ) δείχνουν ότι όλες οι ομάδες παραμέτρων (φυσικοχημικές, οργανικά οξέα, πτητικά) και οι συνδυασμοί τους διαφοροποιούν στατιστικά σημαντικά τις ποικιλίες ($p < 0,001$). Οι πτητικές ενώσεις εμφάνισαν τον μεγαλύτερο αριθμό στατιστικά σημαντικών παραμέτρων (59–68), γεγονός που επιβεβαιώνει τον κεντρικό τους ρόλο στη διάκριση ποικιλιών μέσω του αρωματικού προφίλ. Τα οργανικά οξέα και οι φυσικοχημικές παράμετροι συνέβαλαν επίσης, αλλά σε μικρότερο βαθμό (3–5 παράμετροι). Ο συνδυασμός όλων των κατηγοριών (πτητικά + οργανικά οξέα + φυσικοχημικές) παρείχε τη μέγιστη διαφοροποιητική ικανότητα (67–79 παράμετροι).

Πολυμεταβλητή ανάλυση δεδομένων διακύμανσης όλων των παραμέτρων που δοκιμάστηκαν, μεμονωμένων και συνδυασμών.								
Tested parameter	Pillai's trace	F	p<0.05	W' lambda	F	p<0.05	Significant parameters (p < 0.05)	
φυσικοχημικές παράμετροι	2,263	7,633	0,000	0,017	10,390	0,000	5	7
οργανικά οξέα	1,569	7,099	0,000	0,045	13,835	0,000	3	4
πτητικά	3,977	16,225	0,000	0,000	56,819	0,000	59	68
οργανικά οξέα-φυσικοχημικές παράμετροι	2,736	7,283	0,000	0,003	10,719	0,000	8	11
πτητικά-φυσικοχημικές	3,977	16,225	0,000	0,000	56,819	0,000	64	74
πτητικά-οργανικά οξέα	3,977	16,225	0,000	0,000	56,819	0,000	61	69
πτητικά-οργανικά οξέα-φυσικοχημικές	3,993	51,490	0,000	0,000	64,955	0,000	67	79

Ως δεύτερο βήμα διαφοροποίησης εφαρμόστηκε η ανάλυση διακριτικής συνάρτησης (LDA). Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

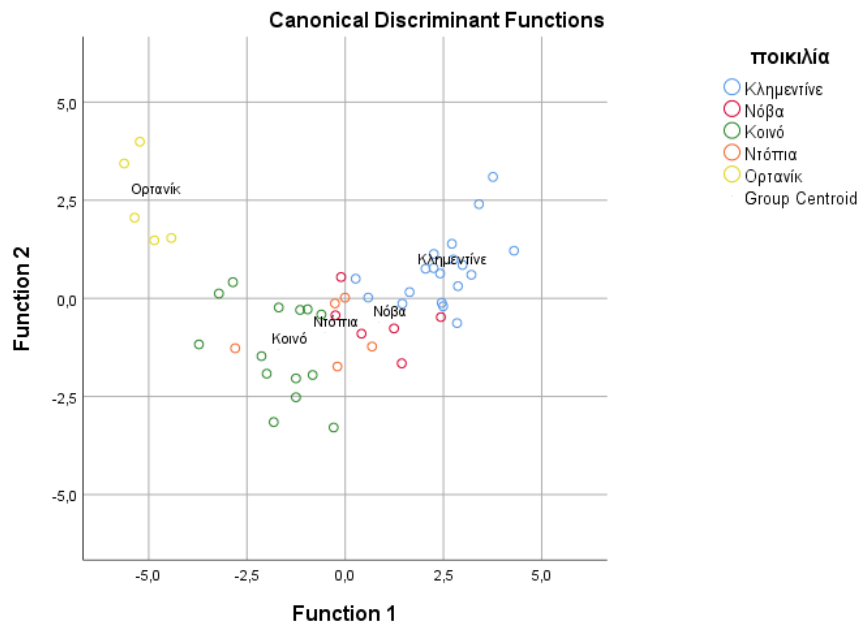
Αποτελέσματα LDA (eigenvalues, explained variance, canonical correlation, Wilks' lambda, X2, df και p για κάθε παράμετρο και τα ποσοστά ταξινόμησης που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τις αρχικές και διασταυρωμένες μεθόδους επικύρωσης (μεμονωμένα και σε συνδυασμούς).											
Tested parameter	Discriminant function	Eigenvalue	Variance %	Cumulative %	Can. Correlation	Wilks' lambda	X2	df	p<0.05	Original (%)	Cross validation (%)
Φυσικοχημικές παράμετροι	1,00	6,610 ^a	72,10	72,10	0,93	0,02	161,66	20,00	0,00	81,6%	73,5%
	2,00	1,612 ^a	17,60	89,60	0,79	0,18	74,39	12,00	0,00		
	3,00	,607 ^a	6,60	96,20	0,62	0,46	33,11	6,00	0,00		
οργανικά οξέα	1,00	7,357 ^a	85,90	85,90	0,94	0,05	131,05	12,00	0,00	89,8%	79,6%
	2,00	1,067 ^a	12,50	98,40	0,72	0,43	37,63	6,00	0,00		
πτητικά	1,00	822,580 ^a	89,80	89,80	1,00	0,00	451,82	124,00	0,00	100,0%	83,3%
	2,00	66,673 ^a	7,30	97,00	0,99	0,00	263,84	90,00	0,00		
οργανικά οξέα-φυσικοχημικές παράμετροι	1,00	15,266 ^a	75,00	75,00	0,97	0,00	231,84	32,00	0,00	98,0%	87,8%
	2,00	2,890 ^a	14,20	89,20	0,86	0,06	116,09	21,00	0,00		
	3,00	1,523 ^a	7,50	96,70	0,78	0,24	59,72	12,00	0,00		
πτητικά-φυσικοχημικές	1,00	917,237 ^a	87,90	87,90	1,00	0,00	468,81	128,00	0,00	100,0%	81,3%
	2,00	89,280 ^a	8,60	96,40	0,99	0,00	281,19	93,00	0,00		
	3,00	27,988 ^a	2,70	99,10	0,98	0,00	157,36	60,00	0,00		
πτητικά-οργανικά οξέα	1,00	936,361 ^a	83,40	83,40	1,00	0,00	488,62	132,00	0,00	100,0%	85,4%
	2,00	124,214 ^a	11,10	94,50	1,00	0,00	303,86	96,00	0,00		
	3,00	51,332 ^a	4,60	99,00	0,99	0,00	173,44	62,00	0,00		
πτητικά-οργανικά οξέα-φυσικοχημικές	1,00	1009,862 ^a	79,70	79,70	1,00	0,00	490,65	144,00	0,00	100,0%	85,4%
	2,00	177,851 ^a	14,00	93,70	1,00	0,00	314,23	105,00	0,00		
	3,00	60,592 ^a	4,80	98,50	0,99	0,00	181,97	68,00	0,00		

Οι φυσικοχημικές παράμετροι ήταν η πρώτη παράμετρος και η διακριτική συνάρτηση (DF1) που εξήγησε το 72,1% της διακύμανσης (eigenvalue 6,610, canonical correlation 0,93). Το ποσοστό ορθής ταξινόμησης ήταν 81,6% (73,5% cross-validation), αρκετά υψηλό για παραμέτρους μη άμεσα συνδεδεμένους με άρωμα. Αυτό δείχνει ότι ακόμα και οι φυσικοχημικοί δείκτες (π.χ. pH, ολικά διαλυτά στερεά, οξύτητα) συμβάλλουν σημαντικά στη διάκριση ποικιλιών, αλλά με χαμηλότερη ακρίβεια σε σχέση με τις πτητικές ενώσεις.



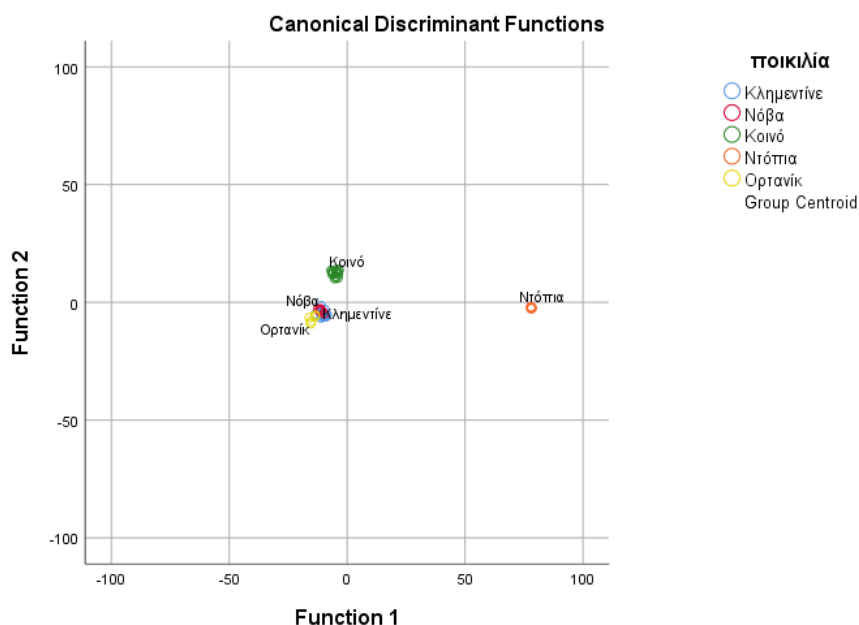
Διάγραμμα 27: Ταξινόμηση ποικιλιών με βάση τα φυσικοχημικά

Τα οργανικά οξέα ήταν η δεύτερη παραμετρος και η DF1 εξήγησε το 85,9% της διακύμανσης (eigenvalue 7,357, correlation 0,94) με ορθή ταξινόμηση 89,8% (79,6% cross-validation). Τα οργανικά οξέα διαφοροποιούν σαφώς τις ποικιλίες, ιδιαίτερα σε σχέση με την ισορροπία γλυκού/όξινου προφίλ, που επηρεάζει την αντίληψη φρεσκάδας.



Διάγραμμα 28: Ταξινόμηση ποικιλιών με βάση τα οργανικά οξέα

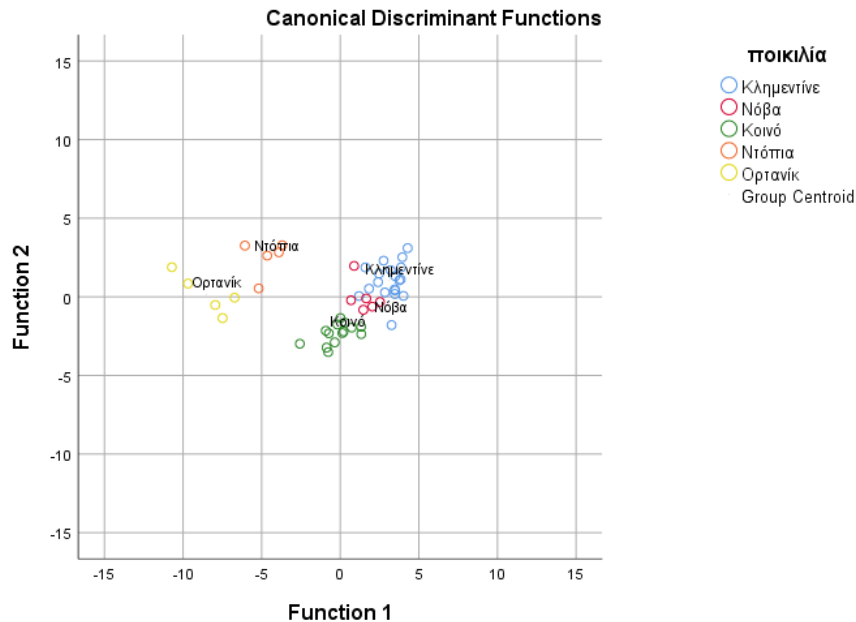
Τρίτη παράμετρος είναι τα πτητικά συστατικά με εξαιρετικά υψηλές τιμές DF1 εξηγεί 89,8% της διακύμανσης (eigenvalue 822,58, correlation 1,00, Wilks' $\lambda \approx 0$) και ορθή ταξινόμηση: 100% (83,3% cross-validation). Οι πτητικές ουσίες είναι ο πιο ισχυρός διακριτικός δείκτης μεταξύ ποικιλιών, γεγονός που υπογραμμίζει ότι το άρωμα αποτελεί το κύριο στοιχείο διαφοροποίησης.



Διάγραμμα 29: Ταξινόμηση ποικιλιών με βάση τα πτητικά συστατικά

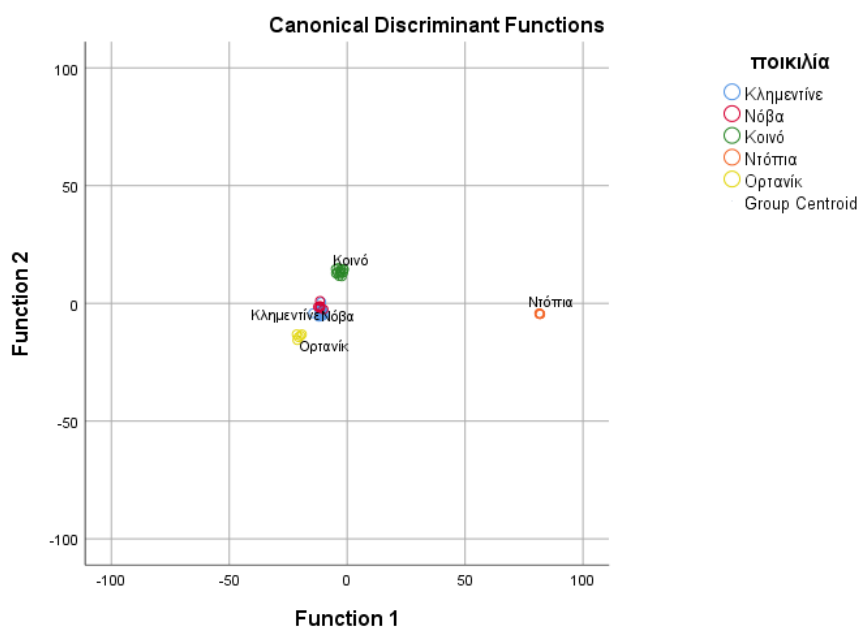
Τέταρτος παράγοντας ήταν οι συνδυασμοί παραμέτρων με τα παρακάτω αποτελέσματα:

Οργανικά οξέα + Φυσικοχημικές: $DF1 = 75\%$ διακύμανση, ταξινόμηση 98% ($87,8\%$ CV).



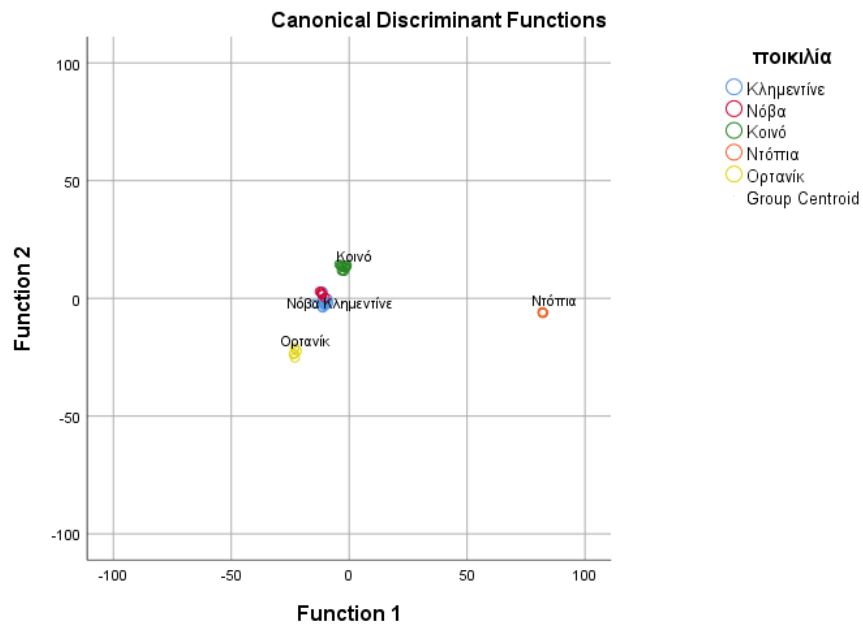
Διάγραμμα 30: Ταξινόμηση ποικιλιών με βάση τα φυσικοχημικά και τα οργανικά οξέα

Πτητικά + Φυσικοχημικές: $DF1 = 87,9\%$, ταξινόμηση 100% ($81,3\%$ CV).



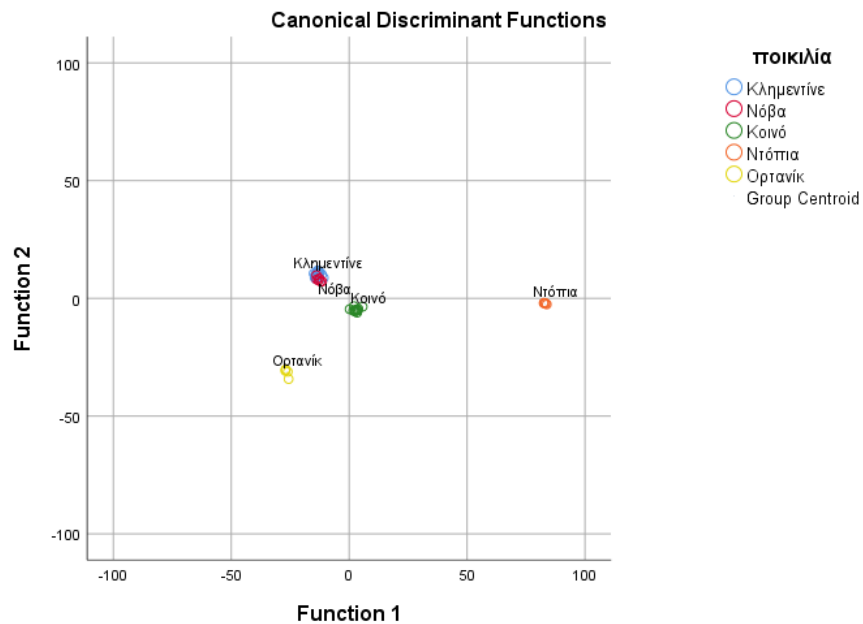
Διάγραμμα 30: Ταξινόμηση ποικιλιών με βάση τα φυσικοχημικά και τα πτητικά συστατικά

Πτητικά + Οργανικά οξέα: DF1 = 83,4%, ταξινόμηση 100% (85,4% CV).



Διάγραμμα 31: Ταξινόμηση ποικιλιών με βάση τα πτητικά συστατικά και τα οργανικά οξέα

Όλες οι παράμετροι μαζί: DF1 = 79,7%, ταξινόμηση 100% (85,4% CV).



Διάγραμμα 32: Ταξινόμηση ποικιλιών με χρήση και των τριών παραμέτρων ταξινόμησης

Οι συνδυασμοί βελτιώνουν ελαφρώς την ταξινόμηση σε σχέση με τα μεμονωμένα σετ, ωστόσο οι πτητικές ενώσεις από μόνες τους έχουν ήδη κορυφαία διαχωριστική ισχύ. Η προσθήκη φυσικοχημικών και οργανικών οξέων βελτιώνει κυρίως τη σταθερότητα του μοντέλου στην cross-validation.

Ερμηνεία και σημασία

Η LDA δείχνει ότι οι ποικιλίες μανταρινιού μπορούν να ταξινομηθούν σχεδόν πλήρως με βάση το πτητικό τους προφίλ, ενώ οι φυσικοχημικές και τα οργανικά οξέα παρέχουν συμπληρωματική πληροφορία. Η στατιστική δύναμη των πτητικών συνδέεται με το γεγονός ότι οι ενώσεις αυτές αποτελούν τον κύριο φορέα του αρωματικού χαρακτήρα, που είναι και το πιο διαφοροποιητικό γνώρισμα ανά ποικιλία. Οι υψηλές τιμές eigenvalues και canonical correlations (κοντά στο 1,00 για τα πτητικά και τους συνδυασμούς) υποδεικνύουν άριστη διακριτική ικανότητα και μικρή επικαλυπτόμενη διακύμανση. Στην πράξη, αυτό σημαίνει ότι τα αποτελέσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ποικιλιακή τυποποίηση (authenticity / traceability), αλλά και για την κατανόηση των αισθητηριακών διαφορών μεταξύ μανταρινιών

Γ.5 Συμπεράσματα

Η μελέτη του χυμού μανταρινιού ανέδειξε μια σειρά από σημαντικά συμπεράσματα που σχετίζονται με τη χημική του σύσταση, τις φυσικοχημικές του ιδιότητες και τη συνολική διατροφική και τεχνολογική του αξία. Πρώτον, ο καθοριστικός ρόλος του κιτρικού οξέος ως κύριου οργανικού οξέος στον μανταρινοχυμό αναδείχθηκε με σαφήνεια, τόσο ως προς την επίδρασή του στο pH και στην οξύτητα, όσο και στη συμβολή του στη γευστική ισορροπία του προϊόντος. Η παρουσία του μηλικού οξέος, αν και σε μικρότερες συγκεντρώσεις, προσέφερε επιπλέον γευστικές νότες, ενώ τα χαμηλότερα επίπεδα οξαλικού και φορμικού οξέος επιβεβαιώνουν τη συμμετοχή δευτερευόντων μεταβολικών μονοπατιών που διαφοροποιούν ελαφρά το προφίλ των ποικιλιών. Δεύτερον, οι φυσικοχημικές παράμετροι (pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, ολικά διαλυμένα στερεά, δυναμικό οξειδοαναγωγής, βαθμοί Brix) αποτελούν αξιόπιστους δείκτες για την ποιοτική αξιολόγηση του μανταρινοχυμού. Η στατιστική συσχέτιση μεταξύ οξύτητας και κιτρικού οξέος υποδεικνύει ότι η παρακολούθηση αυτών των χαρακτηριστικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη και τη διασφάλιση της γευστικής ποιότητας σε βιομηχανική κλίμακα. Παράλληλα, η μέτρηση

του δυναμικού οξειδοαναγωγής και της αγωγιμότητας παρέχει ενδείξεις για την αντιοξειδωτική δράση και την αποθηκευτική σταθερότητα του προϊόντος. Τρίτον, τα ευρήματα για τα πτητικά συστατικά καταδεικνύουν την ιδιαίτερη συμβολή τους στο άρωμα και την αποδοχή του μανταρινοχυμού από τον καταναλωτή. Η διαφοροποίηση των πτητικών ενώσεων ανά ποικιλία και η συσχέτισή τους με οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ανοίγουν προοπτικές για περαιτέρω μελέτες στον τομέα της αρωματολογίας και της γευσιγνωσίας.

Οι προσδιορισμοί Φυσικοχημικών Παραμέτρων ξεχώρισαν τις ποικιλίες Ντόπια Χίου και Ορτανίκ Λακωνίας με ποσοστά 81,6% με τη μέθοδο της αντικατάστασης και της διασταυρούμενης επικύρωσης 73,5%. Το πτητικό προφίλ διαχωρίζει πολύ καλά την Ντόπια Χίου και ικανοποιητικά το Κοινό Ρόδο με ποσοστά 100% με τη μέθοδο της αντικατάστασης και 83,3% με τη διασταυρούμενη επικύρωση. Συνδυασμοί μεθόδων ξεχωρίζουν ικανοποιητικά τη Ντόπια Χίου, την Ορτανίκ Λακωνίας και το Κοινό Ρόδο με ποσοστά στο 100% με αντικατάστασή και από 81,1% έως 85,4% με τη μέθοδο της ενδοεπικύρωσης.

Συμπερασματικά, ο χυμός μανταρινιού μπορεί να θεωρηθεί προϊόν στρατηγικής σημασίας για την ελληνική γεωργία και τη βιομηχανία τροφίμων. Η επιστημονική γνώση που αποκτήθηκε μέσω της παρούσας μελέτης παρέχει ισχυρή βάση για τη βελτίωση της καλλιέργειας, την τυποποίηση προϊόντων και την ανάπτυξη καινοτόμων εφαρμογών. Προτείνεται η συνέχιση της έρευνας με επικέντρωση σε συγκριτικές μελέτες διαφορετικών ποικιλιών, στις επιδράσεις της αποθήκευσης και επεξεργασίας, καθώς και στην αξιοποίηση του χυμού μανταρινιού ως λειτουργικού τροφίμου με πρόσθετα οφέλη για την υγεία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής Βιβλιογραφία

1. Alwazeer, D., Delacroix, A., & Denis-Vidal, A. (2003). Redox potential modification to control quality in citrus juices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(13), 375–381.
2. Álvarez, R. Q., et al., (2011). Relationship between chromatographic profiling by HS-SPME and sensory quality of mandarin juices: Effect of squeeze technology. *Procedia Food Science*. 1, 1396-1403.
3. Anticona, M., Salvador, A., & Escriche, I. (2022). Differentiation of juice of mandarin-like hybrids by physicochemical and phytochemical properties. *Agronomy*, 12(6), 1301.
4. Barboni, T., Paolini, J., Tomi, P., & Costa, J. (2011). Characterization and comparison of volatile constituents of juice and peel from clementine, mandarin and their hybrids. *Natural Product Communications*. 6(10):1495-1498.
5. Basak, S. (2024). Pasteurization of mandarin juice by ohmic heating and evaluation of its shelf-life under refrigerated and ambient conditions. *Sustainable Food Technology*. 3(1), 239-252.
6. Belitz, H.-D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2019). *Food chemistry* (5th ed.). Springer.
7. Braddock, R. J. (1999). *Handbook of citrus by-products and processing technology*. Wiley-Blackwell.
8. Bureš, M. S., et al. (2023). Determination of bioactive components in mandarin fruits: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*.
9. Cao, X., et al. (2025). Effect of pasteurization on characteristic aroma substances in mandarin orange (*Citrus reticulata* cv. Suavissima) juice. *Journal of Future Foods*. (In press).
10. Chen, M., et al. (2012). Effect of hot air treatment on organic acid- and sugar-metabolism in Ponkan (*Citrus reticulata*) fruit. *Scientia Horticulturae*. 147, 118-125.
11. Cheng, Y., et al. (2022). Flavor deterioration of mandarin juice during storage. *LWT*. 159, 113132.
12. Damodaran, S., Parkin, K. L., & Fennema, O. R. (Eds.). (2017). *Fennema's food chemistry* (5th ed.). CRC Press.
13. Dragull, K., Breksa, A. P., & Cain, B. (2008). Synephrine content of juice from Satsuma mandarins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(19), 8874–8878.
14. Goldenberg, L., et al. (2016). Diversity among mandarin varieties and natural sub-groups in aroma volatiles. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96(1), 57–65.
15. González-Mas, M.C., Rambla, J.L., Alamar, M.C., Gutiérrez, A., Granell, A. (2011). Comparative Analysis of the Volatile Fraction of Fruit Juice from Different Citrus Species. *Plos One*, 6(7): e22016
16. Guo, H., et al. (2023). Quality evaluation of citrus varieties based on phytochemical profiles and nutritional properties. *Frontiers in Nutrition*, 10, 1165841.

17. Hong, H.-R., et al. (2024). Characterizing the Metabolic Regulation of Organic Acids in the Fruits of 'Minihyang' Mandarin at Different Developmental Stages and on Different Rootstocks. *Horticultural Science & Technology*. 42(4), 518-531.
18. Kafkas, E., & Koç, N. (2020). Organic acids and sugars of citrus fruits: Variation and importance. *Food Reviews International*, 36(8), 1–24.
19. Kelebek, H., & Selli, S. (2010). Determination of organic acids, sugars, phenolic compositions and antioxidant capacity of orange and mandarin juices. *Food Chemistry*, 127(4), 1724–1731.
20. Kerbirou et al (2007) Comparative analysis of juice volatiles in selected mandarins, mandarin relatives and other citrus genotypes, *Journal of food Science and Agriculture*, 98(3), 1124-1131.
21. Kesterson, J. W., Hendrickson, R., & Braddock, R. J. (1976). *Citrus fruits and their products: Composition and characteristics*. University of Florida/IFAS.
22. Li, L., et al. (2024). Characterisation of the volatile compounds and key odourants in Japanese mandarins via HS-SPME/GC-MS. *Separations (MDPI)*.
23. Li, X., et al. (2024). Dynamic analysis of the fruit sugar–acid profile in 'Shatangju' (*C. reticulata*) mutant vs wild type. *Frontiers in Plant Science*.
24. Liu, H., et al. (2022). Evaluation of dynamic changes and formation regularity in volatile flavor compounds in Citrus reticulata 'chachi' peel at different collection periods using gas chromatography-ion mobility spectrometry. *LWT*. 171, 114126.
25. Maciá-Vázquez, A. A., Salvador-Alcalde, M., Navarro, P., Navarro-Clemente, M. E., & Segura, M. L. (2023). Morphological and biochemical characterization of late-season varieties of mandarin. *Agronomy*, 13(7), 1825.
26. Maslov Bandić, L.; Vlahoviček-Kahlina, K.; Sigurnjak Bureš, M.; Sopko Stracenski, K.; Jalšenjak, N.; Fruk, G.; Antolković, A.M.; Jurić, S. Fruit Quality of Satsuma Mandarins from Neretva Valley and Their Flavonoid and Carotenoid Content. *Horticulturae* 2023, 9, 383.
27. Nam, H. A., et al. (2019). Effects of electron-beam irradiation on the quality of mandarins. *Food Chemistry*. 286, 338-345.
28. Pawliszyn, J., (2001). Solid Phase Microextraction. *Advances in Experimental Medicine and Biology*, 488, 73-87.
29. Rouseff, R. L., & Perez-Cacho, P. R. (2008). Citrus flavor chemistry. In R. L. Rouseff & M. Cadwallader (Eds.), *Recent advances in flavor chemistry & biology*. ACS.
30. Njoroge, S., et al. (2006). Volatile Constituents of Mandarin (Citrus reticulata Blanco) Peel Oil from Burundi. *Journal of Essential Oil Research*. 18(6):659-662.
31. Sdiri, S., Bermejo, A., Aleza, P., Navarro, P., & Salvador, A. (2012). Phenolic composition, organic acids, sugars, vitamin C and antioxidant activity in two triploid late-season mandarins. *Food Research International*, 49(1), 462–468.
32. Sharma, R., Joshi, V. K., Rana, N., & Thakur, N. S. (2018). Rapid screening and quantification of major organic acids in citrus juices using RP-HPLC. *Journal of Food Science and Technology*, 55(7), 2769–2776.
33. Shaw, P. E., Chan, H. T., & Nagy, S. (Eds.). (2000). *Citrus processing: A complete guide* (2nd ed.). Springer/AVI.

34. Sigurnjak-Bureš, M., Brkljača, M., Puškar, B., et al. (2024). Metabolic profile and volatile compounds of four Satsuma mandarin varieties. *ACS Food Science & Technology*, 4(7), 1662-1672.
35. Talon, M., Caruso, M., & Gmitter, F. G. (Eds.). (2020). *The genus Citrus*. Woodhead/Elsevier.
36. USDA/FAS. (2019). *EU-28 citrus annual gain report*. United States Department of Agriculture, Foreign Agricultural Service.
37. Nour, V., et al., (2010). HPLC Organic Acid Analysis in Different Citrus Juices under Reversed Phase Conditions. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*. 38, 10.15835/nbha3814569.
38. Wu, Q., et al. (2019). Comparative profiling of primary metabolites and volatile compounds in Satsuma mandarin peel. *Postharvest Biology and Technology*. 153, 1-12.
39. Yazici, K., et al. (2023). Comparison of some fruit quality parameters of selected 12 Satsuma mandarin genotypes. *ACS Omega*. 8(22), 19719-19727.
40. Yu, Q., et al. (2007). Study on aroma components in fruit from three Satsuma mandarin varieties. *Agricultural Sciences in China*. 6(12), 1487-1493.
41. Zhang, H., et al. (2017). Comprehensive comparative analysis of volatile compounds in citrus fruits of different species. *Food Chemistry*. 230, 316-326.

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Βασιλακάκης, Θερσιος (2016) Ειδική Δενδροκομία Φυλλοβόλα Οπωροφόρα Δένδρα
2. Πρωτοπαπαδάκης 2016, «Τα εσπεριδοειδή», Εκδόσεις ΨΥΧΑΛΟΣ
3. Courboulès M., (2010). «Η καλλιέργεια των εσπεριδοειδών». Εκδότης Βασδέκης.
4. Εφαρμοσμένη στατιστική, Χρόνης Θ. Μωυσιάδης, Ευγενία Μπόρα - Σέντα
5. (Γεωργία κ' Κτηνοτροφία, 2009, Ηλίας Ντζάνης)

Ιστοσελίδες

1. <http://www.ks-minerals-and-agriculture.com/>
2. isofruit.gr
3. [usda/fas eu28 citrus annual gain report 10.12.2019](https://www.usda.gov/press/2019/12/10/USDA-FAS-EU-28-Citrus-Annual-Gain-Report)
4. [Incofruit-Hellas](http://incofruit-hellas.gr)
5. [Wikimedia commons](https://commons.wikimedia.org/)
6. [Chemspider \(https://www.chemspider.com/\)](https://www.chemspider.com/)
7. [Wikipedia.org](https://en.wikipedia.org/).
8. <https://oreinomeli.wordpress.com>