

Συμβολή εις τήν μελέτην και αξιοποίησιν δευτερευόντων προϊόντων έπεξεργασίας έσπεριδοειδών

*Υπό ΑΝΑΣΤ. ΚΩΝΣΤΑ - ΝΙΚΟΛ. ΒΑΜΒΑΚΑ - ΚΩΝΣΤ. ΣΤΕΦΑΝΙΔΗ *

Αρχικώς περιγράφεται εις γενικάς γραμμάς ή βιομηχανική έπεξεργασία τών έσπεριδοειδών και αι λαμβανόμεναι αποδόσεις εις τὰ κύρια και δευτερεύοντα προϊόντα και δίδονται μερικά στατιστικά στοιχεία επί τής ελληνικής παραγωγής. Έν συνεχεία μελετώνται άφ' ενός μόν οι σπόροι τών έσπεριδοειδών τής περιοχής Χανίων, ιδίως ως προς τήν περιεκτικότητα εις σπορέλαιον και τās ιδιότητες τούτου, άφ' έτέρου δέ αι ιδιότητες τών λαμβανομένων αιθερίων έλαιών. Έκ συγκρίσεως τών ληφθέντων αποτελεσμάτων προς άποτελέσματα άλλων έργασιών άναφερομένων εις έσπεριδοειδή άλλων χωρών καταδεικνύεται ότι και τὰ σπορέλαια και τὰ αιθήρια έλαια έχουν σταθεράς πάρεμφερείς προς τās άναφερομένας εις τήν ξένην βιβλιογραφίαν.

Υποπροϊόντα έπεξεργασίας έσπεριδοειδών

Ός γνωστόν, κατά τὰ τελευταία έτη ήρχισε και εις τήν Ελλάδα εύρεία χρήςις τών χυμών έσπεριδοειδών. Κατά φυσικήν συνέπειαν έκ τής παραγωγής τών χυμών άπομένει σημαντικόν ποσόν ύπολειμμάτων έκθλίψεως, τὰ όποια αποτελούνται από τόν φλοιόν, από τò σαρκώδες τμήμα τού καρπού και τούς σπόρους. Η έφαρμοζόμενη εις άλλας χώρας μέθοδος αξιοποιήσεως αυτών είναι ή ακόλουθος (6, 7, 8):

Τὰ ύπολείμματα κόπτονται εις μικρά τεμάχια και άναμιγνύονται μετά μικρού ποσοστού κόνεως άσβέστου, όποτε προκαλείται πήξις τών πηκτινών και συρρίκνωσις τών ιστών, ήτις έπιφέρει διαρροήν τών έμπεριεχομένων ύγρών. Έπακολουθεί έκθλιψις εις πιεστήρια συνεχούς λειτουργίας, διά τής όποιας ή άρχική ύγρασία τών 75-80% ύποβιβάζεται σημαντικώς, και ξήρανσις μέχρις ύγρασίας 6-8%. Τò λαμβανόμενον άλευρον χρησιμοποιείται προς άναμειξιν εις τυποποιημένας ζωστροφάς. Ο λαμβανόμενος χυμός ύποβάλλεται εις στιγμιαίαν άνύψωσιν τής θερμοκρασίας εις 115° περίπου, όποτε έπέρχεται πήξις διαφόρων ουσιών και διαχωρισμός αιθερίων έλαιών και μετά διήθησιν και συμπύκνωσιν υπό κενόν μέχρι 72-75° Βrix, λαμβάνεται μία μελάσσα χρήςιμος εις τήν ζυμοτεχνίαν. Μέση σύνθεσις: Υγρασία 30%. Ανάγοντα σάκχαρα 23-24%. Ολικά σάκχαρα 45%. Τέφρα 5%. Πρωτεΐναι 4%.

Ο φλοιός τών έσπεριδοειδών, και ιδιαιτέρως τών λεμονίων, είναι πλούσιος εις πηκτίνας, τού ποσοστού ποικίλλοντος αναλόγως τής έποχής και τής ποικιλίας. Η συνηθεστέρα μέθοδος παραλαβής τών πηκτινών συνίσταται εις άμεσον κοπήν τών ύπολειμμάτων εις μικρά τεμάχια, εύθως μετά τήν έκχύμωσιν, θέρμανσιν επί 5' εις 90°, έκπλυσιν δι' ύδατος 60°, έκθλιψιν και ξήρανσιν. Προς παραλαβήν τής περιεχομένης εις τούς ξηρανθέντας φλοιούς 5-10% πηκτινης, ύποβάλλονται ούτοι εις κατεργασίαν έν

θερμῶν διά διάλυματος ύδροχλωρικού ή γαλακτικού όξέος. Τò διάλυμα φυγοκεντρείται, άποχρωματίζεται δι' ένεργου άνθρακος και συμπυκνύεται μέχρι περιεκτικότητος 4-6,5%, φέρεται δέ εις τò έμπόριον είτε ως διάλυμα, τò όποιον ρυθμίζεται εις pH 3,5 περίπου, δι' άμμωνίας ή άνθρακικού νατρίου, είτε, κατόπιν περαιτέρω συμπυκνώσεως και ξηράνσεως, ως λέπια ή κόνις. Αι διάφοροι πηκτιναι χρησιμοποιοϋνται εις τήν ζαχαροπλαστικήν διά τήν παρασκευήν διαφόρων τύπων μαρμελάδας, ζελέ, σακχαροπηκτων, ως και εις τήν βιομηχανίαν τροφίμων και τήν φαρμακευτικήν.

Έτερον ύποπροϊόν τής έπεξεργασίας τών έσπεριδοειδών είναι οι σπόροι, περιεχόμενοι εις ποσοστόν 1-2%, με άρχικην ύγρασίαν 50-60%. Ούτοι μετά ξήρανσιν, διαχωρίζονται από προσκολλημένα τμήματα σαρκός και έν συνεχεία λαμβάνεται έξ αυτών έλαιον κατά τὰ γνωστά δι' έκθλίψεως ή δι' έκθλίψεως. Τὰ ύπολείμματα άναμιγνύονται μετά τής ξηρῆς καρπικής σαρκός, ή όποια διατίθεται διά ζωστροφάς. Είναι επίσης γνωστόν ότι οι φλοιοι τών έσπεριδοειδών περιέχουν διαφόρους βιταμίνας εις ποσοστά τόσα, ώστε να συμφέρη ή βιομηχανική αξιοποιήσις τούτων.

Έκ τής παρακολουθήσεως τής βιομηχανικής παραγωγής χυμών πορτοκαλλίων εις Χανιά διεπιστώσαμεν ότι ή μέση άπόδοσις τών πορτοκαλλίων εις χυμόν είναι περί τὰ 40%, άπομένον συνειπῶς περί τὰ 60% φλοιών και καρπικής σαρκός μετά τών σπόρων, έκ τής περαιτέρω κατεργασίας τών όποίων θα ήτο δυνατόν να ληφθούν τὰ κάτωθι:

Πορτοκάλια	Χυμός 40%	Κτηνοτροφαι	7%
		Μελάσσα έσπεριδοειδών	6
		Αιθήριον έλαιον περίπ.	0,5
		Σπόροι	1-2
	Φλοιοι + Σάρες 60%	Σπορέλαιον	0,2-0,4%

Κατά τήν περίοδον 1955-56 τò συνολικόν ποσόν τών εις όλην τήν Ελλάδα κατεργασθέντων έσπεριδοειδών άνήλθε περίπου εις 6 000 τ. (5 000 τ. πορτοκάλια και 1 000 τ. λεμόνια). Λαμβανόμενον

* Άνεκοινώθη υπό τού κ. Άν. Κώνστα

ὕπ' ὄψιν ὅτι τὸ ὑπόλειμμα τῆς ἐκχυμώσεως περιέχει ἄνω τῶν 50% ὑγρασίας, ὅτι ὑπόκειται εἰς ταχυτάτην σήψιν καὶ ὅτι, λόγῳ τῆς κατανομῆς τῆς παραγωγῆς εἰς πολλὰ σημεῖα ἀπομακρυσμένα ἀλλήλων, εἶναι ἀσύμφορος ἢ μεταφορὰ καὶ συγκέντρωσις, ἐνῶ διὰ τὰ εἶναι βιώσιμος μία βιομηχανία πλήρους ἀξιοποιήσεως τῶν ὑποπροϊόντων αὐτῶν, θὰ πρέπη νὰ ὑπάρχουν διαθέσιμα μεγάλα ποσὰ τούτων, εἶναι ἀμφίβολον ἂν θὰ εἶναι οἰκονομικῶς συμφέρουσα ἡ βιομηχανικὴ ἀξιοποίησις τῶν ἐν λόγω ὑπολειμμάτων ἐπὶ τοῦ παρόντος.

Σπόροι καὶ σπορέλαια τῶν ἐσπεριδοειδῶν

Ἐκ παρατηρήσεων ἡμῶν ἐπὶ σπόρων πορτοκαλίων τοῦ Νομοῦ Χανίων συνηγάγομεν τοὺς ἐπομένους ἀριθμούς:

Τὸ ποσοστὸν τῶν σπόρων κυμαίνεται μεταξύ 0 καὶ 5% καὶ ὡς μέσος ὄρος θὰ ἠδύνατο νὰ ληφθῆ 1,5%.

Ἀριθμὸς νωπῶν σπόρων ἐπὶ 10 γραμμ.	53—105
Ποσοστὸν φλοιοῦ	20—25 %
» ἐνδοσπερμίου	75—80 »
Ἵγρασία νωπῶν σπόρων	50—55 »
» φλοιοῦ	55—60 »
» ἐνδοσπερμίου	45—50 »

Ἐπὶ σπόρων, παραγωγῆς Ἰανουαρίου καὶ Ἀπριλίου 1956, φυσικῶς ξηρανθέντων εἰς τὸ ἐργαστήριον, εὐρέθησαν τὰ ἑξῆς:

Παραγωγή 1—15 Ἰαν. 1956, ὑγρ. 7%, ἔλαιον 44,2%
» 5—20 Ἀπρ. » » 7%, » 43,2%

Τὸ ἔλαιον προσδιωρίσθη δι' ἐκχυλίσεως διὰ πετρελαϊκοῦ αἰθέρος.

Ἐκ τῆς βιβλιογραφίας εὐρομεν ὅτι ἡ εἰς ἔλαιον περιεκτικότης τῶν ξηρῶν σπόρων πορτοκαλίων ἄλλων χωρῶν κυμαίνεται μεταξύ 35—40% (1) 40—45% (2) καὶ 33—37% (3). Κατὰ συνέπειαν ἡ περιεκτικότης τῶν ἐξετασθέντων σπόρων πλησιάζει πρὸς τὰ ἀνωτέρω ποσοστὰ τῶν βιβλιογραφικῶν δεδομένων.

Ἐπὶ τῶν ξηρῶν σπόρων εἶναι εὐχερῆς ἡ ἀποφλοιώσις διὰ μηχανικῶν μέσων. Ὁ φλοιὸς ἀποτελεῖ ὡς διεπιστώσαμεν, τὸ 1/3 περίπου τοῦ σπόρου, ἡ δὲ περιεκτικότης τούτου εἰς ἔλαιον εἶναι ἀσήμαντος, ἐνῶ τὸ προκύπτων ἀποφλοιωμένον ἐνδοσπέρμιον περιέχει περὶ τὰ 55% ἔλαιον, τὸ ὁποῖον εἶναι δυνατὸν νὰ ληφθῆ κατὰ τὸ μεγαλύτερον ποσοστὸν δι' ἐκθλίψεως, εἰς τὰ συνήθη πιεστήρια τῶν ἐλαιοτριβείων.

Ἐπὶ διαφόρων δειγμάτων ἔλαιων ἐκχυλισθέντων ἐκ σπόρων ἐσπεριδοειδῶν τῆς περιοχῆς Χανίων εὐρομεν τὰς κάτωθι σταθεράς:

Εἶδος ἐλαίου	Δείκτης διαθλάσεως εἰς 20°	Ἀριθμὸς σαπωνοποιήσεως	Ἀριθμὸς ἰωδίου	Ὁξύτης εἰς εἰλακὸν ὄξύ	Χρῶμα
Σπόρων πορτοκ:					
1-15 Ἰαν. 1956	1,4693	194	103	0,3 %	ἀνοικτὸν χροσοκίτρινον
15-30 Μαρτ. »	1,4688	194	104	0,4 %	
5-20 Ἀπριλ. »	1,4664	189	97	0,6 %	
Σπόρων κίτρων:					
Ὀκτωβρίου 1955	1,4686	189	98	0,5 %	κίτρινέρυθρ.
Ἰανουαρίου 1956	1,4691	193	102	0,6 %	
Κίτρων ἄλλης	1,4700	194	98	2,2 %	

Ἐκ τῆς βιβλιογραφίας ἀνεύρομεν τὰ κάτωθι ἀντίστοιχα στοιχεῖα:

Εἶδος ἐλαίου	Δείκτης διαθλάσεως	Ἀριθμὸς σαπωνοποιήσεως	Ἀριθμὸς ἰωδίου	Βιβλιογραφία
Σπόρων πορτοκαλλ.	1,4680-1,4700 εἰς 25°	192-197	97-104	(1)
Σπόρων πορτοκαλλ.	1,4638-1,4647 εἰς 40°	194-197	98-104	(4)

Συνεπῶς αἱ σταθεραὶ τῶν ἐλληνικῶν ἐλαίων ἀναποκρίνονται πλήρως πρὸς τὰ ἐκ τῆς βιβλιογραφίας γνωστά.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι εἰς τὰ μεγάλα κέντρα παραγωγῆς ἐσπεριδοειδῶν τῆς Ἀμερικῆς καὶ τῆς Ἰταλίας γίνεται βιομηχανικὴ ἐπεξεργασία τῶν σπόρων καὶ τὸ ἐξ αὐτῶν παραγόμενον ἔλαιον χρησιμοποιεῖται, ἀφοῦ ἐξευγενισθῆ (ραφιναρισθῆ) ὡς βρώσιμον (3). Διὰ τὰ ἀντιμετωπισθῆ παρ' ἡμῶν βιομηχανικὴ ἀξιοποίησις εἶναι ἀπαραίτητον νὰ προηγηθῆ ξήρανσις τούτων, διότι ἡ ὑγρασία αὐτῶν (ἄνω τοῦ 50%) καθιστᾷ τοὺς σπόρους λίαν ἐπιρρεπεῖς εἰς σήψιν, ἐκτὸς ἂν πρόκειται νὰ ὑποβληθῶν εἰς ἀμεσον κατεργασίαν. Πρὸς μελέτην τῆς ταχύτητος φυσικῆς ξηράσεως ἐξεθέσαμεν κατὰ μῆνα Ἀπρίλιον 1956 ἐν ποσὸν σπόρων εἰς καλῶς ἀεριζομένην θέσιν εἰς λεπτὸν στρώμα καὶ περιηκολουθήσαμεν διὰ καθημερινῶν ζυγίσεων τὴν ἐπερχομένην ἀπώλειαν βάρους μὲ τὰ ἑξῆς ἀποτελέσματα:

1η ἡμέρα.	Ἀπώλεια βάρους	16,6 %
2α »	»	24,6 »
3η »	»	28,4 »
4η »	»	32,4 »
5η »	»	35,9 »
6η »	»	39,6 »
7η »	»	43,1 »
8η »	»	45,8 »
9η »	»	48,3 »
10η »	»	49,2 »
12η »	»	50,1 »

Τελική ύγρασία σπόρων 11%. Κατά συνέπεια η ξήρανσις εἰς παχύτερον στρώμα καὶ εἰς μεγάλα ποσὰ θὰ ἀπαιτῆ τοῦλάχιστον 15-20 ἡμέρας κατὰ τὰς ὁποίας θὰ λάβῃ χώραν σήψις καὶ εἰς τὴν ἐφαρμογὴν θὰ ἐμφανισθοῦν σημαντικαὶ δυσχέρειαι, αἵτινες θὰ ἐνταθοῦν ἔτι περισσότερον κατὰ τοὺς χειμερινούς μῆνας. Τὸ μικρὸν ποσὸν τῶν σπόρων καθιστᾷ ἀσύμφορον τὴν ἐγκατάστασιν εἰδικοῦ ξηραντηρίου. Συμπερασματικῶς θὰ εἶναι ἡ διάθεσις τῶν σπόρων εἰς λειτουργοῦντα εἰς τὴν περιοχὴν πυρηνελαιουργεῖα ἢ σπορελαιουργεῖα.

Αἰθέρια ἔλαια ἐσπεριδοειδῶν

Κατὰ τὴν στιγμιαίαν καὶ ἀπότομον κοπὴν τῶν ἐσπεριδοειδῶν ἐπὶ τοῦ ἐκχυμωτικοῦ μηχανήματος ἐκρέει ἐλάχιστος χυμὸς ἐκ τῆς τομῆς, ἐμπλουτισμένος δι' αἰθέρου ἐλαίου ἐκ τοῦ τεμνομένου φλοιοῦ.

Τὸ ἐκχυμωτικὸν μηχανήμα πρέπει νὰ ἔχη εἰδικὴν διάταξιν πρὸς παραλαβὴν τοῦ χυμοῦ αὐτοῦ, ὅστις, ἂν καὶ ἐλάχιστος εἰς ποσότητα, δὲν πρέπει ν' ἀναμιγνύεται μετὰ τοῦ λοιποῦ χυμοῦ διότι μειώνει τὴν ἀξίαν αὐτοῦ λόγω τῆς ἐν αὐτῷ ἐνεχομένης ποσότητος αἰθέρου ἐλαίου. Ὁ χυμὸς αὐτὸς μετὰ τοῦ ὕδατος ἐκπλύσεως τῶν φλοιῶν, φέρεται πρὸς φυγοκέντρησιν, ὅτε λαμβάνεται ἐν ποσοστὸν αἰθέρου ἐλαίου ἀνερχόμενον εἰς 2% περίπου ἐπὶ τῶν πορτοκαλλίων. Ἐπὶ διαφόρων δειγμάτων αἰθέρων ἐλαίων ἐγένοντο προσδιορισμοὶ στροφοκτικῆς ἰκανότητος καὶ δείκτου διαθλάσεως μὲ τὰ ἐπόμενα ἀποτελέσματα:

Εἶδος αἰθέρου ἐλαίου	Τρόπος ἐξαγωγῆς αἰθέρου ἐλαίου	Μὴν παραγωγῆς	Στροφοκτικὴ ἰκανότης α _D ²⁰	Δείκτης διαθλάσεως εἰς 20°
Πορτοκ.	Βιομ. διὰ φυγοκεντρήσεως	Δεκ. 1955	+ 95.7	1,4702
		Ἰαν. 1956	+ 94.7	1,4713
	Δι' ἀποστάξεως μεθ' ὕδατιν	Φεβ. 1956	+ 95.9	1,4685
		Δεκ. 1955	+ 97.6	1,4687
Κίτρων	»	Ἰαν. 1955	+ 80.5	1,4703
		Νοέ. 1955	+ 78.6	1,4763
Λεμονίων	Βιομ. διὰ φυγοκεντρήσεως Δι' ἀποστάξεως μεθ' ὕδατιν	Δεκ. 1955	+ 59.9	1,4690
		Δεκ. 1955	+ 65.0	1,4712

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω φαίνεται ὅτι ἡ στροφοκτικὴ ἰκανότης τῶν ἐλαίων βιομηχανικῆς παραγωγῆς εἶναι κατωτέρα τῶν ληφθέντων δι' ἀποστάξεως, προφανῶς διότι τὰ δι' ἀποστάξεως εἶναι πλουσιώτερα εἰς λιμονένιον, ἢ στροφοκτικὴ ἰκανότης τοῦ ὁποίου εἶναι +125°. Αἱ παρατηρούμεναι μεταβολαὶ συναρτῆσαι τοῦ χρόνου παραγωγῆς, εἶναι ἀσήμαντοι ἐντὸς τῶν ἑξαεσθέντων μηνῶν. Ἐξ ἄλλου αἱ διαφοραὶ τῆς στροφοκτικῆς ἰκανότητος μετὰ αἰθέρων ἐλαίων πορτοκαλλίων, κίτρων καὶ λεμονίων εἶναι σαφεῖς.

Εἰς τὴν σχετικὴν βιβλιογραφίαν (5,9) ἀνέυρομεν τὰ κάτωθι στοιχεῖα:

Εἶδος αἰθέρου ἐλαίου	Στροφοκτικὴ ἰκανότης α _D ²⁰	Δείκτης διαθλάσεως εἰς 20°
Φλοιῶν πορτοκαλλ.	+ 95,48 ἕως +99,35	1,4719—1,4746
» κίτρων	—	—
» λεμονίων	+ 52 ἕως +70	1,4738—1,4749

Συμπέρασμα

Ἐκ τῆς προκειμένης μελέτης καταφαίνεται ὅτι, ἐὰν ἦτο δυνατὴ ἡ συγκέντρωσις μεγάλων ποσῶν ὑπολειμμάτων ἐκ τῆς παραγωγῆς χυμῶν ἐσπεριδοειδῶν ἀποτελουμένων ἐκ τῶν ἐκχυμωθέντων φλοιῶν καὶ σπόρων, θὰ ἦτο δυνατὸν νὰ γίνῃ περαιτέρω ἀξιοποίησις τούτων ἐπωφελῶς πρὸς παραγωγὴν κτηνοτροφῶν, σπορελαίων καὶ διαφόρων ἄλλων βιομηχανικῶν προϊόντων.

Εἰς τὴν ἀνὰ χεῖρας μελέτην ἀναφέρονται τινες σταθεραὶ τῶν σπορελαίων ἐκ σπόρων πορτοκαλλίων καὶ κίτρων καὶ τῶν αἰθέρων ἐλαίων φλοιῶν πορτοκαλλίων, λεμονίων καὶ κίτρων τῆς περιοχῆς Χαλκίδος-Κρήτης, αἱ ὁποῖαι συμπίπτουν μὲ τὰ ἀναφερόμενα τῆς βιβλιογραφίας διὰ τὰ ἴδια ἔλαια ἄλλων χωρῶν.

R É S U M É

Contribution à l'étude et la valorisation des sous-produits de l'industrie des agrumes

PAR ANAST. KONSTAS - NIC. J. VAMVACAS - C. STEFANIDES

Dans cette étude les auteurs passent en revue le traitement industriel des agrumes et les rendements en produits primaires et secondaires et donnent quelques chiffres statistiques de la production grecque.

Les auteurs donnent ensuite les résultats de leurs recherches 1) sur la teneur en huile des graines d'agrumes et les constantes de ces huiles et 2) sur les constantes des huiles essentielles d'agrumes de la région de la Canée (Crète).

Les résultats obtenus sont en concordance avec ceux donnés par la bibliographie pour les huiles des graines et les huiles essentielles d'agrumes d'autres pays.

B I B L I O Γ Ρ Α Φ Ι Α

1. Eckey E. W. : *Vegetable Fats and Oils*. New-York 1954 σ. 548—553.
2. Jamieson G. : *Vegetable Fats and Oils*. New-York 1943 σ. 232—233.
3. Martinenghi G. B. : *Chimica e Tecnologia degli Olii, Grassi e Derivati*. Milano 1948. σ. 244—248.
4. Kirschenbauer H. : *Fats and Oils*. New-York 1944. σ. 134—137.
5. Günther E. : *The Essentials Oils*. New-York 1947/52. Vol. III σ. 6—190.
6. Braverman J. B. S. : *Citrus Products* New-York 1949. σ. 162—164, σ. 348—370.
7. Cruess W. V. : *Commercial Fruit and Vegetable products*. New-York 1948 σ. 651—678.
8. Hendrickson R. and Kesterson J. W. : *Citrus By-products of Florida* 1951 σ. 5—53.
9. Kesterson J. W. and Hendrickson R. : *Essential Oils from Florida Citrus*. Florida 1953 σ. 8—37.