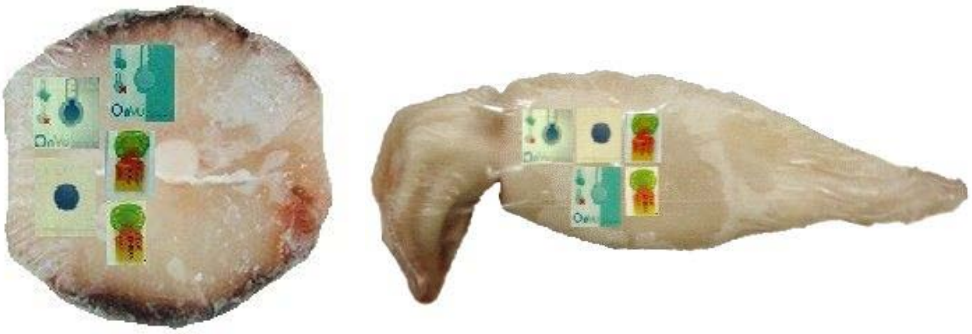
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών (IV)
Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων

Έξυπνη συσκευασία: Μελέτη και εφαρμογή χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών (TTI) στη ψυκτική αλυσίδα κατεψυγμένων θαλασσινών



Διπλωματική εργασία: Τούλη Αφροδίτη

Επιβλέπων καθηγητής : Πέτρος Σ. Ταούκης

ΑΘΗΝΑ 2013

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια ολοκλήρωσης των σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με θέμα τη μελέτη και εφαρμογή χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών (TTI) στη ψυκτική αλυσίδα κατεψυγμένων θαλασσινών.

Η εργασία αυτή έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κατά το ακαδημαϊκό έτος 2012-2013. Επιβλέπων καθηγητής ήταν ο Π. Ταούκης, τον οποίο και ευχαριστώ ιδιαίτερα για την πολύτιμη ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ στην ομάδα του και να δουλέψω υπό την καθοδήγησή του.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφια διδάκτορα Μαριάννα Γιαννόγλου, για τη συνεργασία, την πολύτιμη καθοδήγησή της, τις χρήσιμες συμβουλές της για την πειραματική εργασία, αλλά και την άμεση υποστήριξή της σε κάθε επίπεδο, συμβάλλοντας ιδιαιτέρως στην ομαλή εκπόνηση αυτής της εργασίας. Προσωπικές ευχαριστίες θα ήθελα να αποδώσω στη διδάκτορα Θ.Τσιρώνη και την Ε.Πλατάκου, για την ουσιώδη καθοδήγηση και βοήθεια που μου πρόσεφεραν καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου εργασίας. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, για την άριστη συνεργασία και το φιλικό περιβάλλον που δημιούργησαν σε όλη την περίοδο παραμονής μου στο εργαστήριο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τις καθηγήτριές μου Δρ. Κωνσταντίνα Τζιά και Δρ. Βασιλική Ωραιοπούλου για τις ουσιαστικές γνώσεις που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους τους ανθρώπους που με στήριξαν και με ενθάρρυναν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, και ιδιαίτερα στην οικογένεια μου.

Τούλη Αφροδίτη

Αθήνα, Μάρτιος 2013

Περίληψη

Η ψυκτική αλυσίδα των τροφίμων, όσο και η αλυσίδα κατεψυγμένων προϊόντων χαρακτηρίζεται από μεγάλες απώλειες ποιότητας λόγω σημαντικών αποκλίσεων από τις προδιαγραφές της θερμοκρασίας.

Κατά συνέπεια τα τρόφιμα υψηλής θρεπτικής αξίας όπως τα θαλασσινά, είτε ψυγμένα είτε καταψυγμένα, μπορεί να υπόκεινται σε ποιοτική υποβάθμιση και μερικές φορές η διάρκεια ζωής τους να διαφέρει από την ημερομηνία λήξης τους. Το γεγονός αυτό καθιστά αναγκαία την εντατική παρακολούθηση και καταγραφή της αλυσίδας σε όλα τα στάδια. Σε αυτό το σημείο κρίνεται απαραίτητη η χρήση χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών (TTI) ώστε να διαπιστωθεί η ασφάλεια και η ποιότητα των τροφίμων.

Οι χρονο-θερμοκρασιακοί ολοκληρωτές (**T**ime **T**emperature **I**ntegrators) αποτελούν ένα ολοκληρωμένο σύστημα παρακολούθησης δίνοντας μια συνεχή απόκριση και παρουσιάζοντας σε μια μόνο μέτρηση το συνολικό χρονο-θερμοκρασιακό ιστορικό του τροφίμου. Πρόκειται για ένα έξυπνο σύστημα επισήμανσης των τροφίμων, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως «*δυναμική*» ημερομηνία λήξης.

Η αποτελεσματικότητα και η αξιοπιστία ενός TTI ως δείκτη ποιότητας του τροφίμου εξαρτάται από τα κινητικά χαρακτηριστικά της απόκρισης του. Βασική απαίτηση είναι η εξάρτηση του ρυθμού απόκρισης από τη θερμοκρασία, να προσεγγίζει κατά το δυνατόν την εξάρτηση από τη θερμοκρασία των δράσεων ποιοτικής υποβάθμισης του τροφίμου. Προϋπόθεση, επομένως, της εφαρμογής ενός συστήματος ελέγχου της ψυκτικής αλυσίδας με βάση τους δείκτες TTI είναι ο σωστός σχεδιασμός της απόκρισης τους, με βάση την ενδελεχή γνώση της κινητικής των δεικτών αλλοίωσης του τροφίμου και της εξάρτησης τους από τη θερμοκρασία.

Σκοπό της συγκεκριμένης εργασίας αποτέλεσε η κινητική μελέτη της απόκρισης ενζυμικών και φωτοχημικών TTI και η επιλογή κατάλληλων δεικτών για την παρακολούθηση της ποιότητας κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου κατά τη συντήρηση και διακίνησή τους σε πραγματικές συνθήκες.

Συγκεκριμένα, κατά το πρώτο στάδιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη ενζυμικών και φωτοχημικών TTI, τόσο σε θερμοκρασίες ψύξης (0, 2.5, 5, 10, 15°C) και κατάψυξης (-5, -8, -10, -12 και -15°C), ώστε να υπολογιστούν οι συναρτήσεις απόκρισης των διαφόρων μελετηθέντων δεικτών TTI στις παραπάνω θερμοκρασίες. Σκοπός ήταν η εφαρμογή τους σε συστήματα τροφίμων για τη βελτίωση της διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας και της αλυσίδας κατάψυξης. Η λειτουργία των ενζυμικών δεικτών στηρίζεται σε μια αντίδραση ενζύμου-υποστρώματος, σταθερή με την πάροδο του χρόνου σε μια σταθερή θερμοκρασία. Η αντίδραση αυτή παρατηρείται οπτικά ως αλλαγή χρώματος, από πράσινο χρώμα κατά την ενεργοποίηση του, με σταδιακή αλλαγή σε κίτρινο και τελικά πορτοκαλί χρώμα κατά τη λήξη του TTI. Οι φωτοχημικοί δείκτες που μελετήθηκαν ενεργοποιούνται

ύστερα από έκθεσή τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για συγκεκριμένο χρόνο και αποκτούν έντονο μπλε χρώμα, το οποίο σταδιακά φθίνει με χρονο-θερμοκρασιακά εξαρτώμενο ρυθμό έως ότου γίνει ανοιχτό γκρι. Οι ενζυμικοί δείκτες που μελετήθηκαν ήταν τύπου **M**, ενώ οι φωτοχημικοί δείκτες ήταν τύπου **On-Vu B1**.

Μετά την κινητική μελέτη των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, έγινε ανάπτυξη των συνολικών μαθηματικών μοντέλων απόκρισης των ενζυμικών και φωτοχημικών TTI. Το μαθηματικό μοντέλο των ενζυμικών TTI περιγράφει την εξάρτηση της απόκρισης των TTI από τη θερμοκρασία, το χρόνο και τη συγκέντρωση του ενζύμου του TTI, ενώ το μαθηματικό μοντέλο των φωτοχημικών TTI περιγράφει την εξάρτηση της απόκρισης αυτών από το χρόνο και τη θερμοκρασία αποθήκευσης καθώς και από τον αρχικό χρόνο έκθεσης του TTI στην υπεριώδη ακτινοβολία (t_c), κατά την ενεργοποίησή τους.

Στη συνέχεια, βάσει των αποτελεσμάτων της κινητικής μελέτης υποβάθμισης της ποιότητας των φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και του θραψάλου, πραγματοποιήθηκε μελέτη για την επιλογή του κατάλληλου TTI για την αντιστοίχισή του με το χρόνο ζωής των προαναφερόμενων τροφίμων. Με βάση τα συνολικά μαθηματικά μοντέλα που προέκυψαν για κάθε τύπο TTI και λαμβάνοντας υπόψην τους χρόνους ζωής των κατεψυγμένων προϊόντων, οι καταλληλότεροι δείκτες που προσδιορίστηκαν για τα κατεψυγμενα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία ήταν οι M-13U και B1-0.3s, ενώ για το κατεψυγμένο θράψαλο οι M-10U και B1-0.4s.

Ο στόχος σε αυτό το σημείο της μελέτης ήταν ο έλεγχος της ορθότητας του αλγορίθμου εφαρμογής των TTI και ο εντοπισμός των πιθανών σφαλμάτων, προκειμένου να αποτιμηθεί τελικά η δυνατότητα και η αξιοπιστία χρήσης τους ως εργαλεία πρόβλεψης της εναπομένουσας ζωής του τροφίμου σε οποιοδήποτε σημείο της ψυκτικής αλυσίδας.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα και για τα δύο είδη κατεψυγμένων τροφίμων σε δύο ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (-5°C και -10°C) και σε μια θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενη συνθήκη(-5°C (12h), -8 ^{o}C(12h), -10°C (12h)). Κατά τη διάρκεια των συγκέκριμένων πειραμάτων σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου πραγματοποιήθηκαν:

- Μέτρηση της απόκρισης των τοποθετημένων στα δείγματα TTI σε προκαθορισμένες χρονικές στιγμές
- Προσδιορισμός της ολικής ποσότητας των πτητικών αζωτούχων ενώσεων (TVB-N)
- Προσδιορισμός της οξείδωσης των λιπών (TBA)
- Οργανοληπτικός έλεγχος του δείγματος

Στη συνέχεια, με χρήση των πειραματικών αποτελεσμάτων, έγινε προσπάθεια επαλήθευσης μαθηματικών μοντέλων που χρησιμοποιούν ως κρίσιμη παράμετρο ποιότητας τις ολικές πτητικές αζωτούχες ενώσεις του τροφίμου (TVB-N), είτε την οξείδωση των λιπαρών του τροφίμου (TBA), είτε τη συνολική οργανοληπτική εντύπωση του τροφίμου (sensory test).

Τελικό στόχο της συγκεκριμένης εργασίας αποτέλεσε η μετάφραση της ένδειξης του TTI σε ποιότητα και σε εναπομένουσα ζωή του τροφίμου. Η αρχή της προσέγγισης αυτής είναι η σύγκριση της προβλεπόμενης, με βάση το TTI, εναπομένουσας ζωής του τροφίμου, με την πραγματική εναπομένουσα διάρκεια ζωής σε οποιοδήποτε σημείο της αλυσίδας διακίνησης, όπως αυτή υπολογίζεται από το πραγματικό χρονοθερμοκρασιακό ιστορικό του τροφίμου και τα επαληθευμένα κινητικά μοντέλα της ποιοτικής παραμέτρου αναφοράς (στη συγκεκριμένη μελέτη επιλέχθηκε ο υπολογισμός της εναπομένουσας ζωής του τροφίμου βάσει του κινητικού μοντέλου μεταβολής της συνολικής οργανοληπτικής εντύπωσης με όριο αποδοχής τη βαθμολόγηση με 5).

Η απόκριση των κατάλληλων TTI εξέφρασε το χρονο-θερμοκρασιακό ιστορικό των μελετούμενων προϊόντων και συσχετίστηκε ικανοποιητικά με τη ποιοτική κατάσταση και την εναπομένουσα διάρκεια ζωής του τροφίμου που συνοδεύουν.

Συνεπώς, οι δείκτες TTI μπορούν να αποτελέσουν έναν πρακτικό τρόπο παρακολουθήσης του ιστορικού χρόνου-θερμοκρασίας ενός προϊόντος, οδηγώντας στη βελτίωση της διαχείρισης των προϊόντων στη ψυκτική αλυσίδα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Ποιότητα και ασφάλεια τροφίμων

1.1 Εισαγωγή 1
1.2 Κινητική συνάρτηση ποιότητας τροφίμων 2
1.3 Επίδραση των περιβαλλοντικών παραμέτρων στην υποβάθμιση της ποιότητας των τροφίμων 6
1.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας 7
1.3.1.1 Μοντέλο Arrhenius 7
1.3.1.2 Αποκλίσεις από τη συμπεριφορά Arrhenius 8
1.3.1.3 Δραστική θερμοκρασία (Teff) 10
1.3.1.4 Απλό ή λογαριθμικό μοντέλο διατηρησιμότητας 11
1.3.1.5 Μοντέλο Q10 11
1.3.2 Επίδραση της ενεργότητας του νερού 12
1.3.3 Η επίδραση του pH 13
1.3.4 Η επίδραση των αερίων 14
1.3.5 Η επίδραση της πίεσης 14
1.3.6 Μηχανική καταπόνηση 14
1.3.7 Η επίδραση του φωτός 14
1.4 Συντελεστές ποιότητας τροφίμων 15
1.5 Συστήματα διασφάλισης ποιότητας τροφίμων 16

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Χρονο – θερμοκρασιακοί δείκτες 19

2.1 Εισαγωγή 19
2.2 Ορισμός, αρχή λειτουργίας, κατηγοριοποίηση των TTI 20
2.2.1 Ορισμός TTI 20
2.2.2 Αρχές λειτουργίας των TTI 20
2.3 Κατηγοριοποίηση των TTI 21
2.4 Προδιαγραφές και χαρακτηριστικά ενός ιδανικού TTI 23
2.5 Διαχρονική εξέλιξη των TTI 24
2.6 Σύγχρονα συστήματα TTI 27
2.6.1 Δείκτες διάχυσης 27
2.6.2 Φωτοχημικοί χρονοθερμοκρασιακοί δείκτες 28
2.6.3 Ενζυμικοί δείκτες 30
2.6.4 Πολυμερικοί δείκτες 35
2.6.5 Δείκτες διάχυσης 36
2.6.6 Μικροβιολογικοί χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες 37
2.6.7 Χημικός- Χρωμομετρικός χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης 38
2.6.8 Δείκτες Ανίχνευσης Οξυγόνου 40
2.6.9 Δείκτες Τεχνολογίας Coolvu 41
2.7 Κινητική απόκρισης των TTI 42
2.8 Αντιστοίχιση απόκρισης TTI με την ποιότητα των τροφίμων 43
2.9 Σφάλματα στην εκτίμηση της δραστικής θερμοκρασίας Teff 47
2.10 Μελέτες αντιστοίχισης χρονο – θερμοκρασιακών δεικτών σε συγκεκριμένα τρόφιμα 47
2.11 Εφαρμογές των TTI 49
2.12 Περιορισμοί στη χρήση και εφαρμογή των TTI 54
2.13 Η στάση των καταναλωτών απέναντι στα TTI 56
2.14 Εφαρμογή TTI στην ψυκτική αλυσίδα ιχθύων 58
2.15 Σύστημα FIFO 61
2.16 Ανάπτυξη και εφαρμογή συστήματος SMAS 62

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Παραγωγή, Συντήρηση και Ποιότητα συσκευασμένων Θαλασσινών υπό Κατάψυξη 67

3.1 Εισαγωγή 67
3.2 Χημική σύσταση ιχθύων
3.2.1 Πρωτεΐνες 69
3.2.2 Μη πρωτεϊνικής φύσης αζωτούχες ενώσεις 70
3.2.3 Υδατάνθρακες 70
3.2.4 Λίπη 70
3.2.5 Βιταμίνες 71
3.2.6 Ανόργανα στοιχεία 72
3.2.7 Υγρασία 73
3.3 Επεξεργασία των ιχθύων 74
3.3.1 Απολέπιση 75
3.3.2 Φιλετοποίηση 75
3.3.3 Απομάκρυνση δέρματος 75
3.4 Μικροβιακή αλλοίωση ιχθύων 76
3.5 Τρόποι συντήρησης ιχθύων 77
3.4.1 Κατάψυξη 78
3.4.1.1 Κατάψυξη με χρήση ρεύματος ψυχρού αέρα (σήραγγες κατάψυξης) 78
3.4.1.2 Κατάψυξη με άμεση επαφή με ψυχρές επιφάνειες (πλάκες ή σωληνώσεις) 79
3.4.1.3 Κατάψυξη με εμβάπτιση σε ψυκτικό υγρό 80
3.4.1.4 Φυσικοχημικές μεταβολές και βακτηριολογικές αλλοιώσεις κατά τη διάρκεια της κατάψυξης 82
3.6 Συσκευασία 92
3.7 Συντήρηση σε κατάψυξη 94
3.8 Εκτίμηση της ποιότητας των ιχθύων-Οργανοληπτικός έλεγχος 94
3.8.1 Αξιολόγηση εμφάνισης 95
3.8.2 Αξιολόγηση της οσμής και της γεύσης 97
3.9 Εφαρμογή του HACCP στα αλιεύματα 98
3.10 Προσδιορισμός των CCPs 100
3.11 Γλαυκοκαρχαρίας (Blueshark- *Prionace glauca*) 102
3.12 Θράψαλο Ν.Ζηλανδίας (Arrow squid- *Nototodarus Sloanii*) 106
3.13 Σκοπός εργασίας 109

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Πειραματική Διαδικασία - Υλικά και Μέθοδοι 111

4.1 Εισαγωγή – Σκοπός 111
4.2 Μελέτη ενζυμικών και φωτοχημικών χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών 112
4.2.1 Πειραματική διαδικασία 112
4.3 Συσκευές πειραματικής διαδικασίας 114
4.3.1 Bizerba Desktop charger– GLP80 114
4.3.2 Θάλαμοι αποθήκευσης των TTI 115
4.3.3 Συσκευή μέτρησης χρώματος 115
4.4 Εφαρμογλη των TTI για την πρόβλεψη της εναπομένουσας διάρκειας ζωής κατά τη συντήρηση κατεψυγμένων θαλασσινών 117
4.4.1 Πειραματική διαδικασία 117
4.4.4.1 Μέτρηση της απόκρισης των τοποθετημένων στα δείγματα TTI 118

4.4.4.2 Προσδιορισμός οξείδωσης των λιπών (TBA) 119
4.4.4.3 Προσδιορισμός ολικών πτητικών αζωτούχων ενώσεων (TVBN) 119
4.4.4.4 Οργανοληπτικός έλεγχος 121

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Μελέτη απόκρισης των TTI 123

5.1 Επεξεργασία της απόκρισης των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών 123
5.1.1 Συνάρτηση απόκρισης φωτοχημικών TTI 123
5.1.2 Συνάρτηση απόκρισης F(XC) ενζυμικών TTI 124
5.1.3 Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών kA και Εα των TTI 124
5.2 Κινητική μελέτη απόκρισης των φωτοχημικών TTI 126
5.2.1 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών TTI τύπου B1 0.05s UV 127
5.2.2 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών TTI τύπου B1 0.1s UV 130
5.2.3 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών TTI τύπου B1 0.2s UV 133
5.2.4 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών TTI τύπου B1 0.3s UV 136
5.2.5 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών TTI τύπου B1 0.4s UV 139
5.2.5.1 Επεξεργασία μετρήσεων εναλλασσόμενου χρονό-θερμοκρασιακού προφίλ για το δείκτη B1 0.4s UV 142
5.3 Κινητική μελέτη απόκρισης των ενζυμικών TTI 144
5.3.1 Κινητική μελέτη των ενζυμικών TTI τύπου M-5U 144
5.3.2 Κινητική μελέτη των ενζυμικών TTI τύπου M-10U 147
5.3.3 Κινητική μελέτη των ενζυμικών TTI τύπου M-15U 151
5.3.4 Κινητική μελέτη των ενζυμικών TTI τύπου M-20U 154
5.3.5 Επεξεργασία μετρήσεων εναλλασσλομενου χρονό-θερμοκρασιακού προφίλ για το δείκτη M-10U 159
5.4 Χρόνος απόκρισης των TTI (Response Time) 161
5.5 Προσδιορισμός συνολικών μαθηματικών μοντέλων της απόκρισης των ενζυμικών και φωτοχημικών TTI 163
5.5.1 Προσδιορισμός συνολικού μαθηματικού μοντέλου των M ενζυμικών TTI163
5.5.2 Προσδιορισμός συνολικού μαθηματικού μοντέλου των M ενζυμικών TTI 168
5.6 Επεξεργασία αποτελεσμάτων οργανοληπτικού ελέγχου 174

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Εφαρμογή των TTI για την πρόβλεψη της εναπομένουσας διάρκειας ζωής κατά τη συντήρηση κατεψυγμένων θαλασσινών 189

6.1 Εισαγωγή 189
6.2 Συσχέτιση των ενζυμικών και φωτοχημικών TTI με το χρόνο ζωής κατεψυγμένων τροφίμων 190
6.2.1 Συσχέτιση του χρόνου ζωής φιλέτων γλαυκοκαρχαρία με την απόκριση των ενζυμικών TTI τύπου M 191
6.2.2 Συσχέτιση του χρόνου ζωής θραψάλου με την απόκριση των ενζυμικών TTI τύπου M 193
6.2.3 Συσχέτιση του χρόνου ζωής φιλέτων γλαυκοκαρχαρία με την απόκριση των φωτοχημικών TTI τύπου B1 195
6.2.4 Συσχέτιση του χρόνου ζωής θραψάλου με την απόκριση των φωτοχημικών TTI τύπου B1 198

6.3 Μαθηματικά μοντέλα προσδιορισμού ποιότητας κατεψυγμένων τροφίμων 199
6.4 Επαλήθευση μαθηματικών μοντέλων προσδιορισμού της ποιότητας κατεψυγμένων θαλασσινών 201
6.4.1 Προσδιορισμός της οξείδωσης των λιπών (TBA) σε δείγματα θραψάλου και φιλέτων γλαυκοκαρχαρία 203
6.4.2 Προσδιορισμός των συνολικών πτητικών αζωτούχων βάσεων(TVB-N) σε δείγματα θραψάλου και φιλέτων γλαυκοκαρχαρία 208
6.4.3 Αποτελέσματα οργανοληπτικού ελέγχουσε δείγματα θραψάλου και φιλέτων γλαυκοκαρχαρία 214
6.4.3.1 Επεξεργασία οργανοληπτικού ελέγχου σε δείγματα θραψάλου 215
6.4.3.2 Επεξεργασία οργανοληπτικού ελέγχου σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία 219
6.4.4 Προσδιορισμός αποτελεσμάτων οργανοληπτικού ελέγχου σε δείγματα θραψάλου και φιλέτων γλαυκοκαρχαρία 223
6.5 Επαλήθευση εφαρμοσιμότητας δεικτών TTI στην παρακολούθηση ποιότητας θαλασσινών 228
6.6 Εφαρμογή των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών για την πρόβλεψη της εναπομένουσας διάρκειας ζωής κατά τη διακίνηση των κατεψυγμένων θαλασσινών 237

ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ 239

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ 269

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 271

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι 282

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ποιότητα και Ασφάλεια Τροφίμων

1.1 Εισαγωγή

Τα τρόφιμα είναι πολύπλοκα συστήματα - μίγματα χημικών συστατικών τα οποία είναι απαραίτητα στον ανθρώπινο οργανισμό. Εκτός από τα δομικά συστατικά του σώματος και τα απαραίτητα προϊόντα για το μεταβολισμό που παρέχουν, εξυπηρετούν τον άνθρωπο είτε βοηθώντας στην ανάπτυξη του οργανισμού και τη διατήρηση της κατάστασης υγείας του, είτε προμηθεύοντας την απαιτούμενη ενέργεια για τις λειτουργίες του ανθρώπινου σώματος.

Επειδή τα τρόφιμα περιέχουν θρεπτικά συστατικά πρέπει να διαφυλάσσεται η θρεπτικότητα και να επιδιώκεται η βελτίωση της θρεπτικής αξίας αυτών, λαμβάνοντας πρόνοια για τις μικρότερες δυνατές αλλοιώσεις και για τη μείωση στο ελάχιστο των παραγόντων μόλυνσης. Οι επεξεργασίες παραγωγής και συντήρησης των τροφίμων πρέπει να είναι κατάλληλες, ώστε να παρέχουν προϊόντα ασφαλή με υψηλό βαθμό αποδοχής από τον καταναλωτή. Η καταλληλότητα ενός τροφίμου είναι υποκειμενική και στηρίζεται στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά αυτού (εμφάνιση, οσμή, γεύση, χρώμα, υφή).

Η **ποιότητα** του τροφίμου ορίζεται ως ο βαθμός προσαρμογής στις απαιτήσεις του καταναλωτή, οι οποίες έχουν σχέση με τη θρεπτικότητα και τις οργανοληπτικές ιδιότητές του. Εξαρτάται από την ποιότητα των πρώτων υλών και από την τεχνολογία παραγωγής, εκφράζεται δε με τα χαρακτηριστικά του γνωρίσματα όπως είναι το άρωμα, η γεύση, η σύσταση κ.ά. Έτσι η ποιότητα ενός τροφίμου αποτελεί την οριακή «συνισταμένη των επί μέρους ποιοτήτων» των υλικών και των μεθόδων τεχνολογίας που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του συγκεκριμένου προϊόντος.

1.2 Κινητική συνάρτηση ποιότητας τροφίμων

Τα τρόφιμα είναι φθαρτά προϊόντα τα οποία κατά τη διατήρησή τους κάτω από ορισμένες συνθήκες υφίστανται ποιοτική υποβάθμιση και αλλοίωση. Εφαρμόζοντας τις βασικές αρχές της χημικής κινητικής, ο ρυθμός υποβάθμισης της ποιότητας ενός τροφίμου μπορεί γενικά να εκφραστεί ως μία συνάρτηση ενδογενών και εξωγενών παραγόντων.

Ρυθμός υποβάθμισης ποιότητας: $$\frac{dQ}{dt} = F\left(C_i, E_j\right) \quad (1.1)$$

όπου:

C_i οι παράμετροι σύστασης (αντιδρώντα συστατικά, ανόργανοι καταλύτες, ένζυμα, παρεμποδιστές, pH, ενεργότητα νερού, μικροβιακή χλωρίδα)

E_j οι παράμετροι περιβάλλοντος (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ολική πίεση, μερική πίεση περιβαλλόντων αερίων π.χ. CO_2, N_2, O_2, φως, μηχανικές καταπονήσεις)

Ο ρυθμός μεταβολής της ποιότητας είναι, όπως φαίνεται και απο την εξίσωση (1.1), ένα πολύπλοκο φυσικοχημικό σύστημα το οποίο περιλαμβάνει πολυάριθμες φυσικές και χημικές μεταβλητές και σταθερές, οι οποίες στις περισσότερες περιπτώσεις είναι αδύνατον ή μη πρακτικό να καθοριστούν ποσοτικά. Η καθιερωμένη μεθοδολογία περιλαμβάνει αρχικά την αναγνώριση των χημικών και βιολογικών δράσεων που επηρεάζουν την ποιότητα και την ασφάλεια του τροφίμου. Στη συνέχεια, μετά από προσεκτική μελέτη των συστατικών του τροφίμου και της χρησιμοποιούμενης διεργασίας, προσδιορίζονται οι αντιδράσεις που έχουν τη σημαντικότερη επίδραση στο ρυθμό της κινητικής αλλοίωσης (Labuza, 1985). Εξαιρώντας την επίδραση των περιβαλλοντικών παραγόντων E_j, θεωρώντας ότι παραμένουν σταθεροί ή ότι η επίδρασή τους είναι αμελητέα, μπορεί να αναπτυχθεί ένα απλοποιημένο σχεδιάγραμμα αντιδράσεων που να εκφράζει την επίδραση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων συστατικών. Ο αντικειμενικός στόχος είναι η διαμόρφωση ενός μοντέλου που θα περιγράφει τη μεταβολή των συγκεντρώσεων των συστατικών εκείνων που σχετίζονται με την ποιότητα του τροφίμου, ως συναρτήσεις του χρόνου.

Για μη αντιστρεπτές αντιδράσεις ισχύει γενικά το σχήμα:

$$\mu_1 A_1 + \mu_2 A_2 + \mu_3 A_3 + \ldots + \mu_m A_m \xrightarrow{k_f} P \quad (1.2)$$

όπου:

A_j τα αντιδρώντα.

μ_j οι αντίστοιχοι στοιχειομετρικοί συντελεστές (j = 1, 2, ..., m).

P τα προϊόντα και

k_f η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης.

Ο ρυθμός r της παραπάνω αντίδρασης δίνεται από την παρακάτω σχέση (Hills and Grieger-Block, 1980) :

$$r = -\frac{1}{\mu_j}\frac{d\lfloor A_j \rfloor}{dt} = k_f [A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \ldots [A_m]^{n_m} \qquad (1.3)$$

όπου:

n_j η τάξη της αντίδρασης ως προς κάθε αντιδρών A_j

Συχνά, η αποικοδόμηση σημαντικών συστατικών ενός τροφίμου προς ανεπιθύμητα προϊόντα είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη αντίδραση πολλαπλών σταδίων και έτσι είναι πολύ δύσκολο να αναγνωριστούν τόσο η αντίδραση τερματισμού, όσο και τα ενδιάμεσα προϊόντα. Πολλές αντιδράσεις που συμβαίνουν στα τρόφιμα είναι στην πραγματικότητα αμφίδρομες και έχουν τη μορφή:

$$\alpha\, A + \beta\, B \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \gamma\, C + \delta\, D \qquad (1.4)$$

Ο ρυθμός αντίδρασης σε αυτή την περίπτωση δίνεται από τη σχέση:

$$r = \frac{-d[A]}{\alpha dt} = \frac{-d[B]}{\beta dt} = \frac{+d[C]}{\gamma dt} = \frac{+d[D]}{\delta dt} = k_f [A]^{\alpha} [B]^{\beta} - k_b [C]^{\gamma} [D]^{\delta} \qquad (1.5)$$

Στις περισσότερες δράσεις που συμβαίνουν στα τρόφιμα, η k_b είναι αμελητέα συγκρινόμενη με την k_f ή για το χρονικό διάστημα που υπάρχει πρακτικό ενδιαφέρον οι σταθερές απέχουν από την ισορροπία, δηλαδή οι συγκεντρώσεις των C, D είναι πολύ μικρές, οπότε η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί ως μονόδρομη. Συνήθως, ένα περιοριστικό αντιδρών επηρεάζει περισσότερο την ποιότητα του τροφίμου, ενώ τα άλλα συστατικά βρίσκονται σε μεγάλη περίσσεια ώστε η μεταβολή της συγκέντρωσής τους με το χρόνο να θεωρείται αμελητέα (Labuza, 1984).

Έτσι ο ρυθμός της απώλειας ποιότητας (εξίσωση 1.3) μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση συγκεκριμένων αντιδρώντων, π.χ. του A:

$$r = \frac{-d[A]}{dt} = k'_f [A]^{\alpha} \qquad (1.6)$$

όπου:

α η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης ως προς το συστατικό A

k'_f η φαινόμενη σταθερά ρυθμού

Με βάση την παραπάνω ανάλυση και αναγνωρίζοντας την πολυπλοκότητα των συστημάτων τροφίμων, μπορεί να θεωρηθεί ότι η αποικοδόμηση και η απώλεια διατηρησιμότητας ενός τροφίμου αντιπροσωπεύεται στην πράξη, από την απώλεια επιθυμητών παραγόντων ποιότητας Α (π.χ. θρεπτικά συστατικά, χαρακτηριστικό άρωμα) ή από το σχηματισμό ανεπιθύμητων παραγόντων Β (π.χ. ανεπιθύμητων αρωμάτων, ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου, αλλαγή χρώματος).

Οι *ρυθμοί απώλειας του Α και σχηματισμού του Β* περιγράφονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$r_A = \frac{d[A]}{dt} = k[A]^m \qquad (1.7)$$

$$r_B = \frac{d[B]}{dt} = k'[B]^{m'} \qquad (1.8)$$

Οι δείκτες ποιότητας Α και Β είναι συνήθως χημικές, φυσικές, μικροβιολογικές ή οργανοληπτικές παράμετροι χαρακτηριστικές για το εκάστοτε σύστημα τροφίμου.

Τα k και k΄ (φαινόμενες σταθερές ρυθμού αντίδρασης) και τα m και m΄(φαινόμενες τάξεις των αντιδράσεων) προσδιορίζονται πειραματικά με τους δύο παρακάτω τρόπους:

α) Διαφορικές μέθοδοι

β) Μέθοδοι με ολοκλήρωση (Hills and Grieger-Block, 1980).

- **<u>Διαφορικές μέθοδοι</u>**

Στην κινητική μελέτη των συστημάτων των τροφίμων δεν είναι δυνατόν να υπολογιστεί πειραματικά ο ρυθμός της αντίδρασης γι' αυτό μετρώνται οι συγκεντρώσεις των Α, Β (άμεσα ή έμμεσα) ως συνάρτηση του χρόνου. Με γραφική ή με κάποια στατιστική μέθοδο προσαρμογής των καμπύλων που προκύπτουν από τα παραπάνω δεδομένα (π.χ. γραμμική ή πολυωνυμική προσαρμογή) είναι δυνατόν να υπολογιστούν γραφικά ή αναλυτικά οι ρυθμοί των αντιδράσεων.

Με λογαρίθμηση των εξισώσεων (1.7) και (1.8) προκύπτουν οι παρακάτω γραμμικές σχέσεις:

$$\log r_A = \log k + m \log [A] \qquad (1.9)$$

$$\log r_B = \log k' + m' \log [B] \qquad (1.10)$$

Με γραμμική προσαρμογή των δεδομένων, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων για τις παραπάνω εξισώσεις, είναι δυνατόν να υπολογιστούν οι σταθερές k, k', m, m'.

- **<u>Μέθοδοι ολοκλήρωσης</u>**

Στις μεθόδους ολοκλήρωσης, διαχωρίζονται οι μεταβλητές των εξισώσεων (1.7) και (1.8) και ακολουθεί ολοκλήρωση. Για παράδειγμα, η εξίσωση (1.7) γίνεται:

$$-\int_{A_0}^{A} \frac{d[A]}{[A]^m} = kt \qquad (1.11)$$

Η παραπάνω σχέση είναι της μορφής:

$$Q(A) = kt \qquad (1.12)$$

,όπου το *Q(A)* ορίζεται ως η ***συνάρτηση ποιότητας*** του τροφίμου.

Ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης προκύπτουν διαφορετικές συναρτήσεις ποιότητας για κάθε τρόφιμο. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συναρτήσεις ποιότητας και ο χρόνος ημιζωής, δηλαδή ο χρόνος στον οποίο η τιμή της συγκέντρωσης του δείκτη A έχει μειωθεί στο μισό της αρχικής τιμής της, για φαινόμενη τάξη αντίδρασης μηδενική, πρώτη, δεύτερη, m-οστή.

Πίνακας 1.1 *Συναρτήσεις ποιότητας και χρόνοι ημιζωής για διαφορετικές φαινόμενες τάξεις αντιδράσεων.*

Φαινόμενη τάξη αντίδρασης	Συνάρτηση Ποιότητας $Q(A)_t$	Χρόνος Ημιζωής $t_{1/2}$
0	$A_0 - A_t$	$\frac{A_0}{2k_0}$
1	$\ln\frac{A_0}{A_t}$	$\ln\frac{2}{k_1}$
2	$\frac{1}{A_0} - \frac{1}{A_t}$	$\frac{1}{k_2 A_0}$
m (m $\neq$ 1)	$\frac{1}{m-1}\left(A_t^{1-m} - A_0^{1-m}\right)$	$\frac{2^{m-1}-1}{k_m(m-1)} A_0^{1-m}$

Στη μέθοδο με ολοκλήρωση γίνεται ποσοτικός προσδιορισμός της τιμής του δείκτη Α, η οποία υπολογίζεται με κατάλληλες φυσικοχημικές μεθόδους, σε τακτά χρονικά σημεία. Επίσης επιλέγεται από τον παραπάνω πίνακα η εξίσωση που δίνει την καλύτερη στατιστική προσαρμογή στα πειραματικά σημεία (μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων).

Οι περισσότερες αντιδράσεις αλλοίωσης που έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί για την ποσοτική περιγραφή της διατηρησιμότητας των τροφίμων χαρακτηρίζονται ως μηδενικής ή πρώτης τάξης και παρουσιάζονται στον πίνακα 1.2.

Πίνακας 1.2 *Σημαντικές αντιδράσεις αλλοίωσης που ακολουθούν κινητική μηδενικής ή πρώτης φαινόμενης τάξης.*

ΜΗΔΕΝΙΚΗΣ ΤΑΞΗΣ	• Αλλοίωση κατεψυγμένων τροφίμων • Μη ενζυμικό μαύρισμα (αντιδράσεις Maillard)
ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ	• Απώλεια βιταμινών • Μικροβιακή μείωση ή ανάπτυξη • Οξειδωτική απώλεια χρώματος • Απώλεια υφής κατά τη θερμική κατεργασία

Πρέπει ακόμη να σημειωθεί το γεγονός ότι συνήθως η κινητική μελέτη δεν αναφέρεται συχνά στον πολύπλοκο πραγματικό μηχανισμό των αντιδράσεων, οπότε κάποια μεταβολή στη σύσταση του συστήματος μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό αντίδρασης του δείκτη ποιότητας χωρίς αυτό να μπορεί να προβλεφθεί. Για το λόγο αυτό η αναγωγή των αποτελεσμάτων σε σύστημα διαφορετικής σύστασης πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή.

Για το λόγο αυτό είναι σκόπιμο, σε ορισμένα συστήματα τροφίμων να μελετάται σε βάθος ο αληθινός μηχανισμός ορισμένων καθοριστικών για την ποιότητα του τροφίμου αντιδράσεων ώστε να μπορούν να μελετηθούν αλλαγές στη σύστασή του. Τέτοια διερεύνηση γίνεται συνήθως σε μοντέλα συστημάτων, για αντιδράσεις ιδιαίτερης διατροφικής και τοξολογικής σημασίας παρά σε πραγματικά τρόφιμα.

1.3 Επίδραση των περιβαλλοντικών παραμέτρων στην υποβάθμιση της ποιότητας των τροφίμων

Ένα κινητικό μοντέλο που περιγράφει την απώλεια της ποιότητας είναι χαρακτηριστικό για κάθε τρόφιμο, αλλά επηρεάζεται άμεσα και από περιβαλλοντικούς παράγοντες οι οποίοι θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά το σχεδιασμό του.

Κατά την προηγούμενη ανάλυση θεωρήθηκε ότι οι περιβαλλοντικοί παράγοντες E_j παραμένουν σταθεροί. Στην πραγματικότητα, όμως, μεταβάλλονται συνεχώς και επηρεάζουν τους ρυθμούς των αντιδράσεων που συμβαίνουν μέσα σε ένα σύστημα.

Οι σημαντικότεροι περιβαλλοντικοί παράγοντες που επιδρούν στην ποιότητα του τροφίμου είναι οι εξής:

- η θερμοκρασία
- η ενεργότητα του νερού
- η ολική και οι μερικές πιέσεις των διαφορετικών αερίων
- το pH
- η σχετική υγρασία
- οι ακτινοβολίες
- οι μηχανικές πιέσεις

Ο σημαντικότερος περιβαλλοντικός παράγοντας από όλους είναι η θερμοκρασία (T), η οποία παρουσιάζει και ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την παρούσα εργασία.

1.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά τους ρυθμούς των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σ' ένα σύστημα τροφίμου. Από τις παραμέτρους είναι εκείνη η οποία ελέγχεται λιγότερο από τη συσκευασία και καθορίζεται αποκλειστικά από τις συνθήκες αποθήκευσης. Αρκετά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για την επίδραση της θερμοκρασίας. Τα σημαντικότερα από αυτά παρουσιάζονται παρακάτω.

1.3.1.1 Μοντέλο Arrhenius

Πρόκειται για το πιο διαδεδομένο και ευρέως χρησιμοποιούμενο μοντέλο, το οποίο περιγράφεται από τη **σχέση Arrhenius**:

$$k = k_A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \tag{1.13}$$

όπου:

k η σταθερά του ρυθμού της αντιδράσεως

k_A ο συντελεστής Arrhenius ή σταθερά Arrhenius

E_A η ενέργεια ενεργοποίησης σε cal/mol ή J/mol

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (1,9872 cal/mol/K ή 8,314 J/mol/K)

T η απόλυτη θερμοκρασία σε K

Λογαριθμίζοντας τη σχέση (1.13) προκύπτει η παρακάτω λογαριθμική σχέση:

$$\ln k = \ln k_A - \frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{1.14}$$

Από την παραπάνω μορφή της εξίσωσης του Arrhenius, γνωρίζοντας τις τιμές των k σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες T, οι παράμετροι E_A και k_A μπορούν να υπολογιστούν από τις ακόλουθες εξισώσεις :

$$E_A = \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)\frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \tag{1.15}$$

$$k_A = k_1^{\left(\frac{T_1}{T_1 - T_2}\right)} k_2^{\left(\frac{T_{21}}{T_1 - T_2}\right)} \tag{1.16}$$

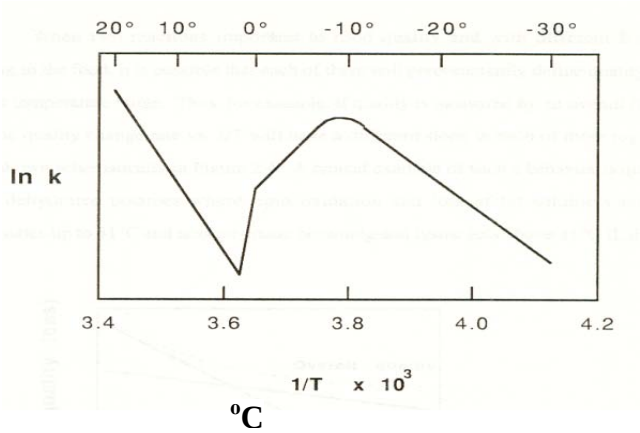
Στην πράξη, από τη στιγμή που υπάρχει πειραματικό σφάλμα στον προσδιορισμό των τιμών του k, ο υπολογισμός του E_A από δύο μόνο σημεία θα είναι σίγουρα εσφαλμένος. Συνήθως, ο ρυθμός της αντίδρασης προσδιορίζεται, όταν είναι γνωστές σε τρεις ή περισσότερες θερμοκρασίες οι τιμές των k, από το ημιλογαριθμικό διάγραμμα του lnk με το 1/T όπου προκύπτει ευθεία με κλίση $-E_A/R$ (Σχήμα 1.1) ή με γραμμική προσαρμογή των δεδομένων στην εξίσωση (1.14).

Με την εφαρμογή αριθμητικών μεθόδων προσαρμογής (στατιστική ανάλυση) προσδιορίζονται οι παράμετροι της σχέσης Arrhenius με ακρίβεια 95%. Όταν υπάρχουν τρεις μόνο τιμές του k, το διάστημα εμπιστοσύνης είναι συνήθως πολύ μεγάλο. Προκειμένου να ληφθούν αξιόπιστες εκτιμήσεις των E_A και k_A, απαιτούνται δεδομένα σε περισσότερες θερμοκρασίες. Μία εκτίμηση του βέλτιστου αριθμού πειραμάτων που δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα ήταν 5 ή 6 θερμοκρασίες (Lenz and Lund, 1980). Όταν τα πειραματικά σημεία περιορίζονται σε τρεις μόνο θερμοκρασίες, τότε μόνο με γραμμική προσαρμογή ή με τη μέθοδο σημείου προς σημείο (point by point), μπορεί να υπολογιστούν οι παράμετροι της σχέσης Arrhenius με μικρότερα διαστήματα εμπιστοσύνης (Labuza and Kamman, 1983).

1.3.1.2 Αποκλίσεις από τη συμπεριφορά Arrhenius

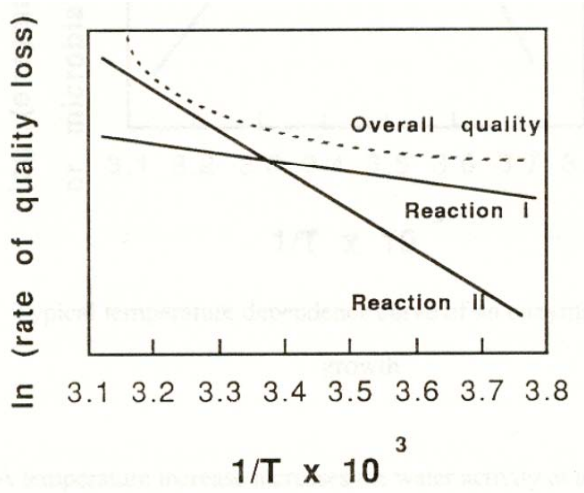
Παρόλο που η σχέση του Arrhenius ισχύει για τις περισσότερες των περιπτώσεων, πολλές φορές υπάρχουν παράγοντες που έχουν σχέση με το τρόφιμο ή με τις αντιδράσεις αλλοίωσής του, οι οποίοι μπορεί να επιφέρουν σημαντικές αποκλίσεις από τη συμπεριφορά κατά Arrhenius (Labuza and Riboh, 1982). Οι αποκλίσεις αυτές προέρχονται από την επίδραση της θερμοκρασίας στις συνθήκες των αντιδράσεων που θεωρούνταν σταθερές καθώς και από μεταβολές στη φυσική κατάσταση του τροφίμου όπως π.χ. στα κατεψυγμένα τρόφιμα στην περιοχή απόψυξης-κατάψυξης και στην κρυσταλλική δομή των

υδατανθράκων και ρευστοποίηση λιπαρών.Οι αποκλίσεις Arrhenius απεικονίζονται στο σχήμα 1.1.



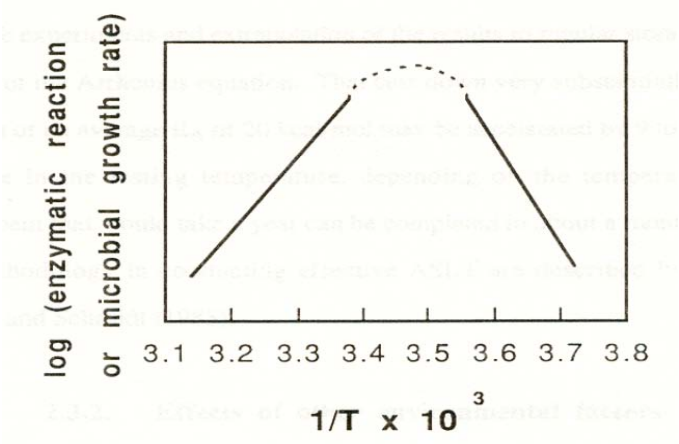
Σχήμα 1.1 *Αποκλίσεις από τη συμπεριφορά κατά Arrhenius για κατεψυγμένα τρόφιμα*

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η ποιότητα του τροφίμου επηρεάζεται από περισσότερες από μία αντιδράσεις. Όταν αυτές οι αντιδράσεις (π.χ. μη ενζυμικό μαύρισμα, αυτο-οξείδωση λιπαρών) έχουν διαφορετική θερμοκρασιακή συμπεριφορά (διαφορετική E_A), επηρεάζουν την ολική ποιότητα ανάλογα με το θερμοκρασιακό εύρος σε άλλο βαθμό, με αποτέλεσμα η συνάρτηση της τελευταίας με τη θερμοκρασία να αποκλίνει από τη σχέση Arrhenius. Για παράδειγμα, αν η ποιότητα του τροφίμου εξαρτάται από δύο κυρίως αντιδράσεις τότε η γραφική απεικόνιση της μεταβολής της με το 1/T θα έχει διαφορετική κλίση σε κάθε μία από τις διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.2. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιας συμπεριφοράς είναι η απώλεια ποιότητας των αφυδατωμένων νιφάδων πουρέ πατάτας, όπου η οξείδωση των λιπαρών και η απώλεια των λιποδιαλυτών βιταμινών κυριαρχούν ως τη θερμοκρασία των 31°C, ενώ πάνω από αυτή κυριαρχεί το μη ενζυμικό μαύρισμα και η απώλεια λυσίνης (Labuza, 1982).



Σχήμα 1.2 *Τυπική θερμοκρασιακή εξάρτηση του ρυθμού απώλειας της ποιότητας τροφίμου όταν αυτή επηρεάζεται από δύο αντιδράσεις με διαφορετική E_A.*

Στις ενζυμικές και μικροβιολογικές αντιδράσεις, ο ρυθμός των αντιδράσεων παρουσιάζει θερμοκρασιακό μέγιστο κάτω και άνω του οποίου ακολουθείται συμπεριφορά Arrhenius (Σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.3 *Τυπική καμπύλη της θερμοκρασιακής εξάρτησης του ρυθμού σε ενζυμικές και μικροβιολογικές αντιδράσεις.*

1.3.1.3 Δραστική θερμοκρασία (T_{eff})

Η μεταβολή της συνάρτησης ποιότητας κατά τη διάρκεια έκθεσης σε γνωστή μεταβαλλόμενη θερμοκρασία, T(t), μπορεί να υπολογιστεί με αντικατάσταση της σταθεράς ρυθμού από την έκφραση της θερμοκρασιακής της εξάρτησης και ολοκλήρωση της εξίσωσης. Έτσι, σε χρόνο t θα έχουμε:

$$f(A)_t = \int_0^t k dt = k_A \int_0^t \exp\left(-E_A \big/ RT(t) \right) dt \qquad (1.17)$$

Ένας άλλος τρόπος έκφρασης της τιμής του $\mathbf{f(A)_t}$ είναι συναρτήσει της δραστικής θερμοκρασίας. Ως δραστική θερμοκρασία $\mathbf{T_{eff}}$ ορίζεται η σταθερή θερμοκρασία έκθεσης στην οποία, για το ίδιο χρονικό διάστημα, η μεταβολή της ποιότητας είναι η ίδια με τη μεταβολή της ποιότητας στις συνθήκες της μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας T(t). Οπότε η σχέση (1.17) γίνεται:

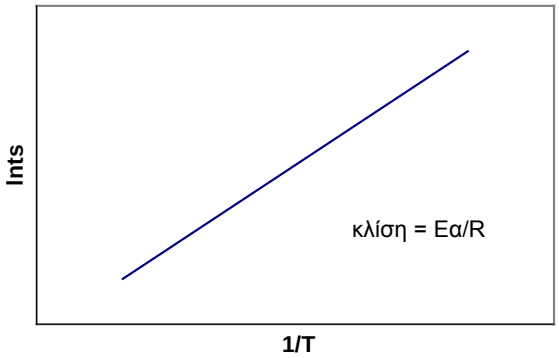
$$f(A)_t = k_A \exp(-E_A/RT_{eff})\, t \rightarrow T_{eff} = -E_A / R\ln[\, f(A)_t / k_A t\,] \qquad (1.18)$$

Η δραστική θερμοκρασία είναι μία πολύ σημαντική έννοια η οποία πρακτικά αντικαθιστά μία κατανομή θερμοκρασίας T(t) με μία μόνο τιμή. Η χρησιμότητά της γίνεται περισσότερο αντιληπτή στις επόμενες ενότητες. Πρέπει να τονιστεί ότι η T_{eff} δεν είναι ίση με τη μέση θερμοκρασία T_m, όπου :

$$T_m = \frac{1}{t}\int_0^t T(t)dt \qquad (1.19)$$

1.3.1.4 Απλό ή λογαριθμικό μοντέλο διατηρησιμότητας

Για έναν δεδομένο βαθμό αλλοίωσης, ο οποίος μεταφράζεται σε τιμή της συνάρτησης ποιότητας, η σταθερά ρυθμού είναι αντιστρόφως ανάλογη του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη συγκεκριμένου βαθμού ποιοτικής υποβάθμισης. Το ίδιο ισχύει και για το t_s, τον χρόνο στον οποίο η ποιότητα φτάνει σε μη αποδεκτά επίπεδα ή αλλιώς τη διάρκεια ζωής του τροφίμου. Έτσι, η γραφική απεικόνιση του λογάριθμου της διάρκειας ζωής ($\ln t_s$) ως προς 1/T θα δώσει μία ευθεία γραμμή με κλίση ίση με E_A/R, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4.



Σχήμα 1.4 *Γραφική απεικόνιση του λογαρίθμου της διάρκειας ζωής ως προς το αντίστροφο της απόλυτης θερμοκρασίας*

1.3.1.5 Μοντέλο Q_{10}

Ένας άλλος τρόπος έκφρασης της επίδρασης της θερμοκρασίας στη διατηρησιμότητα, πολύ συνήθης στην παλαιότερη βιβλιογραφία και βιομηχανία τροφίμων, είναι ο όρος Q_{10}. Ο παράγοντας Q_{10} ορίζεται ως ο λόγος των σταθερών του ρυθμού αντίδρασης σε δύο θερμοκρασίες που διαφέρουν κατά 10 βαθμούς K ή ^{o}C. Το Q_{10} εναλλακτικά ορίζεται και ως η μεταβολή στη διάρκεια ζωής θ_s ενός προϊόντος (ο χρόνος στον οποίο οι δείκτες ποιότητας A και B φτάνουν σε μη αποδεκτά όρια), όταν το τρόφιμο αποθηκεύεται σε θερμοκρασία κατά 10 βαθμούς υψηλότερη. Η εξίσωση είναι:

$$Q_{10} = \frac{k(T+10)}{k(T)} = \frac{\theta_S(T)}{\theta_S(T+10)} \qquad (1.20)$$

Το Q_{10} εισάγει την παρακάτω εξίσωση εξάρτησης της θερμοκρασίας:

$$k(T) = k_o e^{bT} \quad (1.21α)$$

ή $$\ln k = \ln k_o + bT \quad (1.21β)$$

από την οποία συμπεραίνεται ότι αν απεικονιστεί γραφικά το lnk με τη θερμοκρασία T (σε αντίθεση με το 1/T στην εξίσωση του Arrhenius) προκύπτει ευθεία. Το ίδιο ισχύει και για το lnθs με τη θερμοκρασία T. Αυτές οι γραφικές παραστάσεις ονομάζονται διαγράμματα διάρκειας ζωής (shelf – life plot), όπου το b είναι η κλίση της ευθείας και $\ln k_0$ η αποτέμνουσα. Οι παραπάνω απεικονίσεις αντιπροσωπεύουν την πραγματικότητα μόνο για στενές θερμοκρασιακές περιοχές 10 έως 20°C (Labuza, 1982). Το Q_{10} και το b συσχετίζονται με την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης που καθορίζει την ποιοτική υποβάθμιση του τροφίμου από την παρακάτω σχέση:

$$\ln Q_{10} = 10b = \frac{E_A}{R}\frac{10}{T(T+10)} \quad (1.22)$$

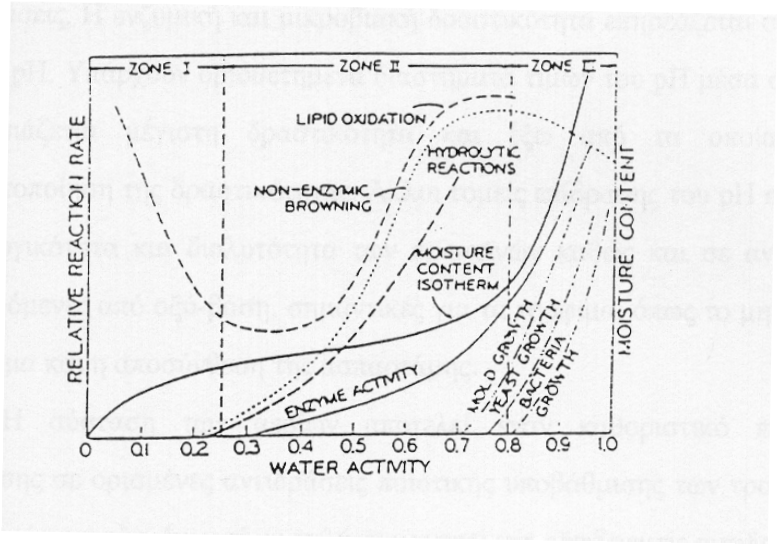
Η εξάρτηση του Q_{10} από τη θερμοκρασία γίνεται πιο έντονη όσο πιο μεγάλη είναι η ευαισθησία της αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία.

1.3.2 Επίδραση της ενεργότητας του νερού

Εκτός από τη θερμοκρασία, η περιεχόμενη υγρασία και η ενεργότητα νερού ($α_w$) είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό των αντιδράσεων που καθορίζουν την ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων. Η ενεργότητα του νερού περιγράφει το πόσο ισχυρά δεσμευμένο είναι το περιεχόμενο νερό στο τρόφιμο και το βαθμό "διαθεσιμότητας" του νερού να δρα ως διαλύτης και να συμμετέχει σε χημικές αντιδράσεις (Labuza, 1980).Υπάρχουν ορισμένα κρίσιμα όρια του $α_w$ πάνω από τα οποία παρατηρούνται ανεπιθύμητες μεταβολές στα τρόφιμα σε σχέση με την ασφάλεια και την ποιότητά τους. Ο έλεγχος του $α_w$ αποτελεί βασικό παράγοντα για τη διατήρηση των ξηρών και μέσης υγρασίας τροφίμων (IMF). Επίσης, μπορούν να οριστούν ελάχιστες τιμές $α_w$ για την ανάπτυξη διαφόρων μικροοργανισμών. Το κρίσιμο όριο παθογένεσης στα τρόφιμα ορίζεται για ενεργότητα $α_w$ 0.84-0.85 (το πιο ανθεκτικό παθογόνο βακτήριο είναι το *Staphylococcus aureus*) (Taoukis et al., 1988).

Η υφή του τροφίμου επηρεάζεται επίσης σημαντικά από την περιεχόμενη υγρασία και την ενεργότητα του νερού $α_w$. Τα ξηρά και τραγανά τρόφιμα (τσιπς, κράκερς) χάνουν το κύριο χαρακτηριστικό της υφής τους, την τραγανότητά τους, όταν αυξάνεται η περιεχόμενη υγρασία τους συνήθως σε διάστημα $α_w$ από 0.35 έως 0.5 (Katz and Labuza, 1981). Τρόφιμα μέσης υγρασίας, όπως αποξηραμένα φρούτα και προϊόντα αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής, χάνοντας υγρασία σε διάστημα $α_w$ μεταξύ 0.5 - 0.7, γίνονται πολύ σκληρά.

Ένα άλλο σημαντικό πρόβλημα, σχετικό με την ενεργότητα νερού α_w, είναι το φαινόμενο της ανακρυστάλλωσης. Εμφανίζεται στα τρόφιμα που περιέχουν άμορφα σάκχαρα όταν η α_w αυξάνει πάνω από 0.35 με 0.40, οπότε τα άμορφα σάκχαρα ανακρυσταλλώνονται απελευθερώνοντας νερό με επιπτώσεις στην ποιότητα και την υφή του τροφίμου (Labuza and Contreras-Medellin, 1981).



Σχήμα1.5 *Ολικός χάρτης σταθερότητας των τροφίμων (Labuza et al., 1969)*

Εκτός από τα κρίσιμα όρια της $\boldsymbol{\alpha_w}$, η ενεργότητα του νερού επιδρά και στις χημικές αντιδράσεις. Η επίδραση αυτή παίζει καθοριστικό ρόλο στη διατηρησιμότητα των ξηρών και μέσης υγρασίας τροφίμων. Γενικά, η ιδιότητα του νερού να συμπεριφέρεται ως διαλύτης αλλά και να παίρνει μέρος σε διάφορα χημικά φαινόμενα, αυξάνεται αυξανομένης της τιμής της α_w. Σαν αποτέλεσμα, έχουμε την εκθετική αύξηση του ρυθμού πολλών αντιδράσεων αλλοίωσης των τροφίμων όσο αυξάνεται η α_w πάνω από την τιμή που αντιστοιχεί στο μονομοριακό στρώμα νερού. Τα παραπάνω παρουσιάζονται σχηματικά στο παραπάνω διάγραμμα σταθερότητας (Σχήμα 1.5).

1.3.3 Η επίδραση του pH

Η επίδραση του pH έχει μελετηθεί για διάφορα συστήματα τροφίμων και αντιδράσεις. Η ενζυμική και μικροβιακή δραστικότητα επηρεάζεται σημαντικά από το pH. Υπάρχουν οριοθετημένα διαστήματα τιμών του pH μέσα στα οποία παρουσιάζεται μέγιστη δραστικότητα και έξω από τα οποία έχουμε ελαχιστοποίηση της δραστικότητας. Άλλοι τομείς επίδρασης του pH είναι στη λειτουργικότητα και διαλυτότητα των πρωτεϊνών καθώς και σε αντιδράσεις καταλυόμενες από οξύ-βάση, σημαντικές για τα τρόφιμα, όπως το μη ενζυμικό μαύρισμα και η αποσύνθεση της ασπαρτάμης.

1.3.4 Η επίδραση των αερίων

Η σύσταση των αερίων αποτελεί έναν καθοριστικό παράγοντα επίδρασης σε ορισμένες αντιδράσεις ποιοτικής υποβάθμισης των τροφίμων. Η διαθεσιμότητα οξυγόνου είναι πολύ σημαντική για οξειδωτικές αντιδράσεις και μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό και τη φαινόμενη τάξη αντίδρασης. Η συσκευασία κενού βασίζεται στη μείωση της ταχύτητας ανεπιθύμητων αντιδράσεων με περιορισμό του διαθέσιμου O_2. Επιπλέον, η παρουσία άλλων αερίων, ειδικότερα του διοξειδίου του άνθρακα, επηρεάζει σημαντικά βιολογικές και μικροβιολογικές αντιδράσεις στο φρέσκο κρέας, ψάρια, φρούτα και λαχανικά. Άλλα σημαντικά αέρια είναι το αιθυλένιο και το μονοξείδιο του άνθρακα. Πολλές επιτυχημένες εφαρμογές πάνω στη συσκευασία ελεγχόμενης (CAP) και τροποποιημένης (MAP) ατμόσφαιρας βασίζονται στην παραπάνω γνώση. Κινητικά μοντέλα συστημάτων CAP/MAP έχουν εξεταστεί από τους Labuza, Fu and Taoukis (1992).

1.3.5 Η επίδραση της πίεσης

Η μεταβολή της πίεσης στα συστήματα τροφίμων επηρεάζει διάφορα συστατικά τους όπως το νερό, τις πρωτεΐνες, τα λίπη, τα ένζυμα καθώς και μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε αυτά. Μία από τις πιο σύγχρονες τεχνολογίες παραγωγής και συντήρησης τροφίμων η οποία στηρίζεται στην άσκηση υδροστατικών πιέσεων στα τρόφιμα είναι η διεργασία της υπερυψηλής υδροστατικής πίεσης (High Hydrostatic Pressure). Με την υπερυψηλή υδροστατική πίεση επιτυγχάνεται μείωση του μικροβιακού φορτίου και της ενζυμικής δραστικότητας, καθώς και μείωση της αλλοίωσης των θρεπτικών και οργανοληπτικών χαρακτηριστικών.

1.3.6 Μηχανική καταπόνηση

Η μηχανική καταπόνηση προκαλεί μηχανικές φθορές στα τρόφιμα, όπως μώλωπες, θρυμματισμό, ράγισμα ή την πλήρη καταστροφή ευπαθών τροφίμων ή της συσκευασίας που τα περιβάλλει (Μπλούκας 2004).

1.3.7 Η επίδραση του φωτός

Το φως καταλύει και επιταχύνει διάφορες ανεπιθύμητες αντιδράσεις στα τρόφιμα. Για παράδειγμα την οξείδωση των λιπαρών που οδηγεί σε οξειδωτικό ταγγισμό, την οξείδωση του γάλακτος προς σχηματισμό δύσοσμων μερκαπτανών, τις αντιδράσεις αλλοίωσης διάφορων χρωστικών ουσιών, τις αντιδράσεις ορισμένων βιταμινών (ριβοφλαβίνη, βιταμίνη C) που οδηγούν σε απώλεια της αξίας τους, κ.τ.λ. Η καταλυτική επίδραση του φωτός είναι γενικά εντονότερη όσο χαμηλότερο το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, δηλαδή στην περιοχή του υπεριώδους και στα χαμηλότερα μήκη κύματος του ορατού φάσματος.

1.4 Συντελεστές ποιότητας τροφίμων

Η ποιότητα ενός τροφίμου μπορεί να αναλυθεί σε επί μέρους συνιστώσες – χαρακτηριστικά ποιότητας ή να αποτελείται από διάφορους "συντελεστές ποιότητας". Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά ή συντελεστές ποιότητας ενός τροφίμου διακρίνονται σε "οργανοληπτικά χαρακτηριστικά" ή "εμφανή χαρακτηριστικά", τα οποία μπορούν να εκτιμηθούν εύκολα με τις αισθήσεις, και σε "μη εμφανή χαρακτηριστικά" ή "κρυμμένα χαρακτηριστικά", τα οποία δεν μπορούν να εκτιμηθούν με τις αισθήσεις αλλά παίζουν σπουδαίο ρόλο στη υγεία ή έχουν οικονομική σημασία. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά ενός τροφίμου μπορούν να μετρηθούν με φυσικές, φυσικοχημικές, χημικές και μικροβιολογικές ή οργανοληπτικές μεθόδους.

Η ταξινόμηση των κυριότερων συντελεστών ποιότητας των τροφίμων γίνεται στον πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3 *Ταξινόμηση χαρακτηριστικών ή συντελεστών ποιότητας (Τζιά,2007)*

ΕΜΦΑΝΗ / ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΑ	ΜΗ ΕΜΦΑΝΗ
Εμφάνιση: Χρώμα Ιξώδες Στιλπνότητα Μέγεθος και σχήμα Ελαττώματα	Αβλαβής νοθεία Θρεπτική αξία Τοξικότητα
Αφή – κιναισθητική (υφή): Αίσθηση στο χέρι ή τα δάχτυλα Στοματική αίσθηση	Διατηρησιμότητα (χρόνος ζωής)
Όσφρηση και γεύση: Οσμή Γεύση	
Ακοή: Κοπή και μάσημα	

Χαρακτηριστικά της ποιότητας των τροφίμων αποτελούν επίσης η συμφωνία με τη νομοθεσία, η συσκευασία, η τιμή, η διαθεσιμότητα και προπάντων η ασφάλειά τους (Τζιά, 2009).

1.5 Συστήματα διασφάλισης ποιότητας τροφίμων

Η σημασία της ποιότητας είναι γνωστή για όλα τα προϊόντα, επομένως και για τα τρόφιμα. Όλα τα επί μέρους χαρακτηριστικά ποιότητας τροφίμων έχουν σημασία για τον καταναλωτή. Ο καταναλωτής επιθυμεί αρεστά (οργανοληπτική ποιότητα), φθηνά, με καλή συσκευασία προϊόντα και σύμφωνα με τη νομοθεσία. Όπως υποδηλώνεται, όμως, η ασφάλεια των τροφίμων αποτελεί σήμερα ένα από τα σημαντικότερα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων λόγω της ιδιομορφίας των τροφίμων και της σχέσης τους με την υγεία του καταναλωτή και η ποιότητά τους περιλαμβάνει οπωσδήποτε την ασφάλειά τους (ολική ποιότητα).

Η ασφάλεια των τροφίμων (food safety) ορίζεται ως η κατάσταση των τροφίμων η οποία δεν έχει δυσμενή επίπτωση στην υγεία του καταναλωτή ή η διασφάλιση των τροφίμων έναντι διαφόρων κινδύνων (μικροβιολογικών, χημικών, φυσικών). Ασφάλεια για τα τρόφιμα είναι η απουσία μικροβιολογικών (παθογόνα μικρόβια), χημικών (χημικά, φυτοφάρμακα κτλ) και φυσικών (γυαλί, μέταλλα κ.ά.) κινδύνων. Αντίστοιχα τα τρόφιμα που δεν περιέχουν κινδύνους (δυσμενείς παράγοντες για την υγεία) καλούνται ασφαλή. Όλα τα τρόφιμα που διακινούνται στην αγορά πρέπει υποχρεωτικά από τη νομοθεσία να είναι ασφαλή.

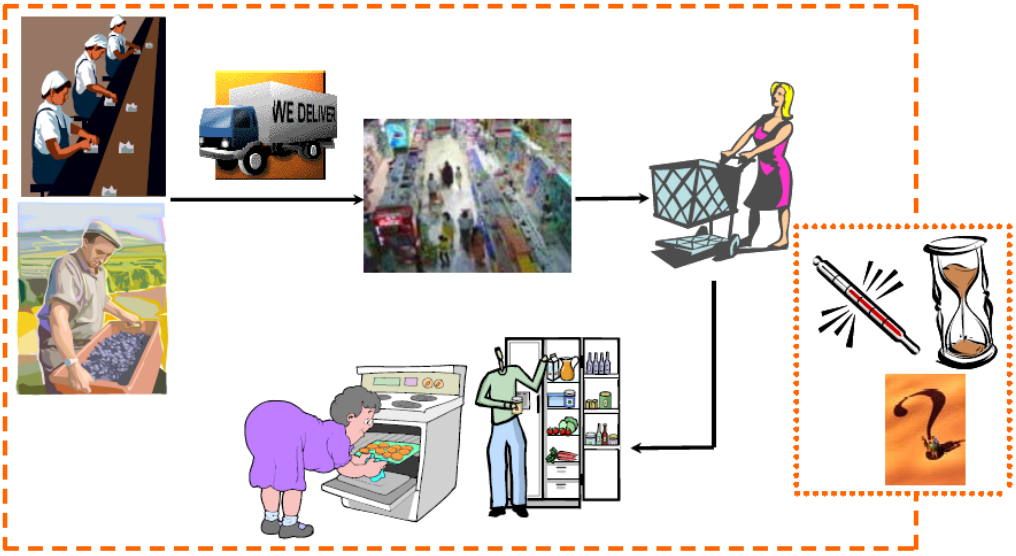
Η *διασφάλιση της ποιότητας* στη βιομηχανία των τροφίμων συνεπάγεται για τη βιομηχανία μεν, ότι διαθέτει Σύστημα Διασφάλισης ποιότητας και για τον καταναλωτή δε, εξασφαλίζει αποδεκτά προϊόντα και σύμφωνα με τις προδιαγραφές. Για τη διασφάλιση της ποιότητας στη βιομηχανία έχουν αναπτυχθεί από το Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης (ISO) Πρότυπα Διασφάλισης Ποιότητας της σειράς ISO 9000, τα οποία έχουν υιοθετηθεί και από τη βιομηχανία τροφίμων στην οποία το έργο του ελέγχου ποιότητας διεξάγεται από ειδικό τμήμα, το τμήμα Διασφάλισης Ποιότητας. Συγκεκριμένα, συστήματα διαχείρισης ποιότητας, τα οποία είναι αποδεκτά από τις βιομηχανίες τροφίμων είναι τα ISO 9001 και 9002. Τα συστήματα αυτά αναφέρονται σε τεκμηριωμένες διαδικασίες για την αποθήκευση, διακίνηση και διάθεση των τροφίμων ενώ ειδικότερα η ανάγκη συνυπολογισμού της φάσης πριν την κατεργασία του τροφίμου τονίζεται στο ISO 9000:2000. Η φάση της προ-κατεργασίας είναι ένα σημείο με έντονη ανεπάρκεια ελέγχου.

Ένα σύστημα ασφάλειας υγιεινής και πρότυπο ασφάλειας με γενική αποδοχή, που επίσης εστιάζει και στις φάσεις της προκατεργασίας των προϊόντων είναι η Ανάλυση Επικινδυνότητας στα Κρίσιμα Σημεία Ελέγχου (HACCP : *Hazard Analysis of Critical Control Points*). Το σύστημα HAACP επικεντρώνεται στα κρίσιμα σημεία ελέγχου (CCPs: *critical control points*) που είναι τα πιο σημαντικά στη ροή της παραγωγής του τροφίμου και προσεγγίζει συστηματικά με τον καλύτερο δυνατό τρόπο την ασφάλεια του τροφίμου ελέγχοντας τα σημεία αυτά. Ως κρίσιμα σημεία ελέγχου αναγνωρίζονται και ορισμένα στάδια της ψυκτικής αλυσίδας για διάφορα ελάχιστα επεξεργασμένα κατεψυγμένα προϊόντα. Η παρακολούθηση αυτών των σημείων ελέγχου αποδεικνύεται σημαντική για τη διασφάλιση της ποιότητας των τροφίμων.

Η βιομηχανία τροφίμων όπως αναφέραμε, εστιάζει στην εξέλιξη και εφαρμογή συστημάτων διαχείρισης ποιότητας και ασφάλειας τα οποία στηρίζονται στην πρόληψη μέσω της παρακολούθησης, του ελέγχου και της καταγραφής κρίσιμων παραγόντων καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής του προϊόντος.

Παρά τη βελτιωμένη πολιτική ποιοτικής διασφάλισης, η ψυκτική αλυσίδα των τροφίμων εξακολουθεί να χαρακτηρίζεται από μεγάλες απώλειες ποιότητας λόγω σημαντικών αποκλίσεων από τις προδιαγραφές θερμοκρασίας. Ο εντοπισμός και η πιθανή αντιμετώπιση του προβλήματος που προκαλούν αυτές οι απώλειες, ο ποσοτικός προσδιορισμός της επίδρασής τους στην ψυκτική αλυσίδα καθώς και η συνεχής παρακολούθηση του πραγματικού ποιοτικού επιπέδου των τροφίμων και κατ' επέκταση της εναπομένουσας διάρκειας ζωής τους δύνανται να επιτευχθούν με τη χρήση των χρόνο – θερμοκρασιακών δεικτών TTI.

Οι ***χρονοθερμοκρασιακοί δείκτες TTI*** (**T**ime **T**emperature **I**ndicators or **I**ntegrators) είναι ένα πρωτοποριακό σύστημα επισήμανσης των τροφίμων, που μπορεί να λειτουργήσει ταυτόχρονα με την ημερομηνία λήξης. Έχουν τη μορφή μιας "ζωντανής", χαμηλού κόστους αυτοκόλλητης ετικέτας ή είναι ενσωματωμένοι στην ίδια τη συσκευασία του τροφίμου. Οι TTI επιτρέπουν τον έλεγχο ενδεχόμενης κακομεταχείρισης του προϊόντος όσον αφορά τη θερμοκρασία συντήρησης. Οι δείκτες αυτοί ουσιαστικά παρακολουθούν το χρονοθερμοκρασιακό ιστορικό των τροφίμων σε όλη την πορεία τους, από το σημείο παραγωγής, τις ενδιάμεσες φάσεις διανομής, μέχρι τον τελικό καταναλωτή. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν επικουρικά της ημερομηνίας ανάλωσης, ως "δυναμική" ημερομηνία λήξης. Ο ρόλος των TTI στη βελτίωση του συστήματος διασφάλισης της ποιότητας των τροφίμων παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 2.



Εικόνα 1.1 *Η χρήση TTI στη διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Χρονο-Θερμοκρασιακοί Δείκτες (TTI)

2.1 Εισαγωγή

Οι συνθήκες θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της διανομής και της αποθήκευσης *ενός τροφίμου* επηρεάζουν άμεσα τη *ποιότητα και την ασφάλεια του*. Όμως ο έλεγχος και η γνώση του θερμοκρασιακού ιστορικού του τροφίμου κατά τη διάρκεια της διανομής και της αποθήκευσης καθίσταται δύσκολος με αποτέλεσμα τον μη ακριβή προσδιορισμό της ημερομηνίας λήξης του τροφίμου.

Το θερμοκρασιακό προφίλ στο οποίο εκτίθεται το τρόφιμο επηρεάζει:

- ✓ τα θρεπτικά του συστατικά
- ✓ τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά όπως η γεύση, η οσμή και η υφή του τροφίμου
- ✓ τη μικροβιολογική του σταθερότητα, η οποία σχετίζεται άμεσα με την ασφάλεια του τροφίμου και του καταναλωτή.

Το θερμοκρασιακό προφίλ, δηλαδή, δρα θετικά ή αρνητικά πάνω στο τρόφιμο καθιστώντας το είτε ασφαλές και αποδεκτό από τον καταναλωτή, είτε μη αποδεκτό λόγω αλλοιώσεων στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του.

Συνεπώς, η γνώση του χρονο-θερμοκρασιακού ιστορικού του τροφίμου από τη στιγμή της παραγωγής του μέχρι την κατανάλωσή του είναι ιδιαίτερα σημαντική ώστε να επιτευχθεί η βελτίωση και διασφάλιση της ποιότητάς του. Η παρακολούθηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της διανομής και της αποθήκευσης μπορεί να παρέχει ακριβείς και αξιόπιστες πληροφορίες σχετικά με τον απομένοντα χρόνο ζωής του τροφίμου, αν και είναι γνωστό στην πράξη αλλά και σε βιομηχανικό επίπεδο, ότι το θερμοκρασιακό προφίλ, στο οποίο εκτίθεται ένα προϊόν στα διάφορα στάδια από την παραγωγή μέχρι την κατανάλωσή του σε πολλές περιπτώσεις αποκλίνει από εκείνο που συνίσταται.

Ο καλύτερος τρόπος διασφάλισης της ποιότητας ενός προϊόντος και της αποδοχής του από τους καταναλωτές είναι ο συνεχής, συστηματικός έλεγχος και η καταγραφή της θερμοκρασίας του προϊόντος, τόσο κατά την αποθήκευση, όσο και σε όλα τα στάδια της διανομής του (Wright and Taub, 1998). Συμπερασματικά, το σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας θα οδηγούσε σε αποτελεσματικό έλεγχο του προϊόντος κατά τη διακίνησή του στην ψυκτική αλυσίδα, εξασφαλίζοντας έτσι την ποιότητά του, αλλά και τη βελτιστοποίηση της διαχείρισης των αποθεμάτων με φυσικό επακόλουθο την αύξηση των κερδών μιας εταιρείας ή βιομηχανίας. Το ιδανικό σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας θα πρέπει να είναι αποτελεσματικό και φθηνό, ενώ θα πρέπει να «συνοδεύει» με κάποιο τρόπο το προϊόν σε όλη του την πορεία κατά μήκος της ψυκτικής αλυσίδας, δηλαδή από τη στιγμή της παραγωγής του μέχρι την κατανάλωσή του. Ακόμα, είναι απαραίτητη η συστηματική μελέτη και μοντελοποίηση της εξάρτησης της διάρκειας ζωής από τη θερμοκρασία.

Οι χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες (TTI) αποτελούν μια πρακτική και αποτελεσματική λύση στο πρόβλημα. Μάλιστα, με βάση αξιόπιστα μαθηματικά μοντέλα της διάρκειας ζωής ενός τροφίμου και τις κινητικές απόκρισης των TTI καθίσταται δυνατή η παρακολούθηση, καταγραφή και μετάφραση της επίδρασης της θερμοκρασίας ενός προϊόντος από την παραγωγή μέχρι την κατανάλωσή του.

2.2 Ορισμός και αρχές λειτουργίας των TTI

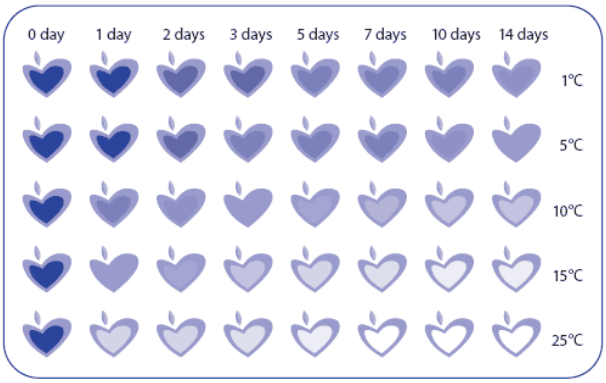
2.2.1 Ορισμός TTI

Ώς χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης ή ολοκληρωτής TTI (Time – Temperature Indicator) ορίζεται μια απλή, χαμηλού κόστους συσκευή, η οποία μπορεί να δείξει εύκολα μια μετρήσιμη μεταβολή εξαρτώμενη από το χρόνο και τη θερμοκρασία και η οποία αντικατοπτρίζει το πλήρες ή μερικό θερμοκρασιακό προφίλ του τροφίμου, στο οποίο είναι προσαρμοσμένη (Taoukis and Labuza,1989).

2.2.2 Αρχές λειτουργίας των TTI

Η αρχή λειτουργίας των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών στηρίζεται σε μια μη αντιστρεπτή μεταβολή η οποία εκφράζεται ως ορατή απόκριση αλλαγής χρώματος. Η μη αντιστρεπτή μεταβολή μπορεί να έχει τη μορφή μηχανικής, χημικής, φωτοχημικής, ενζυμικής ή μικροβιολογικής μεταβολής ενώ η ορατή απόκριση μπορεί να είναι κάποια παρατηρούμενη μηχανική παραμόρφωση ή αλλαγή χρώματος.

Ο ρυθμός της μη αντιστρεπτής μεταβολής εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Συγκεκριμένα, ο ρυθμός της μη αντιστρεπτής μεταβολής αυξάνεται στις πιο υψηλές θερμοκρασίες και μάλιστα κατά τρόπο ανάλογο με τις περισσότερες φυσικοχημικές αντιδράσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ορατή απόκριση να δίνει μια αθροιστική ένδειξη των θερμοκρασιακών συνθηκών στις οποίες έχει εκτεθεί το TTI.



Εικόνα 2.1 *Εμφάνιση της αλλαγής χρώματος στο φωτοχημικό TTI τύπου OnVu, εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία και το χρόνο αποθήκευσης.*

2.3 Κατηγοριοποίηση των TTI

Σε ένα TTI, ο βαθμός στον οποίο η ορατή απόκριση αντικατοπτρίζει το χρονο-θερμοκρασιακό ιστορικό του τροφίμου εξαρτάται από τον τύπο του δείκτη και τις φυσικοχημικές αρχές λειτουργίας του. Συνεπώς, οι δείκτες μπορούν να ταξινομηθούν βάσει του τύπου και των αρχών λειτουργίας τους.

Ένα πρώτο σύστημα ταξινόμησης προτάθηκε από τους Schoen and Byrne (1972) που διαχώριζε τους δείκτες σε έξι κατηγορίες. Η ταξινόμηση αυτή αναθεωρήθηκε από τον Byrne καθώς αντιλήφθηκε ότι η ουσιώδης λειτουργική διαφορά των δεικτών έγκειται στο αν ο δείκτης ανταποκρίνεται πάνω από μια προκαθορισμένη θερμοκρασία ή ανταποκρίνεται συνεχώς, δίνοντας έτσι μια αθροιστική ένδειξη των θερμοκρασιακών συνθηκών στις οποίες εκτίθεται.

Έτσι, ο Byrne (1976) πρότεινε τρεις τύπους:

- Δείκτες απόψυξης
- Χρονο – θερμοκρασιακούς ολοκληρωτές
- Χρονο – θερμοκρασιακούς ολοκληρωτές/δείκτες

Ένα παρόμοιο σύστημα ταξινόμησης προτάθηκε από τους Singh and Wells (1986):

- Δείκτες που δηλώνουν κακομεταχείριση
- Δείκτες μερικού θερμοκρασιακού ιστορικού προφίλ
- Δείκτες συνολικού θερμοκρασιακού ιστορικού προφίλ

Με βάση την πιο πρόσφατη κατηγοριοποίηση που προτάθηκε από τους Taoukis and Labuza (2003), έχουμε τις ακόλουθες τρεις κατηγορίες:

- Δείκτες Κρίσιμης Θερμοκρασίας (CTI)
- Ολοκληρωτές Κρίσιμης Θερμοκρασίας - Χρόνου (CTTI)
- Χρονο-Θερμοκρασιακοί Ολοκληρωτές ή Δείκτες (TTI)

2.3.1 Δείκτες Κρίσιμης Θερμοκρασίας (CTI)

Οι συγκεκριμένοι δείκτες δίνουν απόκριση όταν η θερμοκρασία είναι πάνω ή κάτω από μία συγκεκριμένη θερμοκρασία αναφοράς. Περιλαμβάνουν ένα στοιχείο του χρόνου (της τάξεως των λεπτών ή λίγων ωρών) αλλά δε δείχνουν το ιστορικό έκθεσης πάνω ή κάτω από τη θερμοκρασία αναφοράς. Ακόμα, μπορούν να προειδοποιήσουν σε περιπτώσεις όπου διάφορες είτε φυσικοχημικές, είτε βιολογικές αντιδράσεις εμφανίζουν κάποια ασυνεχή αλλαγή στο ρυθμό τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων περιπτώσεων είναι η μη αντιστρεπτή

αλλοίωση της υφής, που λαμβάνει χώρα όταν πραγματοποιείται αλλαγή φάσης όπως για παράδειγμα κατά την απόψυξη ή την κατάψυξη. Τέλος, ιδιαίτερα χρήσιμοι είναι αυτοί οι δείκτες σε περίπτωση, όπου πάνω από μία θερμοκρασία (κρίσιμη θερμοκρασία) πραγματοποιείται μετουσίωση κάποιας πρωτεΐνης ή εμφανίζεται κάποιος επικίνδυνος παθογόνος μικροοργανισμός.

2.3.2 Ολοκληρωτές Κρίσιμης Θερμοκρασίας - Χρόνου (CTTI)

Η απόκριση των συγκεκριμένων δεικτών αντικατοπτρίζει τη συνολική (αθροιστική) έκθεση πέρα από τα όρια μίας κρίσιμης θερμοκρασίας αναφοράς. Η απόκριση αυτή είναι δυνατό να μεταφραστεί σε ισοδύναμο χρόνο έκθεσης στην κρίσιμη θερμοκρασία. Χρησιμεύουν ως ένδειξη προβλημάτων στην αλυσίδα διακίνησης προϊόντων καθώς και σε περιπτώσεις όπου πέρα από την κρίσιμη θερμοκρασία τίθενται σε εφαρμογή αντιδράσεις επιζήμιες για την ποιότητα ή την ασφάλεια κάποιων τροφίμων. Τέτοιες αντιδράσεις μπορεί να είναι η μικροβιακή ανάπτυξη ή η δραστικότητα των ενζύμων, που παρεμποδίζονται κάτω από τα όρια της κρίσιμης θερμοκρασίας.

2.3.3 Χρονο-Θερμοκρασιακοί Ολοκληρωτές ή Δείκτες (TTI)

Οι δείκτες TTI (Time Temperature Integrators) ή TTM (Time Temperature Monitors) δίνουν μία συνεχή απόκριση, που εξαρτάται από το θερμοκρασιακό ιστορικό του προϊόντος. Ολοκληρώνουν, σε μία μόνο μέτρηση, το συνολικό χρονο-θερμοκρασιακό ιστορικό του τροφίμου και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να δείξουν μία μέση θερμοκρασία διακίνησης του τροφίμου. Οι δείκτες αυτοί μπορούν να συσχετισθούν με συνεχείς εξαρτώμενες από τη θερμοκρασία αντιδράσεις υποβάθμισης της ποιότητας των τροφίμων.

Όπως προαναφέρθηκε ένας ακόμη τρόπος *ταξινόμησης των δεικτών* γίνεται βάσει των αρχών λειτουργίας τους.

Έτσι, οι δείκτες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε:

- Μηχανικούς Δείκτες
- Χημικούς Δείκτες
- Βιοχημικούς Δείκτες
- Φωτοχημικούς Δείκτες
- Ενζυμικούς Δείκτες
- Μικροβιολογικούς Δείκτες
- Πολυμερικούς Δείκτες
- Ηλεκτροχημικούς Δείκτες
- Δείκτες Διάχυσης

2.4 Προδιαγραφές και Χαρακτηριστικά ενός ιδανικού TTI

Για να είναι ένας χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης αποτελεσματικός πρέπει να δείχνει μια συνεχή αλλαγή, ο ρυθμός της οποίας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και μάλιστα μη αναστρέψιμα σε περίπτωση μείωσης της θερμοκρασίας. Εκτός από αυτό το βασικό χαρακτηριστικό υπάρχουν πολλές άλλες επιθυμητές ιδιοτήτες που είναι απαραίτητο να χαρακτηρίζουν έναν αποτελεσματικό δείκτη (Taoukis and Labuza, 2003).

Συγκεκριμένα, ένας ιδανικός δείκτης TTI θα πρέπει να εκθέτει μία συνεχή χρονο-θερμοκρασιακά εξαρτώμενη αλλαγή. Η αλλαγή αυτή θα πρέπει να δημιουργεί μια εύκολα μετρούμενη και μη αντιστρεπτή απόκριση. Η αλλαγή του δείκτη θα πρέπει να μιμείται ή να συσχετίζεται με το βαθμό της ποιοτικής αλλοίωσης του τροφίμου καθώς και με την εναπομένουσα διάρκεια ζωής του. Ακόμα, θα πρέπει να έχει υψηλό βαθμό αξιοπιστίας και να δίνει ίδιες αποκρίσεις κατά την έκθεσή του σε ίδιες θερμοκρασίες. Το κόστος του θα πρέπει να είναι χαμηλό και θα πρέπει να έχει μεγάλη διάρκεια ζωής πριν την ενεργοποίηση, ώστε πριν από τη χρήση του να μπορεί να αποθηκεύεται χωρίς να αλλοιωθεί για μεγάλα χρονικά διαστήματα, και η ενεργοποίησή του να γίνεται με εύκολο τρόπο. Ο δείκτης θα πρέπει να είναι εύκολα προσαρμόσιμος στη συσκευασία του τροφίμου έτσι ώστε να εμφανίζεται σαν τμήμα της, ενώ παράλληλα θα πρέπει να είναι συμβατός με μία ταχεία διεργασία συσκευασίας, καθώς και θα πρέπει να εμφανίζει ανθεκτικότητα σε μηχανικές καταπονήσεις, τις οποίες είναι δυνατό να υποστεί ένα τρόφιμο, ώστε να μένει ανεπηρέαστη η απόκρισή του από αυτές. Θα πρέπει να έχει ευελιξία, ώστε διαφορετικές μορφές του να είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν σε διαφορετικά θερμοκρασιακά εύρη (όπως σε θερμοκρασίες κατάψυξης, ψύξης, δωματίου), με ωφέλιμα χρονικά διαστήματα απόκρισης από μερικές μέρες μέχρι και περισσότερο από ένα χρόνο. Ο μοναδικός παράγοντας που επηρεάζει το δείκτη θα πρέπει να είναι η θερμοκρασία και σε καμία περίπτωση άλλοι περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως το φως, η σχετική υγρασία ή οι διάφοροι ρυπαντές του αέρα. Επίσης πρέπει να είναι μη τοξικός και στην απίθανη σχεδόν περίπτωση της επαφής του με το τρόφιμο να μην το επηρεάζει κατά κανένα τρόπο. Τέλος, θα πρέπει να μεταφέρει με απλό και κατανοητό τρόπο το μήνυμά του στον καταναλωτή ή σε οποιονδήποτε άλλον ενδιαφερόμενο και η απόκρισή του θα πρέπει να είναι ταυτόχρονα οπτικά κατανοητή, αλλά και εύκολα μετρήσιμη και καταγραφόμενη από ηλεκτρονικές συσκευές, ώστε οι πληροφορίες του να παρέχονται απλά και γρήγορα.

Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι στην πρακτική εφαρμογή κανένα TTI δε συγκεντρώνει όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά σε βαθμό τέτοιο ώστε να μπορεί να χαρακτηρισθεί “ιδανικό”. Ωστόσο, οι δείκτες συνεχώς εξελίσσονται και βελτιώνονται με αποτέλεσμα το μοντέλο του “ιδανικού” TTI να μπορεί πλέον να προσεγγιστεί ικανοποιητικά.

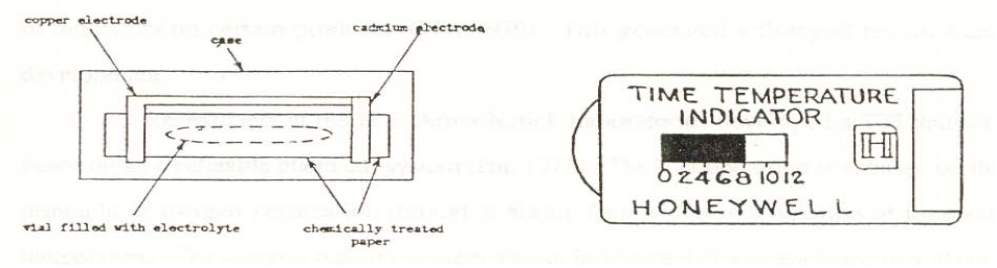
2.5 Διαχρονική εξέλιξη των TTI

Η εκκίνηση των προσπαθειών για τη δημιουργία ενός αποτελεσματικού και χαμηλού κόστους δείκτη σηματοδοτήθηκε όταν έγινε προφανής η μεγάλη σημασία που έχουν οι θερμοκρασιακές μεταβολές στη τελική ποιότητα των τροφίμων. Αρχικά, το ενδιαφέρον εστιάστηκε στα κατεψυγμένα τρόφιμα. Η πρώτη εφαρμογή "συσκευής" που να δείχνει πιθανή κακομεταχείριση τροφίμου, χρονολογείται ήδη από το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο. Συγκεκριμένα, ομάδες εφοδιαστών του στρατού τοποθετούσαν ένα κομμάτι πάγου σε κάθε συσκευασία κατεψυγμένου τροφίμου. Πιθανή εξαφάνιση του πάγου μεταφραζόταν ως κακή μεταχείριση του τροφίμου (Schoen and Byrne, 1972). Ο πρώτος "πατενταρισμένος" δείκτης δημιουργήθηκε από τον Midgley το 1933 και από τότε έχουν εκδοθεί πάνω από εκατό διαφορετικές πατέντες (αμερικάνικες και διεθνείς) οι οποίες σχετίζονται με τους χρονο-θερμοκρασιακούς δείκτες. Ο Byrne το 1976 έκανε μια γενική επισκόπηση των αρχικών δεικτών και το 1989 ο Taoukis έκανε μια λεπτομερή παρουσίαση των TTI. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται αξιόλογες πατέντες TTI από το 1991 και μετά, οι οποίες έχουν ταξινομηθεί με βάση τον τύπο και την αρχή λειτουργίας του TTI.

Πίνακας 2.1 *Διάφορα συστήματα TTI με βάση το τύπο και τον τρόπο απόκρισης.*

Χρονολογία	Εφευρέτης	Αρχή λειτουργίας
1991	Jalinski, T.J.	Χημικός (TTI)
1991	Jalinski, T.J.	Χημικός (TTI)
1991	Thierry, A.	Χημικός (CTI)
1991	Swartzel, K.R.	Φυσικοχημικός (TTI)
1992	Jalinski, T.J.	Χημικός (CTI)
1993	Veitch, R.J.	Φυσικοχημικός (TTI)
1993	Loustaunau, A.	Φυσικός (CTI)
1994	Loustaunau, A.	Φυσικός (CTI)
1994	Veitch, R.J.	Φυσικοχημικός (CTI)
1995	Prusik, T.	Φυσικοχημικός (TTI)
1996	Cannelongo, J.F.	Φυσικός (CTI)
1996	Veitch, R.J.	Φυσικός (CTI)
1997	Arens R. et al.	Φυσικοχημικός (TTI)
1997	Schneider, N.	Φυσικός (CTI)
1999	Simons, M.J.	Φυσικοχημικός (CTI)
2000	Schaten, B.B.	Φυσικός (CTI)
2000	Leak & Rönnow	Ενζυμικός (TTI)
2000	Prusik, T.	Φυσικός (CTTI)
2000	Ram, A.T.	Χημικός (TTI)
2000	Bray, A.V.	Φυσικός (TTI)
2001	Simons, M.J.	Φυσικοχημικός (TTI)
2001	Qiu, J.	Φυσικοχημικός(TTI)
2002	Qiu, J.	Φυσικοχημικός (TTI)
2003	Haarer D.	Φυσικοχημικός (TTI)
2005	Bauer & Knorr	Pressure TTI (PTTI)
2006	Ciba & Fresh Point Coorporation	Φωτοχημικός (OnVu TTI)
2008	Sun	Amylase type TTI

Το πρώτο εμπορικά διαθέσιμο TTI δημιουργήθηκε από την Honeywell Corp. (Mineapolis, MN, Renier and Morin, 1962). Αναλύθηκε από το USDA στο Εργαστήριο Ερευνών Δυτικής Περιφέρειας και κρίθηκε αξιόπιστος (Guadagni DG, 1963). Παρ' όλα αυτά το συγκεκριμένο TTI (εικόνα 2.2) δε διατέθηκε ευρέως στην αγορά πιθανότατα λόγω του υψηλού κόστους αλλά και του μεγάλου όγκου του.



Εικόνα 2.2 *Αναλυτική και γενική εικόνα του Honeywell TTI*

Στο συγκεκριμένο TTI, με άσκηση υψηλής πίεσης στο φιαλίδιο του ηλεκτρολύτη – που είναι ιδιαίτερα εύθραυστο – απελευθερωνόταν διάλυμα, το οποίο απορροφούσε ένα ειδικά επεξεργασμένο στυπόχαρτο. Με αυτό τον τρόπο λάμβανε χώρα η ενεργοποίηση του δείκτη και ουσιαστικά δημιουργούταν ένα ηλεκτρολυτικό κελί. Στην πρώτη άκρη του χάλκινου ηλεκτροδίου εμφανιζόταν ένα κόκκινο σημάδι, το οποίο συνέπιπτε με την ένδειξη "0" της κλίμακας. Η κίνηση της κόκκινης αυτής ένδειξης κατά μήκος της κλίμακας γινόταν κατά τρόπο (ρυθμό) εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία. Ουσιαστικά, λάμβαναν χώρα αντιδράσεις οξείδωσης – αναγωγής.

Οι ημιαντιδράσεις που πραγματοποιούνταν ήταν οι εξής:

Άνοδος: $Cd \longrightarrow Cd^{++} + 2e^{-}$, **Κάθοδος:** $2H_2O + 2e^{-} \longrightarrow 2OH^{-} + H_2$

Τα παραγόμενα υδροξύλια (OH^{-}) της καθόδου μετέβαλλαν το χρώμα του ειδικά επεξεργασμένου στυπόχαρτου από κόκκινο σε κίτρινο.

Στις αρχές της δεκαετίας του '70, η κυβέρνηση των Η.Π.Α. έκρινε επιτακτική τη χρήση δεικτών σε ορισμένα προϊόντα (OTA 1979), γεγονός που οδήγησε στην εντατικοποίηση των ερευνητικών δραστηριοτήτων γύρω από τον τομέα των δεικτών. Η ερευνητική ομάδα στα εργαστήρια του στρατού στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (U.S. Army Natick Laboratories) κατασκεύασε ένα δείκτη TTI, η λειτουργία του οποίου βασιζόταν στην αλλαγή χρώματος ενός κατά την οξείδωση χημικού συστήματος (Hu, 1972).
Συγκεκριμένα στο δείκτη αυτό, οξυγόνο διείσδυε μέσα από πλαστική μεμβράνη με ρυθμό εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία και το χρόνο. Το εσωτερικό της πλαστικής μεμβράνης περιείχε το αντιδρών σύστημα. Έτσι με την εισβολή του οξυγόνου στο εσωτερικό της μεμβράνης λάμβανε χώρα αντίδραση οξείδωσης, η έκταση της οποίας εξαρτόταν από την ποσότητα του οξυγόνου που διαπερνούσε τη μεμβράνη. Συνεπώς, ουσιαστικά η πορεία της οξείδωσης ελεγχόταν από τη θερμοκρασία και το χρόνο. Αρχικά το διάλυμα είχε βαθύ κόκκινο χρώμα, το οποίο σταδιακά λόγω της εξέλιξης της αντίδρασης γινόταν άχρωμο. Σημειώνεται ότι η περίοδος απόκρισης

του συστήματος αλλά και η εξάρτηση από τη θερμοκρασία υπολογίστηκαν για μία πληθώρα πολυμερικών μεμβρανών.

Από τη μελέτη διαφορετικών μεμβρανών προέκυψε ότι το πολυαιθυλένιο ήταν το πλέον κατάλληλο για τα μισά στρατιωτικά σιτηρέσια με γνωστή διάρκεια ζωής και το νάιλον-6 για τα άλλα μισά. Η χρήση του δείκτη αυτού θεωρήθηκε απαραίτητη από τον Killoran το 1976, αφού δοκιμάστηκε για δύο χρόνια. Μάλιστα, το TTI είχε παραχθεί μαζικά από την Artech Corp. (Falls Church, VA).

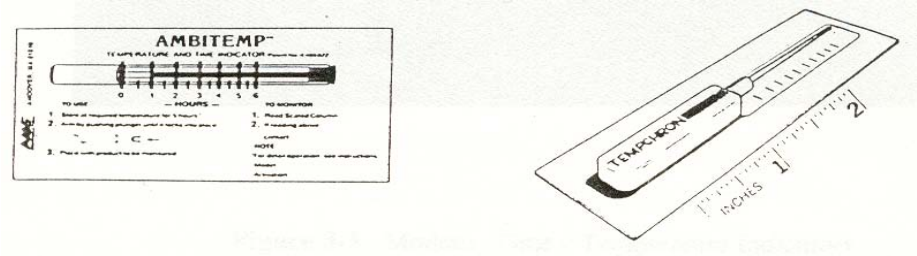
Έως το 1976 έξι εταιρείες κατασκεύαζαν θερμοκρασιακούς δείκτες τουλάχιστον σε στάδιο πρωτοτύπων. Οι δείκτες Artech, Check Spot Co (Vancouver, WA) (US patent 2,971,852) και Tempil (S. Plainfield, NJ) χαρακτηρίστηκαν ως CTI δείκτες ενώ οι δείκτες I-Point (Malmö, Sweden), Bio-Medical Sciences (Fairfield,NJ) (US patents 3,946,611 και 4,042,336) και οι 3M Co. (St. Paul, MN) χαρακτηρίστηκαν ως TTI δείκτες. Ο δείκτης Tempil μπορούσε να λειτουργήσει ως CTTI δείκτης. Η έκθεση του δείκτη αυτού πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία προκαλούσε μεταβολή σε κόκκινο χρώμα και επακόλουθη μετακίνηση. Ο δείκτης I-Point ήταν ένας ενζυμικός δείκτης και ο 3M ένας χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης διάχυσης.

Έως το τέλος της δεκαετίας του ’70, παρ’ όλη την ανάπτυξη δεικτών από διάφορες εταιρείες, πολύ μικρή εμπορική εφαρμογή των TTI είχε πραγματοποιηθεί. Μάλιστα, η ερευνητική δραστηριότητα γύρω από τους δείκτες γνώρισε κάμψη στα τέλη της δεκαετίας αυτής, παρατηρούμενη από τη μείωση των δημοσιεύσεων με θέμα τους δείκτες TTI και τη μείωση των νέων μοντέλων δεικτών. Ωστόσο, η έρευνα για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών και των ιδιοτήτων των δεικτών συνεχίστηκε με επακόλουθο στις αρχές της δεκαετίας του ’80 τέσσερις τύποι δεικτών να είναι εμπορικά διαθέσιμοι συμπεριλαμβανομένων του I-Point και του 3M-TTI.

Εικόνα 2.3 *Εμπορικά διαθέσιμοι δείκτες στα τέλη του ’80*

Το Andover Labs (Weymouth, MA) εμπορευόταν το 1985 τους δείκτες Ambitemp και Tempchron. Οι δύο αυτοί δείκτες έβρισκαν εφαρμογή σε κατεψυγμένα τρόφιμα και υπάγονταν στην κατηγορία των CTTI δεικτών. Η λειτουργία τους βασιζόταν στη μετακίνηση ενός υγρού κατά μήκος τριχοειδούς σωλήνα.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι δύο αυτοί δείκτες:



Εικόνα 2.4 *Οι δείκτες Ambitemp και Tempchron του Andover Labs*

2.6 Σύγχρονα συστήματα TTI

Οι περισσότερες ερευνητικές και βιομηχανικές προσπάθειες των τελευταίων δεκαπέντε ετών εστίασαν σε τρεις συγκεκριμένους τύπους TTI. Οι τρεις αυτοί τύποι TTI ισχυρίζονται ότι ικανοποιούν τις απαιτήσεις ενός "αποτελεσματικού" TTI και έχουν εξελιχθεί στους κυριότερους εμπορικούς δείκτες στην αγορά.

Τα συγκεκριμένα συστήματα TTI αναλύονται παρακάτω:

2.6.1 Δείκτες διάχυσης

Στη συγκεκριμένη κατηγορία TTI ανήκει το 3M Monitor Mark® (3M Co., St. Paul, Minnesota με αριθμό πατέντας U.S., 3,954,011, 1976). Μια από τις πιο σημαντικές εφαρμογές αυτού του δείκτη ήταν η χρήση του από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), ώστε να παρακολουθήσει τις κατεψυγμένες παρτίδες των εμβολίων (refrigerated vaccine shipments).

Η λειτουργία αυτών των δεικτών στηρίζεται σε διάχυση ενός λιπαρού εστέρα μέσω ενός πορώδους φιτιλιού. Η διάχυση αυτή είναι εξαρτώμενη από το χρόνο και τη θερμοκρασία. Η μετακίνηση της διαχεόμενης ουσίας μέσω του φιτιλιού είναι ευδιάκριτη εξαιτίας ανοιγμάτων κατά μήκος του φιτιλιού ή μπορεί να μετρηθεί με κατάλληλη κλίμακα και με όλο το μήκος του φιτιλιού ορατό. Όταν η θερμοκρασία υπερβεί το σημείο τήξεως του εστέρα ξεκινά και σταδιακά εξελίσσεται το φαινόμενο της διάχυσης, ενώ διαφορετικά σημεία τήξεως και συνεπώς σημεία έναρξης της διάχυσης μπορούν να προκύψουν με αλλαγή στη συγκέντρωση αλλά και το είδος του εστέρα. Έτσι, οι δείκτες 3M Monitor Mark® μπορούν να λειτουργήσουν ως C.T.T.I. στην περίπτωση όπου η κρίσιμη θερμοκρασία ισούται με το σημείο τήξεως του εστέρα, αλλά και ως TTI όταν το σημείο τήξεως του εστέρα είναι μικρότερο από το θερμοκρασιακό φάσμα αποθήκευσης του τροφίμου. Από την 3M έχει κυκλοφορήσει και ένας άλλος τύπος TTI, ο Monitor Mark® Time Temperature Monitor, ο οποίος αποτελεί τον διάδοχο του 3M Monitor Mark® (Int. Patent Applic., WO 96/28714,1996 / U.S. 5,667,303 ,1997).

Η λειτουργία του δείκτη βασίζεται στη διάχυση ενός ιξωδοελαστικού υλικού σε μια φωτο-αντανακλαστική πορώδη μήτρα με ρυθμό, εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία. Αποτέλεσμα της διάχυσης είναι η σταδιακή μεταβολή της διαπερατότητας του φωτός μέσα από την πορώδη μήτρα. Η μεταβολή αυτή δίνει ορατή απόκριση.

Ο ρυθμός απόκρισης του δείκτη και η θερμοκρασιακή εξάρτηση ελέγχονται από τη διαμόρφωση του δείκτη, από τη συγκέντρωση του πολυμερούς που διαχέεται καθώς και από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Πριν την ενεργοποίηση του δείκτη η πορώδης μήτρα είναι διαχωρισμένη από το πολυμερές, που βρίσκεται προσκολλημένη σε αυτοκόλλητη ταινία. Κατά την ενεργοποίηση η αυτοκόλλητη ταινία προσκολλάται στην ετικέτα του δείκτη και αρχίζει το φαινόμενο της διάχυσης.

Οι δείκτες 3M Monitor Mark® φαίνονται στο επόμενο σχήμα:

Εικόνα 2.5 *Δείκτης διάχυσης 3M Monitor Mark*

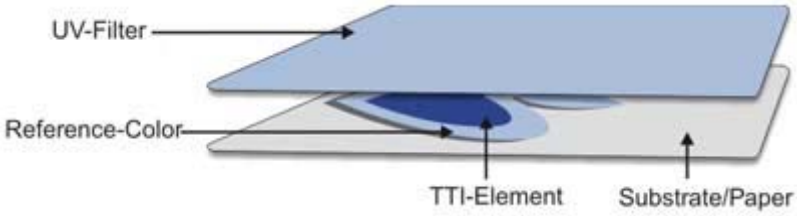
2.6.2 Φωτοχημικοί χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες

Ένας από τους σημαντικότερους δείκτες είναι ο TTI Onvu. Πρόκειται για φωτοχημικό TTI, που δημιουργήθηκε από ερευνητές της ελβετικής εταιρίας **Ciba** σε συνεργασία με ερευνητική ομάδα της εταιρίας **Freshpoint** (D. Haarer, Y. Eichen αριθμός πατέντας WO 99/39197). Ο δείκτης αυτός ενεργοποιείται ύστερα από έκθεσή του σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV) για χρονικό διάστημα μερικών δευτερολέπτων. Ο δείκτης παρουσιάζεται στην εικόνα 2.6 .

Εικόνα 2.6 *Φωτοχημικόι δείκτες OnVu.*

Φωτοευαίσθητες ενώσεις όπως βενζυλοπυριδίνες που βρίσκονται στο πολυμερικό κρύσταλλο του TTI, διεγείρονται και αποκτούν έντονο μπλε χρωματισμό με την έκθεση του δείκτη σε χαμηλά μήκη φωτός (UV), ως αποτέλεσμα της αντίδρασης μεταφοράς ριζών. Το εσωτερικό του μήλου (ή θερμομέτρου για το δεύτερο τύπο tti που παρουσιάζεται στην εικόνα 2.6) έχει έντονο μπλε χρωματισμό αμέσως μετά την ενεργοποίηση, το οποίο σταδιακά φθίνει με χρονο-θερμοκρασιακά εξαρτώμενο ρυθμό έως ότου γίνει σχεδόν λευκός κατά το πέρας της φωτοχημικής αντίδρασης.

Μετά την ενεργοποίηση ο φωτοχημικός δείκτη OnVu δεν πρέπει να επηρεάζεται από την υπεριώδη ακτινοβολία του περιβάλλοντος στην οποία εκτίθεται, καθώς μπορεί να ξανά-ενεργοποιηθεί, αλλά μόνο από την θερμοκρασία δείχνοντας το χρονο-θερμοκρασιακό ιστορικό στο οποίο έχει εκτεθεί. Γι' αυτό το λόγο τα τελευταία χρόνια, μετά την ενεργοποίηση του φωτοχημικού δείκτη OnVu πραγματοποιείται επικόλληση ειδικού UV-Vis φίλτρου στην επιφάνεια του (εικόνα 2.7).



Εικόνα 2.7 *Φωτοχημικός δείκτης OnVu με φίλτρο*

Η ίδια εταιρεία έχει δημιουργήσει και ένα νέο τύπο φωτοχημικού TTI, τον Logistics. Οι δείκτες Logistics έχουν αρχή λειτουργίας ίδια με τους δείκτες OnVu ωστόσο παρέχουν μια επιπλέον οργανοληπτική διαδικασία αντίληψης του αποχρωματισμού του εσωτερικού του δείκτη.

Γύρω από την εσωτερική περιοχή του δείκτη που ενεργοποιείται με έκθεσή του σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV) υπάρχει τετραμερής χρωματική κλίμακα (A, B, C, D) που βοηθάει τον καταναλωτή να αντιληφθεί καλύτερα το βαθμό αποχρωματισμού του δείκτη.

Εικόνα 2.8 *Φωτοχημικός δείκτης Logistics*

Ένας ακόμη νέος τύπος φωτοχημικού TTI , της ίδιας εταιρείας, είναι ο Onvu Ice. Ο δείκτης αυτός καθιστά άμεσα ορατή οποιαδήποτε διαταραχή υποστεί η αλυσίδα κατάψυξης. Ενδείκνυται για προϊόντα όπως παγωτά, κατεψυγμένα κρέατα, πουλερικά, λαχανικά και έτοιμα γεύματα.

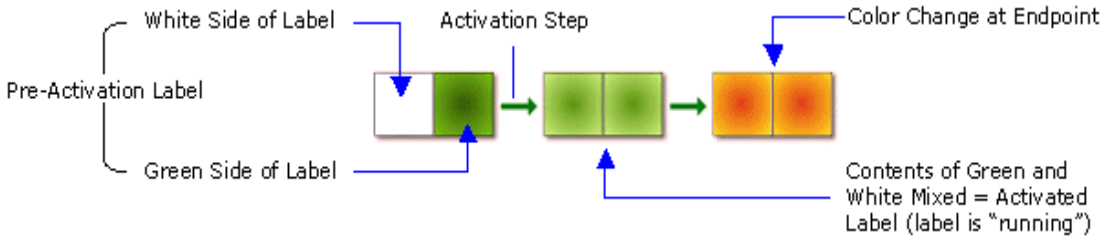
Εικόνα 2.9 *Φωτοχημικός δείκτης Onvu Ice*

Εικόνα 2.10 *Φωτοχημικοί δείκτες Onvu εφαρμοσμένοι σε* προϊόντα

2.6.3 Ενζυμικοί δείκτες

Η αρχή λειτουργίας του ενζυμικού δείκτη του οφείλεται στην πτώση του pH, που είναι αποτέλεσμα της ελεγχόμενης ενζυμικής υδρόλυσης ενός υποστρώματος λιπιδίου (US patents 4,043,871 και 4,284,719). Παράδειγμα ενζυμικού δείκτη είναι ο δείκτης Vitsab Time Temperature Indicator, και είναι διάδοχος του I-Point Time Temperature Monitor (Vitsab A.B., Malmö, Sweden). Πριν λάβει χώρα η ενεργοποίηση του δείκτη το ένζυμο και το υπόστρωμα βρίσκονται σε δύο ανεξάρτητους χώρους. Ο ένας περιέχει υδατικό διάλυμα ενός λιπολυτικού ενζύμου, όπως είναι η παγκρεατική λιπάση, ενώ ο άλλος χώρος περιέχει υπόστρωμα λιπιδίου προσροφημένο σε κονιοποιημένο φορέα από πολυβινυλοχλωρίδιο.

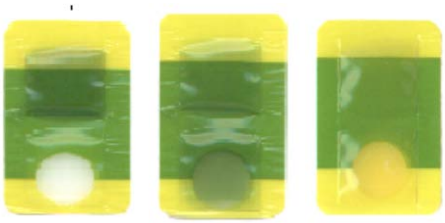
Η ενεργοποίηση του δείκτη πραγματοποιείται με εφαρμογή μηχανικής πίεσης στο φράγμα των δύο χώρων. Με τη ρήξη του φράγματος προκύπτει ανάμειξη του ενζύμου με το υπόστρωμα και έτσι ξεκινά η αντίδραση της υδρόλυσης (εικόνα 2.9).



Εικόνα 2.9: *Απεικόνιση χρωμάτων ενζυμικού TTI πριν την ενεργοποίηση, μετά και στην λήξη του.*

Η υδρόλυση του υποστρώματος προκαλεί απελευθέρωση οξέος και συνεπώς πτώση του pH, που με τη σειρά της προκαλεί χρωματική αλλαγή στο δείκτη του pH από σκούρο πράσινο σε φωτεινό κίτρινο ή κόκκινο. Ανάλογα με την επιδιωκόμενη διάρκεια ζωής του δείκτη και τα θερμοκρασιακά εύρη μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικοί συνδυασμοί τύπου και συγκέντρωσης ενζύμου-υποστρώματος. Τα αρχικά και τελικά χρώματα αναφοράς εκτυπώνονται γύρω από το παράθυρο της αντίδρασης, έτσι ώστε να είναι πιο εύκολη η οπτική αναγνώριση και εκτίμηση της χρωματικής αλλαγής.

Επίσης, η συνεχής χρωματική αλλαγή μπορεί να μετρηθεί με τα κατάλληλα όργανα (Taoukis and Labuza, 1989). Τα TTI τύπου B εμφανίζουν μεγάλη διάρκεια ζωής εάν διατηρηθούν υπό κατάψυξη.
Στην εικόνα 2.10 απεικονίζονται αυτού του είδους οι χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες.



Εικόνα 2.10 *Ενζυμικό TTI τύπου B (πράσινο ⟶ κίτρινο)*

Η εταιρεία **VITSAB** (VITSAB A.B., Malmö, Sweden) έχει κατασκευάσει πληθώρα ενζυμικών TTI από τη δεκαετία του ’80 έως σήμερα. Χαρακτηριστικό γνώρισμα των TTI της συγκεκριμένης εταιρείας είναι η ευρεία κλίμακα των ενεργειών ενεργοποίησης Ea, η οποία κυμαίνεται από 12 – 27 kcal/mole. Η μεγάλη αυτή ακτίνα εμβέλειας οφείλεται στο γεγονός ότι σαν υπόστρωμα για την ενζυμική αντίδραση μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλά και διαφορετικά λιπίδια καθένα από τα οποία δίνει και μια διαφορετική ενέργεια ενεργοποίησης.

Οι δείκτες της Vitsab μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τα εξής κριτήρια:

- **Είδος ενζύμου και υποστρώματος.**
- **Συγκέντρωση και αναλογία ενζύμου – υποστρώματος.**
- **Διακριτικά στάδια χρωματικής αλλαγής**.

Έτσι για καθένα από τα παραπάνω κριτήρια προκύπτουν διαφορετικοί τύποι και ονομασίες δεικτών.

<u>Ταξινόμηση με βάση το είδος του ενζύμου και του υποστρώματος</u>

Αναλόγως του τύπου του υποστρώματος προκύπτουν διαφορετικοί τύποι TTI με διαφορετικά χαρακτηριστικά απόκρισης και θερμοκρασιακή ευαισθησία (VITSAB A.B., Malmo, Sweden 2006), όπως φαίνεται και στον πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2 *Διαφορετικοί τύποι Vitsab TTI αναλόγως του τύπου του υποστρώματος.*

Τύπος	Ένζυμο	Υπόστρωμα
L	παγκρεατική λιπάση	τριλαουρίνη
P	παγκρεατική λιπάση	τριπαλμιτίνη
B	παγκρεατική λιπάση	τριβουτυρίνη
C	παγκρεατική λιπάση	τρικαπροΐνη
M	παγκρεατική λιπάση	μυριστικός μεθυλεστέρας
LP	παγκρεατική λιπάση	τριλαουρίνη-τριπαλμιτίνη
LM	παγκρεατική λιπάση	τριλαουρίνη-μυριστικός μεθυλεστέρας
νέος τύπος LP	Λιπάση μικροβιακής προέλευσης (Rhizopus Oryzae lipase)	τριλαουρίνη-τριπαλμιτίνη
νέος τύπος M	Λιπάση μικροβιακής προέλευσης (Rhizopus Oryzae lipase)	μυριστικός μεθυλεστέρας

Ταξινόμηση με βάση τη συγκέντρωση και την αναλογία ενζύμου – υποστρώματος

Οι αναλογίες ενζύμου – υποστρώματος προσδιορίζουν διαφορετικές διάρκειες ζωής και σε διαφορετικά θερμοκρασιακά φάσματα. Μερικά παραδείγματα παρουσιάζονται στον πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3 *Διαφορετικοί τύποι Vitsab TTI με βάση διαφορετικές αναλογίες ενζύμου-υποστρώματος.*

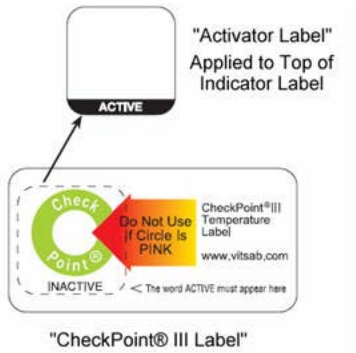
Τύπος	Θερμοκρασία	Χρονική διάρκεια
M4-30	4°C	30 ημέρες
M4-5	4°C	5 ημέρες
L5-24	5°C	24 ημέρες
L5-8	5°C	8 ημέρες
LM10-2	10°C	2 ημέρες

Ταξινόμηση με βάση τα στάδια της χρωματικής αλλαγής

Ανάλογα με τα διακριτά στάδια χρωματικής αλλαγής τα ενζυμικά TTI της VITSAB διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- **<u>Δίχρωμοι</u>** <u>(Bicolor) TTI</u>: Στα TTI αυτά κατά την ενεργοποίηση το "παράθυρο ελέγχου" φέρει βαθύ πράσινο χρωματισμό, ο οποίος καταλήγει σε κίτρινο στο τέλος της αντίδρασης.

- **<u>Τρίχρωμοι</u>** <u>(Tricolor) TTI</u>: Στα TTI αυτά πριν την ενεργοποίηση τους το ένζυμο είναι διαχωρισμένο και το χρώμα του "παράθυρου ελέγχου" του δείκτη είναι λευκό, κατά την ενεργοποίηση του φέρει βαθύ πράσινο χρωματισμό, ο οποίος στη μέση της αντίδρασης γίνεται κίτρινος και στο τέλος της αντίδρασης κόκκινος (VITSAB A.B., Malmö, Sweden 2005), όπως φαίνεται στις επόμενες εικόνες 2.11 και 2.12:



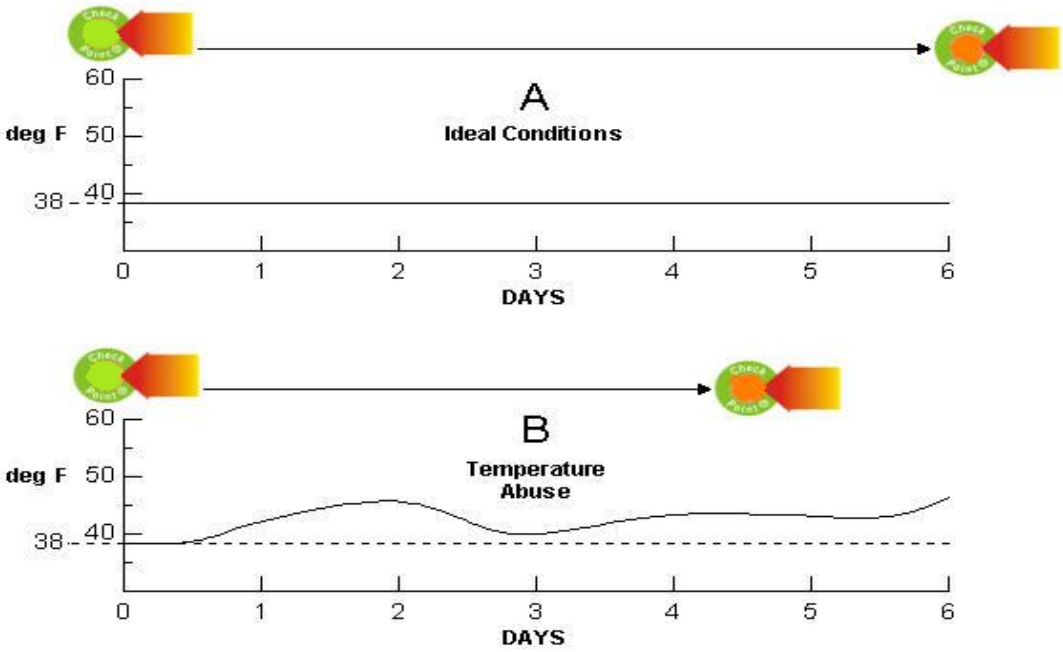
Εικόνα 2.11 *Tricolor TTI. VITSAB πριν ενεργοποιηθεί*

Εικόνα 2.12 *Tricolor TTI μετά την ενεργοποίηση. VITSAB (πράσινο→κίτρινο→πορτοκαλί)*

Τα τρίχρωμα *TTI* εξυπηρετούν διαφορετικούς σκοπούς από αυτούς των δίχρωμων TTI. Συγκεκριμένα, παρέχουν τη δυνατότητα ένδειξης της ενδιάμεσης κατάστασης του τροφίμου (κίτρινος χρωματισμός του δείκτη) και όχι μόνο των ακραίων καταστάσεων του φρέσκου (πράσινος χρωματισμός του δείκτη) και μη φρέσκου (πορτοκαλί χρωματισμός του δείκτη).

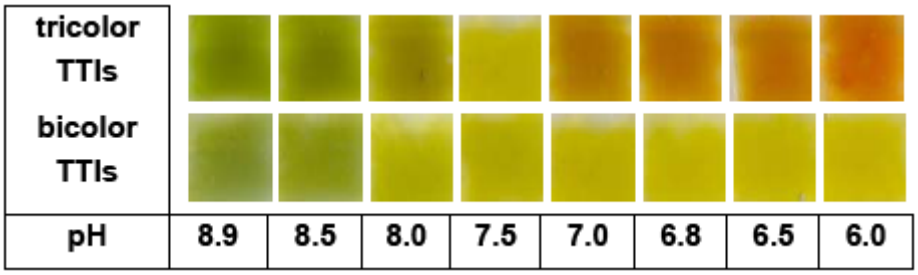
Αντίθετα τα δίχρωμα TTI παρέχουν ενδείξεις για τις ακραίες καταστάσεις του φρέσκου (πράσινος χρωματισμός) και του μη φρέσκου (κίτρινος χρωματισμός) και επομένως βρίσκουν εφαρμογή σε περιπτώσεις όπου είναι αναγκαία μόνο η γνώση του αποδεκτού και του μη αποδεκτού και όχι του επιπέδου φρεσκότητας. Επίσης, οι δύο τύποι δεικτών απευθύνονται σε διαφορετικές ομάδες ατόμων.

Στο καταναλωτικό κοινό περισσότερο κατανοητοί είναι οι τρίχρωμοι δείκτες, αφού είναι ευκολότερη η παρακολούθηση των σταδίων χρωματικής μεταβολής, ενώ οι δίχρωμοι δείκτες είναι λιγότερο κατανοητοί εκτός και εάν συνοδεύονται από χρωματική κλίμακα. Παρόλα αυτά οι δίχρωμοι TTI μπορούν να χρησιμοποιηθούν ευρέως από τη βιομηχανία, αλλά και από άλλους εμπλεκόμενους φορείς στην αλυσίδα τροφίμων.



Εικόνα 2.13 *Αντιστοίχηση θερμοκρασίας με υποθετικού χρόνου ζωής ενός τρίχρωμου ενζυμικού TTI*

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η χρωματική κλίμακα και η αντίστοιχη τιμή pH για τα ενζυμικά TTI της **VITSAB**.



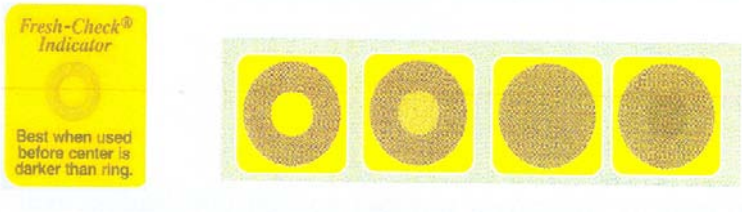
Εικόνα 2.14 *Χρωματική κλίμακα και τα αντίστοιχα pH για τα TTI της VITSAB*

Επίσης, πρόσφατα αναπτύχθηκε και ένας καινούργιος ενζυμικός χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης, η αρχή λειτουργίας του οποίου βασίζεται στην ενζυμική υδρόλυση μεταξύ της αμυλάσης και του αμύλου.

2.6.4 Πολυμερικοί δείκτες

Στους πολυμερικούς δείκτες ανήκουν οι δείκτες Lifelines Freshness Monitor® και Fresh-Check®, οι οποίοι βασίζουν την αρχή λειτουργίας τους σε μια αντίδραση πολυμερισμού (Patel and Yang, 1983; Patel et al., 1977; Patel and Yee, 1980; Fields and Prusik, 1986), η οποία λαμβάνει χώρα σε στερεή φάση.

Αναλυτικά, πολυμερίζονται κρύσταλλοι διακετυλενίου (R-C=C-C=C-R), δίνοντας πολυμερές έντονου χρώματος. Ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού η κρυσταλλική δομή του μονομερούς δε μεταβάλλεται, ενώ οι κρύσταλλοι του πολυμερούς διαμορφώνονται σε ευθύγραμμη αλυσίδα, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μια διάσταση στις οπτικές τους ιδιότητες (Patel and Yang, 1983). Η απόκριση του TTI είναι η μεταβολή του χρώματος, η οποία μετράται σαν μείωση της ανακλασιμότητας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Ο δείκτης Freshness Monitor αποτελείται από ένα ορθογώνιο κομμάτι αντικολλητικού χαρτιού, στο μπροστινό μέρος του οποίου υπάρχει μια λωρίδα με μια λεπτή επίστρωση άχρωμου μονομερούς του διακετυλενίου καθώς και δύο κωδικοί. Ο ένας κωδικός είναι για το προϊόν και ο άλλος ταυτοποιεί το μοντέλο του δείκτη. Ο δείκτης Fresh-Check® είναι στρογγυλός και το χρώμα του ενεργού κέντρου του TTI συγκρίνεται με το χρώμα αναφοράς του "δαχτυλιδιού " , που περιβάλει το ενεργό κέντρο του δείκτη. Ο συγκεκριμένος δείκτης απεικονίζεται στην εικόνα 2.15.

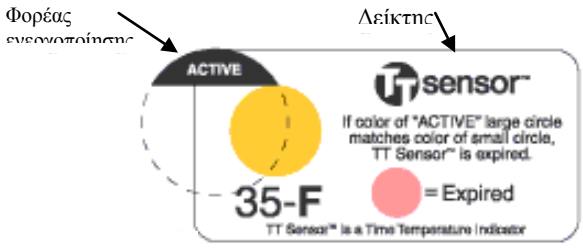


Εικόνα 2.15 *Δείκτης Fresh-Check*

2.6.5 Δείκτης Διάχυσης

Η εταιρία **Avery-Dennison** δημιούργησε το 2005 τους δείκτες **TTSensor** ™. Πρόκειται για δείκτες των οποίων το χρώμα μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου και της θερμοκρασίας από κίτρινο σε έντονο φούξια. Η χρωματική μεταβολή προκαλείται από ένα φθορίζοντα δείκτη pH λόγω της μεταβολής της συγκέντρωσης πολικής πολυμερικής ένωσης, που διαχέεται μεταξύ δύο πολυμερικών στοιβάδων.

Για την ενεργοποίηση των δεικτών αυτών διατίθενται από την εταιρεία ετικέτες, που προσκολλώνται πάνω στον κίτρινο κύκλο και έτσι γίνεται η έναρξη της αντίδρασης. Στις εικόνες 2.16 και 2.17 φαίνεται ο δείκτης και η χρωματική του διαβάθμιση, αντίστοιχα.



Εικόνα 2.16 *Δείκτης TT Sensor (τύπος 35-F)*

Εικόνα 2.17 *Χρωματική διαβάθμιση του TT Sensor.*

Σημειώνεται ότι ανάλογα με τον τύπο των αντιδραστηρίων υπάρχουν διάφορα είδη TT Sensor™, όπως ο 35-F, ο 35-K και ο 35-P.

Ένας δείκτης, με αρχή λειτουργίας παρόμοια του TT sensor είναι ο **freshQ**™, που κυκλοφόρησε πρόσφατα από την εταιρεία **FQSI** και παρουσιάζεται στην εικόνα 2.18

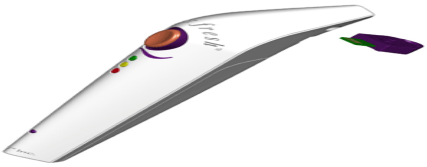
Εικόνα 2.18 *Δείκτης fresh Q™*

Ο δείκτης μέσω του μηχανισμού του μπορεί να μεταβάλλει το χρώμα του με ρυθμό εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία και το χρόνο από έντονο πορτοκαλί σε γκρι (εικόνα 2.18).

Εικόνα 2.19 *Δείκτης fresh Q™*

Ο δείκτης (εικόνα 2.19) αλλάζει χρώμα από πορτοκαλί σε καφέ και η ένδειξη αυτή υπονοεί την ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου στο τρόφιμο.

Ο δείκτης συνοδεύεται από ένα ηλεκτρονικό μηχάνημα (εικόνα 2.20), το Sensor*fresh*Q™, που μετράει με ένα κλικ πάνω στο προϊόν τη μικροβιακή πυκνότητα του προϊόντος.

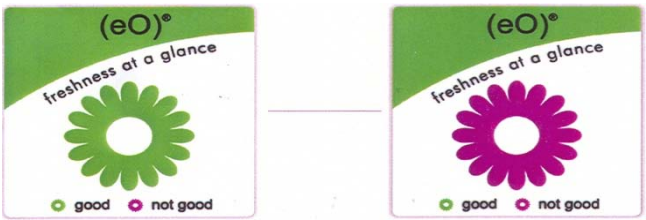


Εικόνα 2.20 *Μηχάνημα SensorfreshQ™*

Το Sensor*fresh*Q™ είναι ιδιαίτερα χρήσιμο ως "συμπλήρωμα" του TTI, αφού δίνει τη δυνατότητα του έμμεσου υπολογισμού του μικροβιακού φορτίου του δείγματος ανεξάρτητα από το χρονο-θερμοκρασιακό προφίλ στο οποίο φυλάσσεται ένα τρόφιμο, με αποτέλεσμα να μπορούν να ελέγχονται τα προϊόντα πριν την αποθήκευσή τους σε κάποιο στάδιο της ψυκτικής αλυσίδας και να εντοπίζονται άμεσα αυτά, που εκ των προτέρων φέρουν υψηλό μικροβιακό φορτίο.

2.6.6 Μικροβιολογικοί χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες

Ένα **μικροβιολογικό** TTI είναι το **(eO) TTI** (CRYOLOG, Gentilly, France) της εταιρείας **Cryolog**, που κυκλοφόρησε μέσα στο 2006. Η απόκριση του δείκτη είναι η μεταβολή χρώματος ως αποτέλεσμα της μεταβολής του pH με την επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου. Η μείωση του pH είναι αποτέλεσμα της ανάπτυξης γαλακτικών βακτηρίων και εκφράζεται σαν αλλαγή του χρώματος μέσο του κατάλληλου δείκτη pH. Το συγκεκριμένο TTI εικονίζεται στην εικόνα 2.21.



Εικόνα 2.21 *Ο δείκτης eO της εταιρίας Cryolog*

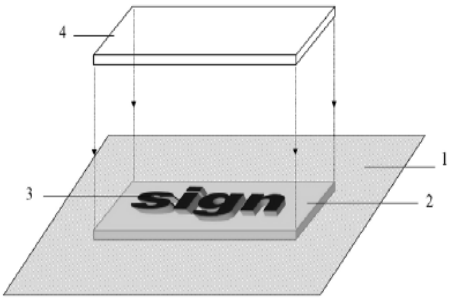
Το “λουλούδι” που εικονίζεται στο TTI είναι πράσινο κατά την ενεργοποίηση ενώ όταν το τρόφιμο φτάσει σε επίπεδο αλλοίωσης που το καθιστά ακατάλληλο για κατανάλωση το λουλούδι γίνεται κόκκινο.

Επίσης, ένα άλλο **μικροβιολογικό** TTI είναι το **Traceo** της εταιρείας **Cryolog**, που εικονίζεται στην εικόνα 2.22. Αρχικά, ο γραμμωτός κώδικας είναι ευδιάκριτος και ευανάγνωστος αλλά στην πορεία ο δείκτης παύει να είναι διαφανής εξαιτίας μικροβιακής αντίδρασης, η οποία καθιστά τον κώδικα μη ορατό.

Εικόνα 2.22 *Δείκτης Traceo της εταιρίας Cryolog*

2.6.7 Χημικός - Χρωματομετρικός χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης

Το 2008 αναπτύχθηκε ένα νέο, πρωτοποριακό χρωματομετρικό TTI, η αρχή λειτουργίας του οποίου στηρίζεται σε μελάνι το οποίο εξαφανίζεται μετά από την πάροδο μιας συγκεκριμένης χρονικής περιόδου (Galagan and Su, 2008). Ο συγκεκριμένος χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης έχει μια πολυστρωματική δομή. Η εικόνα 2.23 απεικονίζει τα στρώματα της κατασκευής του TTI, τα οποία περιλαμβάνουν ένα πολυμερικό υπόβαθρο για την εκτύπωση, την εκτυπωμένη ένδειξη καθώς και μια διαφανή πολυμερική επίστρωση πάνω από την ένδειξη. Η ένδειξη “φρέσκο” μπορεί να εκτυπωθεί σε οποιοδήποτε εύκαμπτο ή άκαμπτο υπόστρωμα.

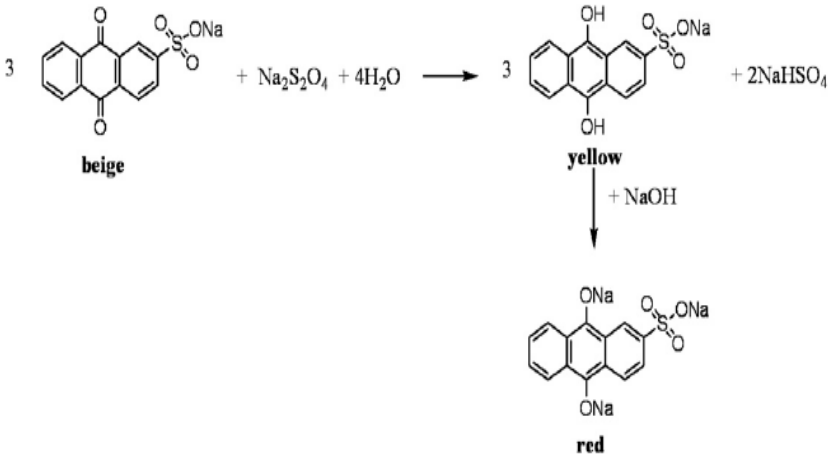


Εικόνα 2.23 *Η κατασκευή του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη.*
(1-υπόστρωμα, 2-υπόβαθρο για εκτύπωση, 3-εκτυπωμένη ένδειξη, 4- διαφανής πολυμερική επίστρωση)

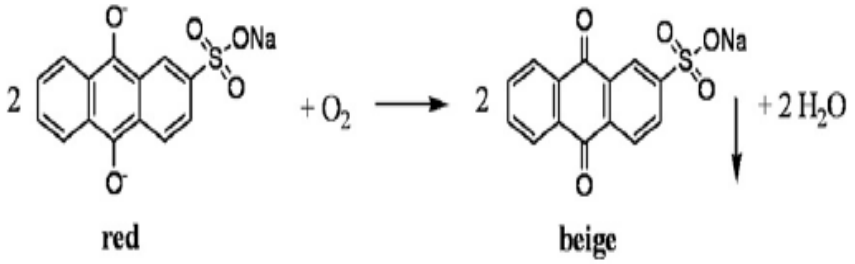
Ο δείκτης περιέχει ένα παράγωγο ανθρακοκινόνης μπεζ χρώματος – sodium anthraquinone β-sulfonate-, το οποίο δύναται να αναχθεί σε έγχρωμα μόρια

κόκκινου χρώματος. Στη συνέχεια τα μόρια που έχουν αναχθεί αντιδρούν με οξυγόνο με αποτέλεσμα να χάνουν το έντονο χρώμα τους και να επιστρέφουν στο αρχικό τους. Ο χρόνος οξείδωσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, οι οποίοι μπορούν να υπολογιστούν και να προβλεφθούν.

Οι αντιδράσεις αναγωγής και οξείδωσης του συγκεκριμένου δείκτη παρουσιάζονται στις εικόνες 2.24 και 2.25 αντίστοιχα.



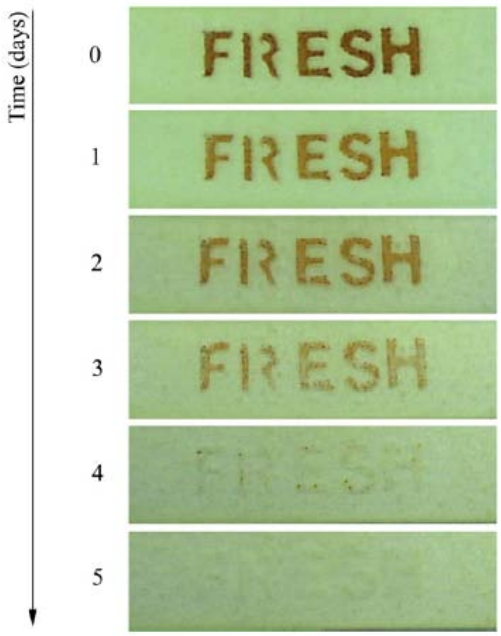
Εικόνα 2.24 *Αντίδραση αναγωγής του παραγώγου της ανθρακοκινόνης με οξινο θειώδες νάτριο και υδροξείδιο του νατρίου*



Εικόνα 2.25 *Αντίδραση οξείδωσης του μελανιού*

Ο χρόνος αποχρωματισμού του δείκτη εξαρτάται τόσο από το ρυθμό διάχυσης του οξυγόνου κατά μήκος της πολυακρυλικής προστατευτικής επίστρωσης όσο και από τη θερμοκρασία. Κάθε ακρυλική επίστρωση παρουσιάζει διαφορετική διαπερατότητα οξυγόνου, η οποία είναι άμεσα συνδεόμενη με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του πολυακρυλικού υλικού.

Στην εικόνα 2.26 φαίνεται ο αποχρωματισμός του συγκεκριμένου TTI με την πάροδο του χρόνου. Η θερμοκρασία αναφοράς είναι 25°C.



Εικόνα 2.26 *Αποχρωματισμός του TTI στους 25°C*

2.6.8 Δείκτες Ανίχνευσης Οξυγόνου (O_2Sense)

Ο δείκτης O_2Sense προορίζεται κυρίως για προϊόντα σε συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας (MAP) και είναι δύο διαφορετικών ειδών :

- Ενας αναγνώσιμος με γυμνό μάτι δείκτης που δίνει μια σαφή οπτική ένδειξη μέσω της χρωματικής αλλαγής για αν το οξυγόνο στο εσωτερικό της κλειστής συσκευασίας του τροφίμου βρίσκεται στα εγκεκριμένα όρια. Ο συγκεκριμένος δείκτης προορίζεται για να ειδοποιεί τους παραγωγούς, τους πωλητές, αλλά και τους καταναλωτές για ενδεχόμενη παραβίαση της ακεραιότητας της συσκευασίας, η οποία πιθανότατα θα μπορούσε να καταστήσει ένα προϊόν ως μη ασφαλές για κατανάλωση.

- Ένας δεύτερος τύπος δείκτη O_2Sense, ο οποίος δίνει τη δυνατότητα στιγμιαίας ανάγνωσης της ακριβής συγκέντρωσης του οξυγόνου στο εσωτερικό της συσκευασίας με κατάλληλο μηχάνημα μέτρησης. Προορίζεται να χρησιμοποιηθεί σαν ένα μέσο διασφάλισης ποιότητας στη γραμμή παραγωγής, ώστε το παραγόμενο προϊόν να συσκευάζεται στα σωστά επίπεδα συγκέντρωσης οξυγόνου.

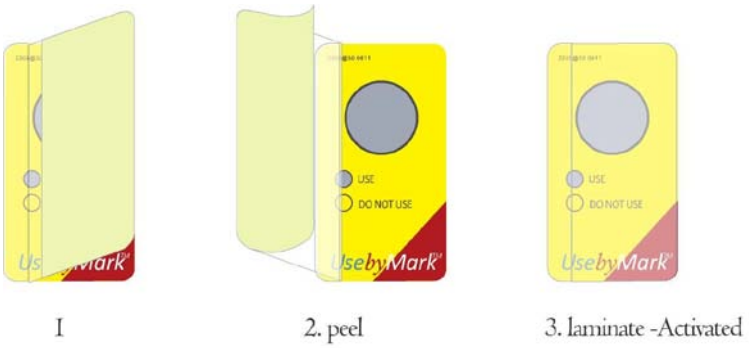
Και οι δύο τύποι δεικτών ανίχνευσης οξυγόνου O_2Sense προορίζονται για προϊόντα που η λανθασμένη συγκέντρωση του οξυγόνου στο εσωτερικό της συσκευασίας θα μπορούσε να υποβαθμίσει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ή και να το καταστήσει επικίνδυνο για κατανάλωση. Τέτοιου είδους προϊόντα

αποτελούν το κρέας, τα ψάρια, τα έτοιμα γεύματα, τα γαλακτοκομικά προϊόντα κτλ. Οι δείκτες O_2Sense αναπτύσσονται από την εταιρία Freshpoint και δεν είναι ακόμα διαθέσιμοι στην αγορά.

Εικόνα 2.27 *Ο δείκτης O_2Sense*

2.6.9 Δείκτες Τεχνολογίας CoolVu

Η εταιρία Freshpoint έχει δημιουργήσει το 2012 τους δείκτες CoolVu. Πρόκειται για δείκτες των οποίων η επιφάνεια, αποτελούμενη από ένα λεπτό στρώμα αλουμινίου, διαλύεται (χάραξη) με την πάροδο του χρόνου και της θερμοκρασίας αποκαλύπτοντας μία έντονη κίτρινη επιφάνεια. Οι δείκτες CoolVu αποτελούνται από δύο αυτόνομες ετικέτες. Η πρώτη αποτελείται από μία τυπωμένη ετικέτα αλουμινίου, ενώ η δεύτερη είναι μια διαφανής μεβράνη που φέρει το χαρακτικό στο συγκολλητικό της στρώμα.

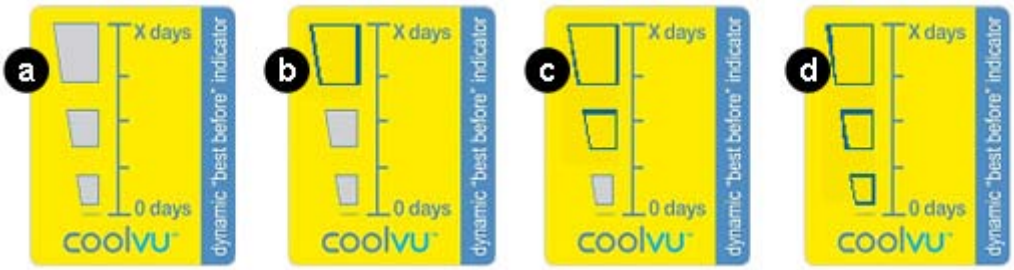


Εικόνα 2.28 *Η ενεργοποίηση του δείκτη CoolVu*

Η ενεργοποίηση της ετικέτας επιτυγχάνεται τοποθετώντας τη συγκολλητική ετικέτα στην επιφάνεια του λεπτού στρώματος αλουμινίου. Στη πρώτη φάση που ακολουθεί εκείνη της ενεργοποίησης, το στρώμα του αλουμινίου γινεται λεπτότερο συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου. Διατηρεί όμως την αρχική του όψη που μοιάζει με εκείνη ενός καθρέπτη. Σε πιο προχωρημένο στάδιο της διαδικασίας το ενεργό σημείο μετατρέπεται από μεταλλικό καθρέφτη σε μαύρο. Προς το τέλος της ζωής του δείκτη, το ενεργό σημείο αποκτά σταδιακά το χρώμα που βρίσκεται τυπωμένο στο πίσω μέρος του (έντονο κίτρινο) και στο τέλος της ζωής του, το πλήρες χρώμα του φόντου αποκαλύπτεται πλήρως.

Εικόνα 2.29 *Η εξέλιξη του δείκτη CoolVu από την ενεργοποίηση του έως και τη λήξη του*

Ακόμη μία άλλη προσέγγιση για να καταστεί περισσότερο ορατή η εξέλιξη χρόνου-θερμοκρασίας είναι η εκτύπωση της ετικέτας με τέτοιο τρόπο ώστε το δραστικό σημείο χωρίζεται σε τρεις τομείς, ο καθένας από τους οποίους να μεταβάλλεται με διαφορετικό ρυθμό.



Εικόνα 2.30 *Η εξέλιξη του δείκτη CoolVu χωρισμένου σε τρεις τομείς από την ενεργοποίηση του έως και τη λήξη του*

Από τους παραπάνω δείκτες η απόκριση του φωτοχημικού OnVu TTI καθώς και επιλεγμένων ενζυμικών δεικτών της εταιρίας Vitsab αποτέλεσαν το αντικείμενο μελέτης της συγκεκριμένης εργασίας. Η κινητική μελέτη της απόκρισης των TTI βασίστηκε στις αρχές, που αναλύονται παρακάτω.

2.7 Κινητική απόκρισης των TTI

Η μετρήσιμη απόκριση ενός δείκτη εκδηλώνεται ως αποτέλεσμα ενός βιολογικού, φυσικού, χημικού, φυσικοχημικού ή φωτοχημικού φαινομένου. Ο ρυθμός εξέλιξης του φαινομένου αυτού εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία, όσο και από το χρόνο. Για την ορθή κρίση, αξιολόγηση, χρήση και εφαρμογή της απόκρισης των δεικτών είναι απαραίτητο να έχουν προηγηθεί τα εξής:

- ✓ Ακριβής καθορισμός των χαρακτηριστικών απόκρισης του TTI.
- ✓ Περιγραφή της κινητικής του με μαθηματικό τρόπο.

Έτσι, γίνεται χρήση μιας κινητικής προσέγγισης, με στόχο τη δημιουργία ενός μαθηματικού μοντέλου το οποίο θα χαρακτηρίζει τη συμπεριφορά του TTI, παρόμοιας με την κινητική της ποιοτικής υποβάθμισης των τροφίμων.

Εάν τεθεί ως X η μετρήσιμη μεταβολή του δείκτη, τότε είναι απαραίτητο να αναζητηθεί μια συνάρτηση F(X) της μορφής:

$$\mathbf{F(X)=kt} \tag{2.1}$$

Όπου: **F(X)** η συνάρτηση απόκρισης του TTI
k η σταθερά του ρυθμού, που εξαρτάται από τη θερμοκρασία

Εφόσον το φαινόμενο, στο οποίο οφείλεται η απόκριση του TTI (π.χ. χημικές αντιδράσεις, βιολογικές αντιδράσεις, ιξώδης ροή, διάχυση) ακολουθεί μια θερμοκρασιακή εξάρτηση τύπου Arrhenius, τότε και η σταθερά k θα εμφανίζει την ίδια θερμοκρασιακή εξάρτηση και συνεπώς θα ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$k = k_I \exp\left(\frac{-E_{AI}}{RT}\right) \tag{2.2}$$

Όπου: $\mathbf{k_I}$ **,** $\mathbf{E_{AI}}$ οι κινητικές παράμετροι του συστήματος

Για ένα δείκτη TTI, ο οποίος εκτίθεται στην ίδια θερμοκρασιακή κατανομή στην οποία εκτίθεται το τρόφιμο T(t), η συνάρτηση απόκρισής του σε χρόνο t μπορεί να περιγραφεί από την παρακάτω εξίσωση:

$$\mathrm{F(X)_t} = \int_0^t \mathrm{kdt} = \mathrm{k_I}\int_0^t \exp\left(-\mathrm{E_{AI}}/\mathrm{RT(t)}\right)\mathrm{dt} \tag{2.3}$$

Η $F(X)_t$ συναρτήσει της δραστικής θερμοκρασίας θα δίνεται από τη σχέση:

$$F(X)_t = k_I \exp(-E_{AI} / RT_{eff}) \tag{2.4}$$

2.8 Αντιστοίχιση απόκρισης TTI με την ποιότητα των τροφίμων

Η κατανόηση της ισχυρής επίδρασης που έχει η θερμοκρασία διατήρησης στην ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων αποτέλεσε το έναυσμα για την ανάπτυξη των TTI. Ο συσχετισμός όμως της απόκρισης των δεικτών με μια τιμή που να αποτελεί έκφραση της ποιότητας των τροφίμων δεν είναι άμεσος.

Αρχική προσέγγιση αυτού του συσχετισμού επιτεύχθηκε μέσω της θεώρησης μιας συνολικής καμπύλης θερμοκρασιακής εξάρτησης (ή μιας ζώνης μεταξύ δύο καμπυλών) της διάρκειας ζωής (προσέγγιση σημείου λήξης) μιας γενικής τάξης τροφίμων – π.χ. κατεψυγμένα τρόφιμα – και η κατασκευή ενός δείκτη με όμοια καμπύλη θερμοκρασιακής εξάρτησης, όσον αφορά τον απαιτούμενο χρόνο για κάποιο συγκεκριμένο σημείο της κλίμακας (Renier and Morin, 1962).

Παρ’ όλα αυτά γρήγορα διαπιστώθηκε ότι μια γενίκευση σαν αυτή δεν ήταν καθόλου αξιόπιστη, αφού ακόμα και τρόφιμα του ίδιου τύπου παρουσίαζαν

σημαντικές διαφορές στην συμπεριφορά της ποιοτικής υποβάθμισης και τη θερμοκρασιακή εξάρτηση – π.χ. τα κατεψυγμένα τρόφιμα είχαν ένα διάστημα τιμών Q_{10} από 2 μέχρι 17 (Bengtsson et al., 1972).

Συνεπώς, κρίθηκε ότι η θερμοκρασιακή εξάρτηση της συμπεριφοράς των TTI πρέπει να ταιριάζει με αυτή του συγκεκριμένου τροφίμου το οποίο εξετάζεται (Haykawa and Wong, 1974; Krammer and Farquhar, 1976). Η συγκεκριμένη προσέγγιση απαιτούσε την ύπαρξη μεγάλου αριθμού TTI και αυτό ήταν πρακτικά αδύνατο. Εξάλλου, μια άλλη σημαντική παράλειψη ήταν το γεγονός ότι οι καμπύλες συσχετισμού της απόκρισης με τη θερμοκρασία για τα TTI και της ποιοτικής υποβάθμισης με τη θερμοκρασία για τα τρόφιμα θα έπρεπε να έχουν την ίδια μορφή (π.χ. γραμμική). Η πολυπλοκότητα αντιστοίχισης της απόκρισης των δεικτών με την ποιότητα των προϊόντων, είχε ως αποτέλεσμα την πραγματοποίηση πληθώρας πειραματικών μελετών (Rodriquez and Zaritzki, 1983; Mistry and Kosikowski, 1983; Dolan et al., 1985; Tinker et al., 1985).Στόχος των μελετών αυτών ήταν η συσχέτιση ανάμεσα σε συγκεκριμένα TTI και συγκεκριμένα τρόφιμα.

Οι παραπάνω μελέτες στηρίζονταν στην αποθήκευση των τροφίμων σε διαφορετικές θερμοκρασίες και με τους δείκτες προσαρμοσμένους σε αυτά και στη δημιουργία διαγραμμάτων της απόκρισης των TTI και των τιμών των επιλεγμένων παραμέτρων ποιότητας των τροφίμων ως προς το χρόνο. Κατόπιν πραγματοποιούνταν στατιστική επεξεργασία του συσχετισμού της απόκρισης των TTI με τις ποιοτικές παραμέτρους των τροφίμων. Σημειώνεται, ότι σε όλες τις μελέτες πραγματοποιήθηκαν και οργανοληπτικές αναλύσεις των ποιοτικών παραμέτρων των εξεταζόμενων τροφίμων.

Όμως, παρά τις χρήσιμες πληροφορίες που προσφέρουν οι μελέτες αυτές, εμφανίζουν και τα παρακάτω μειονεκτήματα:

- Κάποιες έρευνες δεν χρησιμοποιούσαν τις κατάλληλες θερμοκρασίες αποθήκευσης ούτε τα κατάλληλα TTI για τα συγκεκριμένα θερμοκρασιακά διαστήματα και χρόνους αποθήκευσης.

- Από τη στιγμή που δεν κατασκευάζονταν μοντέλα που να δείχνουν τη χρονο-θερμοκρασιακή εξάρτηση της απόκρισης των TTI, η εφαρμογή τους περιοριζόταν στα συγκεκριμένα μόνο τρόφιμα και για τις συγκεκριμένες συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε το μεγαλύτερο και σημαντικότερο μειονέκτημα ακόμα και των καλύτερων μελετών.

Με βάση τα παραπάνω καθίσταται προφανές ότι για την κατασκευή ενός ικανοποιητικού TTI είναι απαραίτητη η ανάπτυξη μιας προσέγγισης που να επιτρέπει το συσχετισμό της απόκρισης ενός συγκεκριμένου τύπου TTI με τη μεταβολή της ποιότητας και την εναπομένουσα διάρκεια ζωής ενός τροφίμου, το οποίο έχει υποστεί οποιαδήποτε σταθερή ή μεταβλητή θερμοκρασιακή έκθεση. Επίσης, απαιτείται εμπεριστατωμένη μελέτη του TTI για την ανάπτυξη κινητικών μοντέλων που να επιτρέπουν την ενσωμάτωση του TTI στην προηγούμενη προσέγγιση. Τέλος, σύμφωνα με αυτά τα κινητικά μοντέλα, πρέπει να εξετάζεται η

αξιοπιστία των TTI για την πρόβλεψη της ποιοτικής υποβάθμισης των τροφίμων κάτω από μεταβλητές θερμοκρασιακές συνθήκες.

Από τις κινητικές εξισώσεις, οι οποίες περιγράφουν την ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων και την απόκριση ενός TTI εκτεθειμένου στις ίδιες θερμοκρασιακές συνθήκες, μπορεί να αναπτυχθεί ένα τέτοιο σχεδιάγραμμα που να επιτρέπει την εκτίμηση της τιμής του παράγοντα ποιότητας A, οποιαδήποτε χρονική στιγμή, από τη μετρούμενη αλλαγή X του δείκτη στη συγκεκριμένη χρονική στιγμή.

Το σχεδιάγραμμα θα βασίζεται στη γνώση των κινητικών χαρακτηριστικών της ποιοτικής υποβάθμισης: f(A), k_A, E_A, του τροφίμου και των κινητικών χαρακτηριστικών απόκρισης του TTI: F(X), K_I, E_{AI}. Η εισαγόμενη πληροφορία θα είναι η μετρούμενη απόκριση X του TTI στο χρόνο t.

Ο υπολογισμός της τιμής του παράγοντα ποιότητας A_t από το X_t επιτυγχάνεται μέσα από τα ακόλουθα βήματα:

1) Υπολογισμός της τιμής της συνάρτησης απόκρισης $F(X)_t$ του TTI από τη μετρούμενη τιμή X_t.

$$F(X)_t = F(X_t) \tag{I}$$

2) Εκτίμηση της δραστικής θερμοκρασίας, η οποία περιγράφει την κατανομή της θερμοκρασίας. Η εκτίμηση της δραστικής θερμοκρασίας επιτυγχάνεται με την παρακάτω σχέση που προκύπτει από την σχέση του Arrhenius.

$$T_{eff} = \frac{-E_{AI}}{R\ln\left[\frac{F(X)_t}{K_I t}\right]} \tag{II}$$

3) Από την T_{eff}, που αντιπροσωπεύει τη θερμοκρασιακή έκθεση του τροφίμου έχοντας ταυτόχρονα και τη γνώση των παραμέτρων της ποιοτικής υποβάθμισης του τροφίμου, υπολογίζεται η συνάρτηση ποιότητάς του, $f(A)_t$, χρησιμοποιώντας την παρακάτω εξίσωση.

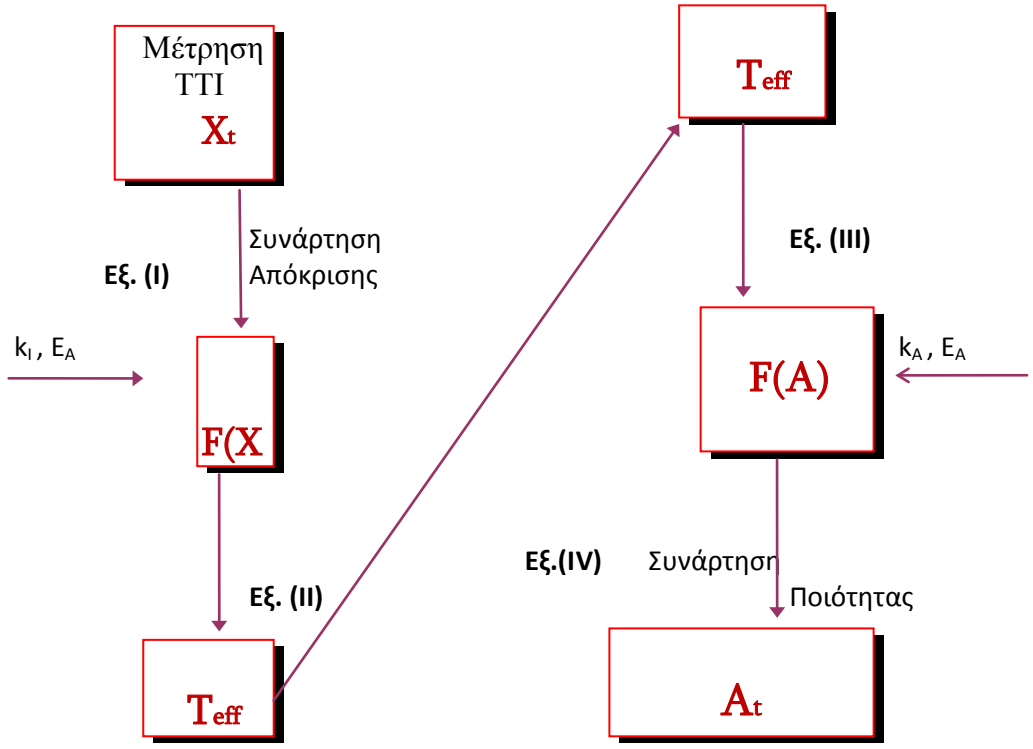
$$f(A)_t = K_A \exp(-E_A / RT_{eff})t \tag{III}$$

4) Με βάση την τιμή της συνάρτησης ποιότητας $f(A)_t$ υπολογίζεται η τιμή του δείκτη ποιότητας A_t ο οποίος δείχνει το βαθμό της ποιοτικής υποβάθμισης του τροφίμου. Ο δείκτης ποιότητας επιτρέπει ακόμα την εκτίμηση της εναπομένουσας διάρκειας ζωής σε οποιαδήποτε μέση θερμοκρασία.

$$A_t = f^{-1}(f(A)_t) \tag{IV}$$

Το μαθηματικό μοντέλο που περιγράφηκε παραπάνω παρουσιάζεται εικόνα 2.27 με τη μορφή λογικού διαγράμματος (Taoukis and Labuza, 1989).

ΛΟΓΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ TTI



Εικόνα 2.31 *Απεικόνιση της συστηματικής προσέγγισης για την εφαρμογή των TTI στον έλεγχο ποιότητας των τροφίμων*

Εάν είναι γνωστή η συνάρτηση ποιότητας A_t, είναι δυνατό να υπολογιστεί η εναπομένουσα διάρκεια ζωής του τροφίμου. Στο μοντέλο που περιγράφηκε παραπάνω, έχει γίνει η πολύ σημαντική υπόθεση, ότι $T_{eff\ (τροφ)}=T_{eff\ (ττι)}$, για δεδομένη κατανομή της θερμοκρασίας. Αυτή η παραδοχή ισχύει όταν $E_{A(τροφ)} = E_{A\ (TTI)}$. Δηλαδή, οι δραστικές θερμοκρασίες του τροφίμου και του TTI είναι ίσες όταν και οι ενέργειες ενεργοποίησης είναι ίσες. Φυσικά, όταν η θερμοκρασία είναι σταθερή προφανώς θα ισχύει ότι $T_{eff(τροφ)}=T_{eff\ (ττι)}$. Έχει διαπιστωθεί ότι σε περίπτωση που η διαφορά των $E_{A(τροφ)}$ και $E_{A(TTI)}$ είναι μικρότερη από 40kJ/mol, τότε τα δύο T_{eff} θα διαφέρουν κατά 0,4-1,8^{o}C, και το σφάλμα στην εκτίμηση της ποιότητας θα είναι λιγότερο από 15%, το οποίο σε αρκετές περιπτώσεις είναι αποδεκτό (Taoukis and Labuza, 1989a).

Συνήθως, είναι δύσκολο να βρεθεί ένα TTI που να έχει ακριβώς ίδια ενέργεια ενεργοποίησης με αυτή του τροφίμου. Γενικά, όσο μικρότερη είναι η διαφορά των E_A τόσο μεγαλύτερη είναι η ακρίβεια ένδειξης του TTI για την πραγματική διάρκεια ζωής.

Η προηγούμενη κινητική προσέγγιση συσχετισμού της απόκρισης των TTI με την ποιότητα των εξεταζόμενων τροφίμων, έχει εφαρμογή κατά κύριο λόγο στα ευαλλοίωτα ψυγμένα τρόφιμα (Taoukis et al., 1998; Taoukis and Labuza, 1999; Taoukis et al., 1999a; Taoukis et al., 1999b). Η ίδια προσέγγιση είναι δυνατό να εφαρμοστεί και στα κατεψυγμένα τρόφιμα υπό ορισμένες προϋποθέσεις που αφορούν την καταλληλότητα της εξίσωσης Arrhenius σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών και την παραδοχή ότι τα τρόφιμα δεν υπόκεινται σε απόψυξη κατά την αποθήκευσή τους (Giannakourou and Taoukis, 2002, 2003a, 2003b).

2.9 Σφάλματα στην εκτίμηση της δραστικής θερμοκρασίας T_{eff}

Η πραγματική $T_{eff\ (τροφίμου)}$ και η εκτιμώμενη $T_{eff\ (TTI)}$ είναι δυνατόν να διαφέρουν για διαφορετικές θερμοκρασιακές κατανομές. Υπάρχουν τρεις βασικοί λόγοι σφάλματος για την εκτιμώμενη $T_{eff\ (TTI)}$:

- ***Η διαφορά στην E_α μεταξύ του τροφίμου και του TTI***

Πρόκειται για συστηματικό και όχι στατιστικό σφάλμα. Γενικά ισχύει ότι όσο περισσότερο η E_α του TTI προσεγγίζει αυτή του τροφίμου, τόσο μικρότερο το σφάλμα στον υπολογισμό της T_{eff}.

- ***Η μεταβλητότητα των μετρήσεων της απόκρισης μεταξύ ίδιων δεικτών στις ίδιες συνθήκες χρόνου και θερμοκρασίας***

Για την αντιμετώπιση αυτής της πηγής σφάλματος είναι απαραίτητη η βελτιστοποίηση της κατασκευής των TTI έτσι ώστε η απόκριση κάθε TTI να μπορεί να είναι αναπαραγωγίσιμη. Σε κινητικές μελέτες των TTI για να ελαχιστοποιηθεί το σφάλμα πρέπει να χρησιμοποιείται ένας μεγάλος αριθμός δείγματος, του ίδιου TTI, σε κάθε πειραματική διαδικασία.

- ***Η στατιστική αβεβαιότητα για τις παραμέτρους της εξίσωσης Arrhenius***

Στην κινητική μελέτη των TTI χρησιμοποιείται η σχέση Arrhenius-έχοντας κάνει την παραδοχή ότι η ενζυμική αντίδραση περιγράφεται από αυτήν. Με γραμμική προσαρμογή υπολογίζονται οι παράμετροι E_a και k_o, όμως αυτή η προσαρμογή συνοδεύεται με κάποιο σφάλμα. Με τη χρήση τουλάχιστον 5 θερμοκρασιών μειώνεται η πιθανότητα σφάλματος.

2.10 Μελέτες αντιστοίχισης χρονο – θερμοκρασιακών δεικτών σε συγκεκριμένα τρόφιμα

Η δυσκολία συσχετισμού της ποιότητας των τροφίμων με την απόκριση των TTI οδήγησε σε έναν μεγάλο αριθμό πειραματικών μελετών με σκοπό την δημιουργία τέτοιων συσχετισμών μεταξύ συγκεκριμένων TTI και συγκεκριμένων προϊόντων (Πίνακας 2.4). Στόχος των μελετών αυτών ήταν η συσχέτιση ανάμεσα σε συγκεκριμένα TTI και συγκεκριμένα τρόφιμα, όπως φαίνεται στον πίνακα 2.4.

Πίνακας 2.4 *Μελέτες συσχετισμού τροφίμων – TTI*

Τρόφιμο	Μελέτη
Κατεψυγμένο βοδινό κρέας	Rodriquez and Zaritzki, 1983
Παστεριωμένο πλήρες γάλα	Mistry and Kosikowski, 1983; Grisius et al., 1987; Chen and Zall, 1987a
Παγωτό	Dolan et al., 1985

Κατεψυγμένο χάμπουργκερ	Singh and Wells, 1985
Κατεψυγμένα φιλέτα βακαλάου	Tinker et al., 1985
Ψυγμένες (έτοιμες να καταναλωθούν) σαλάτες	Cambell, 1986
Γάλα UHT	Zall et al., 1986
Κατεψυγμένος χυμός από πορτοκάλι	Chen and Zall, 1987b
Παστεριωμένη κρέμα	Chen and Zall, 1987a
Cottage cheese	Chen and Zall, 1987a; Shellhammer and Singh, 1991
Κατεψυγμένες φράουλες	Wells and Singh, 1988
Κατεψυγμένο μαρούλι και ντομάτες	Wells and Singh, 1988
Κατεψυγμένο χοιρινό κρέας	Yoon et al., 1994
Παστό / καπνιστό ψάρι (τοξίνη clostridium botulinum)	Ronnow et al., 1998 (FDA)
Κατεψυγμένος φρέσκος σολομός	Ronnow et al., 1999
Ψυγμένα ψάρια	Taoukis et al., 1999a, 1999b
Θερμικά επεξεργασμένο γάλα	Wendle et al., 2003
Ρώσικη σαλάτα και μελιτζανοσαλάτα	Giannakourou and Taoukis, 2003
Κατεψυγμένα λαχανικά	Giannakourou and Taoukis, 2002
Φρέσκα ψάρια (καλκάνι, psetta maxima)	Alfaro et al., 2005
Μανιτάρια	Els Bobelyn et al., 2006
Κατεψυγμένος τόνος συσκευασμένος υπό κενό	Theofania Tsironi et al., 2008
Κιμάς συσκευασμένος σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα	Hariklia Vaikousi et al., 2009
Φιλέτα τσιπούρας συσκευασμένα σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα	Theofania Tsironi et al., 2011

Οι παραπάνω μελέτες στηρίζονταν στην αποθήκευση των τροφίμων σε διαφορετικές θερμοκρασίες με τους δείκτες προσαρμοσμένους σε αυτά. Στη συνέχεια δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα της απόκρισης των TTI και των τιμών των επιλεγμένων παραμέτρων ποιότητας των τροφίμων ως προς το χρόνο. Τέλος, πραγματοποιούνταν στατιστική επεξεργασία του συσχετισμού της απόκρισης των TTI με τις ποιοτικές παραμέτρους των τροφίμων. Σημειώνεται, ότι σε όλες τις μελέτες πραγματοποιήθηκαν και οργανοληπτικές αναλύσεις των ποιοτικών παραμέτρων των εξεταζόμενων τροφίμων.

2.11 Εφαρμογές των TTI

Εφ'όσον η θερμοκρασία θεωρείται κύριος παράγοντας υποβάθμισης της ποιότητας των τροφίμων είναι σαφές ότι πρέπει όχι μόνο να ελέγχεται, αλλά να παρακολουθείται συστηματικα το χρονο-θερμοκρασιακό ιστορικό των τροφίμων. Για το λόγο αυτό καθίσταται αναγκαία η χρήση των χρονο-θερμοκρασιακών ολοκληρωτών (**T**ime **T**emperature **I**ntegrators).

Η λίστα των προϊόντων, των οποίων οι θερμοκρασίες ελέγχονται αυξάνει με γρήγορους ρυθμούς και περιλαμβάνει διάφορα προϊόντα, όπως:

- Φρέσκο κρέας
- Φρέσκα φρούτα
- Φρέσκα λαχανικά
- Κατεψυγμένα τρόφιμα, όπως κρέας, λαχανικά και άλλα
- Μπύρα και άλλα ποτά
- Γαλακτοκομικά προϊόντα
- Σοκολάτες
- Καραμέλες
- Καλλυντικά - Φάρμακα
- Προϊόντα φυτοκομίας και άλλα

Έχει γίνει πια πλήρως κατανοητό ότι τα TTI είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της θερμοκρασίας έκθεσης ενός τροφίμου από τη στιγμή της παραγωγής του, κατά τη διακίνησή του και μέχρι να φτάσει στον καταναλωτή. Μάλιστα, με εφαρμογή των δεικτών σε ξεχωριστές παλέτες μπορεί να εξαχθεί ένα μέτρο των προηγούμενων θερμοκρασιακών συνθηκών σε κάθε σημείο παραλαβής. Αυτά τα σημεία θα μπορούν να λειτουργήσουν ως κέντρα συγκέντρωσης πληροφοριών και λήψης αποφάσεων. Το τμήμα της απόφασης θα περιλαμβάνει ενέργειες όπως πιο προϊόν θα πρέπει "να ληφθεί πρώτο'' και "να απορριφθεί'' καθώς και άμεση έρευνα και αναφορά σε περίπτωση που σημαντική βλάβη της αλυσίδας διανομής λάβει χώρα. Οι πληροφορίες που θα συγκεντρωθούν από όλους τους σταθμούς θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το συνολικό έλεγχο του συστήματος διανομής, επιτρέποντας έτσι αναγνώριση και πιθανή διόρθωση των περισσότερο προβληματικών τμημάτων.

Εικόνα 2.32 *Εφαρμογή των OnVu TTI και ενζυμικών M–TTI σε λαχανικά*

Εικόνα 2.33 *Εφαρμογή των OnVu TTI προϊόντα ψαριού και κρέατος*

Ακόμα, θα επιτρέπει την εγγύηση στον παραγωγό και διανομέα ότι το προϊόν διακινείται σωστά. Η παρουσία και μόνο του TTI θα βελτίωνε το χειρισμό, λειτουργώντας ως κίνητρο και υπενθυμίζοντας τη σημασία της σωστής διακίνησης. Για κάποια κατεψυγμένα τρόφιμα της νέας γενιάς εκτεταμένης διάρκειας ζωής, πρέπει να εξεταστούν τα προβλήματα ασφάλειας σε περιπτώσεις θερμοκρασιακής κακομεταχείρισης.

Η χρήση των TTI για την πρόβλεψη πιθανής ανάπτυξης παθογόνων μικροοργανισμών μπορεί να ληφθεί υπόψη μόνο μετά από ακριβή και εκτενή μαθηματική περιγραφή της εξάρτησης της μικροβιακής ανάπτυξης από τη θερμοκρασία. Μπορεί ωστόσο η απόκριση του TTI να υποδεικνύει ότι το τρόφιμο πρέπει να απορριφθεί όταν οι συνθήκες παθογένεσης δεν έχουν υπάρξει. Αυτή είναι μια νέα και ανοιχτή περιοχή έρευνας και εξετάζεται για την παραγωγή του *clostridium botulinum.*

Παρακάτω αναφέρονται κάποια παραδείγματα εφαρμογής των TTI:

- Καλιφόρνια – Εταιρεία επεξεργασίας κατεψυγμένων προϊόντων έκανε χρήση των συνεχούς απόκρισης TTI για τον έλεγχο της διανομής των προϊόντων.
- Αλυσίδα υπεραγορών χρησιμοποίησε TTI για τον έλεγχο της διαχείρισης αποθεμάτων (Mohel, 1988).
- Μασαχουσέτη – Εταιρεία θαλασσινών χρησιμοποίησε τον ενζυμικό τύπο TTI σε παλέτες (Denford, 1983).
- Ισπανία – TTI χρησιμοποιούνται από αλυσίδα υπεραγορών (Continent).
- Γαλλία – Η αλυσίδα υπεραγορών Monoprix χρησιμοποιεί TTI ήδη από το 1988 για την παρακολούθηση της ποιότητας γαλακτοκομικών προϊόντων και συσκευασμένου κρέατος.
- Μεγάλη εταιρεία που παράγει κατεψυγμένα γεύματα χρησιμοποιεί TTI για έμμεσο έλεγχο της ποιότητας (Anonymous, 1987).
- Εταιρεία εφαρμόζει δείκτες σε φρεσκοκομμένες σαλάτες (Anonymous 1987).
- Εταιρεία παραγωγής αναψυκτικών έχει χρησιμοποιήσει δοκιμαστικά TTI σε προϊόντα διαίτης (Anonymous 1987).
- Η.Π.Α. – TTI χρησιμοποιούνται από την αλυσίδα υπεραγορών CUB FOODS.
- TTI χρησιμοποιούνται σε εμβόλια ιλαράς και πολιομυελίτιδας, στα πλαίσια προγραμμάτων εμβολιασμού των χωρών του τρίτου κόσμου.
- Η μονάδα διανομής φαγητού της εταιρείας Carrefour χρησιμοποιεί χρονο-θερμοκρασιακούς δείκτες για να αποδείξει στους καταναλωτές της την ασφάλεια και την ποιότητα των τροφίμων που διανέμει (εικόνα 2.34).

Εικόνα 2.34 *Fresh-Check® δείκτης σε συσκευασία φρέσκων φρούτων και λαχανικών της αλυσίδας καταστημάτων Carrefour*

- Η μεγαλύτερη γερμανική αλυσίδα λιανικής πώλησης, EDEKA, πειραματίζεται στη χρήση των OnVu TTI στα προϊόντα κρέατος που διαθέτει (εικόνα 2.35).

Εικόνα 2.35 *Δοκιμές των OnVu TTI σε προϊόντα κρέατος από τη γερμανική αλυσίδα EDEKA*

- Η αεροπορική εταιρεία British airways έχει δημιουργήσει ένα Smart Label σύστημα ελέγχου για τις κατεψυγμένες έτοιμες τροφές που καταναλώνονται κατά τη διάρκεια της πτήσης. Χρησιμοποιούνται από την εταιρεία ενζυμικού τύπου bicolor TTI της εταιρείας VITSAB. Τα TTI επισυνάπτονται στα ειδικά έντυπα, που τοποθετούνται στο θάλαμο γευμάτων, προκειμένου να παρακολουθείται με ακρίβεια το χρονο-θερμοκρασιακό προφίλ, στο οποίο εκτίθενται τα γεύματα. Κατά την ενεργοποίηση – όπως έχει αναφερθεί για τα συγκεκριμένου τύπου TTI – οι δείκτες αποκτούν έντονο πράσινο χρωματισμό, που σταδιακά εξελίσσεται σε κίτρινο. Στο έντυπο υπάρχει και μια κλίμακα χρώματος. Όσο το χρώμα του δείκτη διατηρείται σε πράσινες αποχρώσεις της κλίμακας η τροφή είναι κατάλληλη για κατανάλωση ενώ όταν το χρώμα γίνει κίτρινο αυτό αποτελεί ένδειξη ότι το τρόφιμο εκτέθηκε σε συνθήκες (χρονο-θερμοκρασιακές), που το καθιστούν ακατάλληλο για κατανάλωση.

  Η συνεργασία της Bristish Airways με τη Vitsab βραβεύτηκε στο Συμβούλιο της IFSA (International Inflight Food Service Association) στις 11 Μαρτίου 2005 στην Κοπεγχάγη, Δανία. Στην εικόνα 2.36 φαίνεται το Smart Label της British airways και η εφαρμογή του κατά τη διάρκεια των πτήσεων.

Εικόνα 2.36 *Το σύστημα ελέγχου SmartLabel της British Airways.*

- Το 2008 η ελβετική εταιρεία Ernst Kneuss Geflügel A.G., η οποία δραστηριοποιείται στην παραγωγή κοτόπουλων, άρχισε να κάνει χρήση των φωτοχημικών δεικτών OnVu των εταιρειών Ciba και Freshpoint., όπως φαίνεται στην εικόνα 2.37.

Εικόνα 2.37 *Εφαρμογή των OnVu TTI από τη την ελβετική εταιρεία Kneuss.*

- Η εταιρεία Temptime ασχολείται τα τελευταία 15 χρόνια με την παραγωγή χρονο – θερμοκρασιακών δεικτών που βρίσκουν εφαρμογή σε ένα μεγάλο εύρος προϊόντων, από τρόφιμα έως εμβόλια, σύριγγες και άλλα ευαίσθητα ιατρικά είδη. Προϊόντα της είναι οι δείκτες: Heatmarker®, TH-F®, DEGmarker™, FREEZEmarker®, Transtracker®, Fresh-Check® (εικόνες 2.38-2.41).

Σχήμα 2.38 *Συσκευασίες μανιταριών όπου φαίνεται η χρήση του TTI Fresh-Check® (στην αριστερή εικόνα τα μανιτάρια είναι ακόμη φρέσκα ενώ στη δεξιά όπως φαίνεται από το προϊόν και το δείκτη έχει επέλθει ποιοτική αλλοίωση του προϊόντος).*

Εικόνα 2.39 *Χρήση του TTI Fresh-Check® σε συσκευασία φιλέτων σολομού*

Εικόνα 2.40 *Χρονο – θερμοκρασιακοί Δείκτες Heatmarker® και FREEZEmarker®*

Εικόνα 2.41 *Χρονο – θερμοκρασιακοί Δείκτες CoolVu*

2.12 Περιορισμοί στη χρήση και στην εφαρμογή των TTI

Οι δείκτες TTI παρά τη δυνατότητά τους να διασφαλίζουν την ποιότητα των τροφίμων από την παραγωγή τους, σε όλα τα στάδια διακίνησής τους και μέχρι την κατανάλωση, προστατεύοντας έτσι τόσο τον καταναλωτή όσο και τους παραγωγούς και μειώνοντας τις απώλειες τροφίμων, χρησιμοποιούνται ακόμα σε πολύ περιορισμένη κλίμακα. Οι κυριότερες αιτίες, που οδηγούν σε αυτή την επιφυλακτικότητα απέναντι στη χρήση των δεικτών είναι οι εξής:

Αξιοπιστία: Στηρίζεται αφενός στους υπερβολικούς ισχυρισμούς των κατασκευαστών κάποιων αρχικών μοντέλων και αφετέρου στην έλλειψη επαρκών δεδομένων από τις μελέτες απώλειας ποιότητας των τροφίμων, αφήνοντας πολλά ερωτηματικά. Επίσης, αρκετές προσπάθειες χρήσης των δεικτών για τον έλεγχο της ποιότητας δεν ήταν ορθά σχεδιασμένες και ήταν ανεπιτυχείς, ως αποτέλεσμα της μη καλής κατανομής των εννοιών, στη διαφοροποίηση των αξιόπιστων και μη συστημάτων TTI.

Κόστος: Το κόστος των περισσότερων δεικτών παραμένει αρκετά υψηλό παρ' όλο που αρκετοί δείκτες έχουν εισέλθει στη μαζική παραγωγή. Ένας τρόπος για να μειωθούν τα κόστη ελέγχου σε αποδεκτά επίπεδα είναι να τυποποιηθεί η μονάδα παραγωγής και να ελέγχεται σε ένα κατάλληλο μέγεθος (π.χ. κασόνι, παλέτα). Ωστόσο, αν όλα τα άλλα ερωτηματικά ήταν απαντημένα η ανάλυση του οικονομικού όφελους, παρά τις υψηλές τιμές των TTI, θα ήταν υπέρ των δεικτών.

Εφαρμοσιμότητα: Στο παρελθόν, οι σχετικές δημοσιεύσεις δεν υπήρξαν αρκετά αποτελεσματικές στο να παρουσιάσουν τη χρησιμότητα της απόκρισης ενός TTI ως μέτρο για την ποιότητα του τροφίμου. Παρ' όλα αυτά, μεταγενέστερες μελέτες απέδειξαν πως τα μαθηματικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν την απόκριση μια ετικέτας (Wells, 1987; Taoukis and Labuza 1989;Taoukis, 1989; Wells and Singh, 1988).

Άγνοια των καταναλωτών: Εκτός από τα ανωτέρω τεχνικά και οικονομικά προβλήματα, η άγνοια των καταναλωτών σε σχέση με την πραγματική αξία της επισήμανσης σχετικά με την ημερομηνία λήξης και τη βελτίωση της παρεχόμενης πληροφόρησης με την εφαρμογή των δεικτών, αποτελεί ένα πρόσθετο πρόβλημα στη χρήση τους (Cook, 1990; Sherlock and Labuza, 1991).
Σύμφωνα με έρευνα (Anonymous, 1989), η παρουσία δείκτη μπορεί να επηρεάσει θετικά τον καταναλωτή να αγοράσει κάποιο προϊόν: περίπου 44% των καταναλωτών όταν ενημερώθηκαν σχετικά δήλωσαν ότι θα ήταν πρόθυμοι να αγοράσουν ένα περισσότερο ακριβό προϊόν με ετικέτα φρεσκάδας (TTI), κυρίως γιαούρτι, τυρί, φρέσκα ζυμαρικά.

Οι χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες, όπως και κάθε ανερχόμενη τεχνολογία, έχουν τους εξής περιορισμούς:

- TTI, που λειτουργούν με χημική ή ενζυμική αντίδραση αποδείχθηκε ότι πολλές φορές εμφανίζουν ευαισθησία στη διάχυση αερίου διαμέσου πολυμερούς φιλμ που χρησιμοποιείται για να περιλάβει τα αντιδραστήρια.

- Επειδή τα TTI συχνά τοποθετούνται στο εξωτερικό τμήμα συσκευασιών, είναι εύλογο να προκύψει το ερώτημα αν η ετικέτα ελέγχει τη θερμοκρασία του αέρα γύρω από τη συσκευασία και όχι τη θερμοκρασία του προϊόντος. Εναλλακτικά, ο δείκτης θα μπορούσε να τοποθετηθεί στο εσωτερικό της συσκευασίας με ένα παράθυρο μέσα από το οποίο θα φαίνεται η κλίμακα. Κάτι τέτοιο θα παρείχε ακριβέστερες θερμοκρασιακές τιμές καθώς θα επέτρεπε στον αισθητήρα να αποκριθεί καλύτερα στο ίδιο θερμικό περιεχόμενο με αυτό του τροφίμου στο εσωτερικό και να αναγνωστεί με εύκολο τρόπο.

2.13 Η στάση των καταναλωτών και της βιομηχανίας απέναντι στα TTI

Διάφορες μελέτες που έχουν γίνει κατά καιρούς (Anonymous, 1991; Sherlock and Labuza, 1992) δείχνουν ότι οι καταναλωτές είναι σύμφωνοι με την χρήση των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών. Ειδικότερα, σύμφωνα με μια μελέτη στο Ηνωμένο Βασίλειο (Anonymous, 1991) η πλειοψηφία των ερωτηθέντων (95%, n = 511) θεώρησε τη χρήση των TTI ως μια καλή ιδέα διότι τα TTI δείχνουν εάν το τρόφιμο είναι ασφαλές (28%), εάν έχει διατηρηθεί στη σωστή θερμοκρασία (21%) και εάν το τρόφιμο είναι φρέσκο (16%). Επίσης, το 88% των ερωτηθέντων υποστήριξε πως πάνω στη συσκευασία των τροφίμων είναι απαραίτητο να αναγράφεται η ημερομηνία λήξης αλλά και να υπάρχει TTI, ενώ το 11% θεώρησε ότι θα ήταν αρκετό το ένα από τα δύο μέτρα. Εκτός αυτού στην ίδια έρευνα η χρήση των TTI θεωρήθηκε ως εργαλείο έτσι ώστε να μάθουν οι καταναλωτές ποιος είναι ο σωστός τρόπος μεταχείρισης των τροφίμων στο σπίτι.

Σε μια άλλη μελέτη στην Αμερική (n = 104) το 90% των ερωτηθέντων θεωρούσε επιθυμητή την προσθήκη των TTI στις συσκευασίες των τροφίμων και το 97% πίστευε πως με αυτό το μέτρο, της χρήσης δηλαδή TTI, αυξάνεται η εμπιστοσύνη για τη φρεσκότητα των προϊόντων. Μάλιστα η ύπαρξη TTI πάνω στη συσκευασία αύξησε την επιθυμία των καταναλωτών να αγοράσουν το συγκεκριμένο προϊόν (Sherlock and Labuza, 1992). Η συγκεκριμένη έρευνα πραγματοποιήθηκε έτσι ώστε να διαπιστωθεί η στάση των καταναλωτών απέναντι στη χρήση των TTI σε κατεψυγμένα γαλακτοκομικά προϊόντα.

Σε μια μικρή έρευνα (n = 21) που διεξήχθη στη Φινλανδία διαπιστώθηκε ότι οι καταναλωτές ήταν σύμφωνοι με τη χρήση των TTI διότι δεν χρειαζόταν να στηρίζονται μόνο στις δικές τους αισθήσεις για τη διαπίστωση της φρεσκότητας των προϊόντων. Ωστόσο, κάποιοι ήταν επιφυλακτικοί γιατί δεν ήταν σίγουροι για την ακρίβεια της πληροφορίας που παρέχει ο χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης.

Επίσης, στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Ερευνητικού Προγράμματος *QLK1-2002-02545 (2003-2006)* με τίτλο *"Development and Application of a Safety Monitoring and Assurance System for Chilled Meat Products"* (Taoukis,2005, Wendin et al.,2005), πρόσφατες έρευνες πραγματοποιήθηκαν στην Ελλάδα, την Ιρλανδία, την Ολλανδία και τη Σουηδία με σκοπό να διερευνηθεί η στάση των καταναλωτών απέναντι στην επισήμανση των τροφίμων με χρονοθερμοκρασιακούς δείκτες (TTI) και την ερμηνεία του σήματός τους.

Το 2004 στην έρευνα συμμετείχαν 200 καταναλωτές από όλες τις προαναφερθείσες χώρες, ενώ το 2005 συμμετείχαν 150 καταναλωτές από όλες τις παραπάνω χώρες, εκτός από την Ιρλανδία. Οι δύο δείκτες, οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν στις δύο έρευνες ήταν ενζυμικοί, με τη μόνη διαφορά ότι το 2004 η χρωματική κλίμακα του TTI ήταν από πράσινο σε κίτρινο, ενώ κατά το 2005 χρησιμοποιήθηκε τρίχρωμος δείκτης (πράσινο → κίτρινο → κόκκινο).

Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από τις δύο μελέτες, ήταν τα εξής:

- ✓ Η παρουσία των TTI έδωσε μεγαλύτερη σιγουριά στους περισσότερους καταναλωτές (80% των ερωτηθέντων) όσον αφορά την ασφάλεια του τροφίμου
- ✓ Η ιδέα τη χρήσης των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών δεν ήταν κυρίως γνωστή στην Ελλάδα
- ✓ Οι καταναλωτές δεν αντιμετώπισαν καμία δυσκολία στην κατανόηση του τρόπου λειτουργίας των TTI.
- ✓ Σύμφωνα με τους καταναλωτές η χρήση των TTI προσφέρει μια επιπλέον ένδειξη της φρεσκότητας του τροφίμου και λειτουργούσε ενισχυτικά με την αναγραφόμενη ημερομηνία λήξης.
- ✓ Οι καταναλωτές προτιμούν να αγοράζουν ένα προϊόν, το οποίο γνωρίζουν πόσο ακριβώς φρέσκο είναι.
- ✓ Λίγοι καταναλωτές (15% των ερωτηθέντων) θεώρησαν ότι η πληροφορία του TTI τους μπερδεύει όταν χρησιμοποιείται παράλληλα με την ετικέτα της ημερομηνίας λήξεως του προϊόντος (περισσότεροι στην Ελλάδα, λιγότεροι στη Σουηδία).
- ✓ Η προθυμία να πληρώσουν οι καταναλωτές ένα επιπλέον ποσό για τη χρήση του TTI, διέφερε από χώρα σε χώρα. Στην Ελλάδα η προθυμία ήταν μεγάλη, ενώ στις άλλες χώρες όχι. Ειδικά στην Ολλανδία η προθυμία ήταν ελάχιστη.
- ✓ Η πλειοψηφία των καταναλωτών δεν προτιμά την αγορά προϊόντων στα οποία επισυνάπτεται μόνο η ετικέτα της ημερομηνίας λήξης.

Σύμφωνα με την παραπάνω έρευνα, που συντονίστηκε (για την Ελλάδα) από το Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του ΕΜΠ στην Αθήνα (n = 200) εξήχθησαν ειδικότερα τα παρακάτω συμπεράσματα:

- ✓ Αν και το 99% των ερωτηθέντων δήλωσε να μην έχει ακούσει για τα TTI, περισσότερο από το 85% θεώρησε τις πληροφορίες που παρέχονται από τα TTI πλήρως κατανοητές.
- ✓ Παραδέχτηκαν ωστόσο ότι η δική τους αίσθηση για τη φρεσκάδα του τροφίμου ήταν ισχυρότερο κριτήριο και από τη χρήση ημερομηνίας λήξης και από τη χρήση TTI. Συγχρόνως, το 84% θεώρησε ότι η απάντηση TTI ήταν ακριβέστερη από και τη χρήση της ημερομηνίας λήξης ενώ το 98% ήταν θετικό για τη χρήση TTI.
- ✓ Οι ερωτηθέντες καταναλωτές κλήθηκαν επίσης να συγκρίνουν δύο φωτογραφίες προϊόντων κρέατος με TTI. Στην πρώτη φωτογραφία παρουσιαζόταν μια τυπική εμπορική συσκευασία ψυγμένου κρέατος με την ημερομηνία λήξης. Στη δεύτερη φωτογραφία παρουσιαζόταν η ίδια συσκευασία κρέατος με την ταυτόχρονη παρουσία της ημερομηνίας λήξης και ενός TTI. Περισσότερο από το 85% εξέφρασε την προτίμησή του για τη δεύτερη, όπου η πληροφορία που έδινε η ημερομηνία λήξης, συμπληρωνόταν από την ένδειξη του χρονοθερμοκρασιακού δείκτη. Εντούτοις, ένα 60% ήταν ακόμα δύσπιστο και πίστευε ότι μπορεί να υπάρξει σύγχυση με την ταυτόχρονη χρήση της ημερομηνίας λήξης και της ένδειξης TTI.

Στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος IQ-Freshlabel πραγματοποιήθηκε έρευνα με θεματική ενότητα την άποψη των καταναλωτών, αλλά και του χώρου της ελληνικής βιομηχανίας όσον αφορά τους χρονο-θερμοκρασιακούς δείκτες.

Για τη βιομηχανία, τα TTI θεωρήθηκαν χρήσιμο εργαλείο για τον έλεγχο της ψυκτικής αλυσίδας, αλλά και μέσο διαφήμισης (marketing). Ωστόσο σημειώθηκαν και ορισμένοι προβληματισμοί. Ανησυχία της βιομηχανίας αποτέλεσε η πιθανότητα να προκαλέσουν σύγχιση στους καταναλωτές. Διατηρήθηκαν επιφυλάξεις ακόμα και για την ορθότητα της λειτουργίας τους και για το ρόλο τους σε σχέση με την ημερομηνία λήξης. Πρόσθετες επιφυλάξεις εκφράστηκαν για το πρόσθετο κόστος που θα επιφέρουν στο προϊόν και για το αν ο καταναλωτής θα είναι διατεθημένος να το επωμιστεί.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την εφαρμογή των TTI από τη βιομηχανία θεωρήθηκε η ενημέρωση, αλλά και η εκπαίδευση των καταναλωτών, των μελών της βιομηχανίας, της διακίνησης, καθώς και των ελεγκτικών μηχανισμών.
Όσον αφορά την άποψη των καταναλωτών, αντιμετώπισαν τα TTI θετικά, λόγω κυρίως της δυσπιστίας με την οποία ενα μέρος του πληθυσμού αντιμετωπίζει την βιομηχανία. Τα TTI προσφέρουν στους καταναλωτές έναν έμμεσο έλεγχο των συνθηκών μεταφοράς και έκθεσης των προϊόντων ή όπως εύστοχα διατυπώθηκε δίνουν την αίσθηση του "ταξιδιού" του τροφίμου και κατά συνέπεια θεωρούνται χρήσιμα. Ιδιαίτερα για τα ευπαθή προϊόντα, οι χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες θεωρήθηκαν απαραίτητοι. Τέλος, οι καταναλωτές θεώρησαν οτι τα TTI θα μπορούσαν να φανούν χρήσιμα και για τον έλεγχο της ποιοτικής υποβάθμισης των τροφίμων και μετά την προμηθευσή τους, δηλαδή κατά τη συντήρηση στα οικιακά ψυγεία.

2.14 Εφαρμογή TTI στην ψυκτική αλυσίδα ιχθύων

Η προσπάθεια συσχέτισης TTI με την ποιότητα ψυγμένων ιχθύων αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης του τετραετούς (1996–2000) ερευνητικού προγράμματος "Development, Modelling and Application of Time–Temperature Integrators to monitor Chilled Fish Quality" (κωδικός έργου FAIR–CT96–1090).

Η διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας των ιχθύων παρουσιάζει σημαντικές απώλειες λόγω ποιοτικής αλλοίωσης των διακινούμενων τροφίμων. Στα πλαίσια αυτού του προγράμματος έγινε προσπάθεια συστηματικής μελέτης και μοντελοποίησης της διάρκειας ζωής ή διατηρησιμότητας (shelf life) διαφόρων ειδών φρέσκων και ελάχιστα επεξεργασμένων ιχθύων. Η ανάλυση της διατηρησιμότητας απαιτεί τη χρονική συσχέτιση μεταξύ των μετρούμενων χημικών/βιοχημικών μεταβολών, της μικροβιακής δραστηριότητας και της οργανοληπτικής ποιότητας των δειγμάτων.

Αν και κάθε είδος προϊόντος ιχθύος παρουσιάζει διαφορετική κινητική ποιοτικής αλλοίωσης, μελέτη της επίδρασης των παραπάνω παραγόντων έδωσε τις βάσεις για τη βαθύτερη κατανόηση των φαινομένων αλλοίωσης και το σχεδιασμό πιο αξιόπιστου μοντέλου πρόρρησης της διάρκειας ζωής των ιχθύων (Dalgaard, 1995, Dalgaard and Huss, 1995). Μοντέλα για την οργανοληπτική ποιότητα και την

αύξηση της μικροβιακής αλλοίωσης αναπτύχθηκαν και αξιολογήθηκαν σε δυναμικές θερμοκρασιακές συνθήκες για ποικιλία διαφορετικών ιχθύων.

Μελετήθηκε η φυσική μικροχλωρίδα διάφορων μεσογειακών ιχθύων εμπορικού ενδιαφέροντος όπως το λαβράκι και το μπαρμπούνι και αναπτύχθηκαν μοντέλα κινητικής αλλοίωσης που προκαλούν τα βακτήρια *Pseudomonas spp.* και *Shewanella putrefaciens*, τα οποία μοντέλα στη συνέχεια συσχετίστηκαν με τη διάρκεια ζωής και την αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των μελετηθέντων ιχθύων (Taoukis et al., 1999a, Koutsoumanis και Nychas, 2000, Koutsoumanis et al., 2000). Στη συνέχεια της επιστημονικής έρευνας πραγματοποιήθηκε αντίστοιχη μελέτη του χρόνου ζωής (shelf life) συσκευασμένου φιλέτου τσιπούρας σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP) (Tsironi et al., 2010) .

Μελέτη της ανάπτυξης της φυσικής μικροχλωρίδας σε δείγματα από λαβράκι έδειξαν ότι σε όλες τις θερμοκρασίες, την ανάπτυξη των *Pseudomonas spp.* και *Shewanella putrefaciens* ακολουθούσε η αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των δοκιμαζόμενων, μετά από έψησή τους, ιχθύων. Το τέλος του χρόνου ζωής των ιχθύων συνέπιπτε με μια μέση τιμή πληθυσμού του 10^7 για τα δύο βακτήρια σε θερμοκρασίες από 0^oC έως 15^oC. Στους 0^oC η διάρκεια ζωής του ιχθύος προσδιορίστηκε στις 174 hr.

Με τη βοήθεια της σχέσης Arrhenius, η εξάρτηση της ποιοτικής αλλοίωσης του ιχθύος και η εκθετική ανάπτυξη των βακτηρίων *Pseudomonas spp.* και *Shewanella putrefaciens* παρουσίασαν ενέργειες ενεργοποίησης (E_A) ίσες με 86.6, 81.6 και 82.7 kJ/mol αντίστοιχα. Με βάση αυτές τις πληροφορίες της κινητικής μελέτης και με τον υπολογισμό της δραστικής θρεμοκρασίας T_{eff}, είναι δυνατή η συσχέτιση TTI με την ποιοτική αλλοίωση των δειγμάτων ιχθύος.

Η πραγματική (actual) δραστική θερμοκρασία, βασιζόμενη στην κινητική ανάπτυξης των βακτηρίων που προκάλεσαν ποιοτική υποβάθμιση των δειγμάτων, διάφορων θερμοκρασιακών προφίλ συγκρίθηκε με τη δραστική θερμοκρασία που υπολογίζεται από την απόκριση των TTI.

Η συνολική εναπομένουσα διάρκεια ζωής στους 0^oC ήταν 174 hr με βάση την ανάπτυξη των βακτηρίων *Pseudomonas* με αρχικό πληθυσμό N_o=1000 και $N_{max}=10^7$. Αυτή η τιμή συνέπιπτε με τα πορίσματα του οργανοληπτικού ελέγχου. Θέτοντας αυτά τα όρια ήταν δυνατός ο υπολογισμός της εναπομένουσας διάρκειας ζωής του ιχθύος στους 0^oC μετά από “βίαιες” συνθήκες αποθήκευσης κατά τις πρώτες 24 ώρες. Ο πίνακας 2.5 παρουσιάζει τις προσδιοριζόμενες δραστικές θερμοκρασίες μετά από έκθεση των δειγμάτων ιχθύων για 24 ώρες σε θαλάμους διαφορετικού θερμοκρασιακού προφίλ.

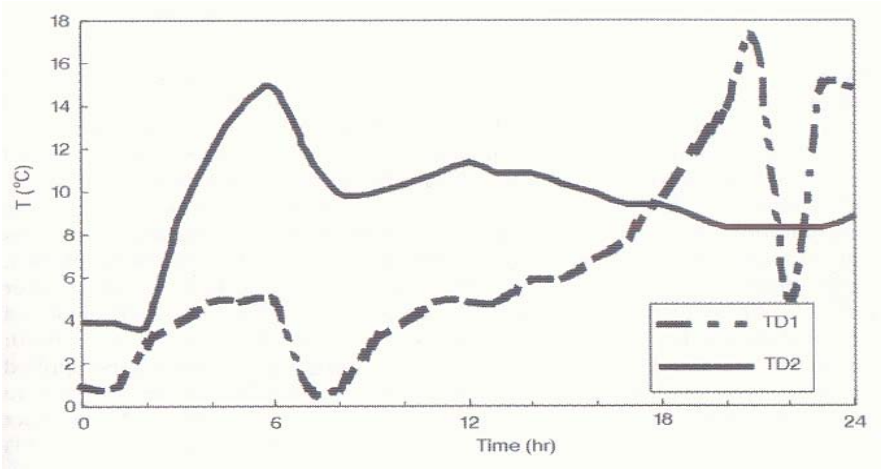
Πίνακας 2.5 *Τιμές δραστικής θερμοκρασίας (T_{eff}) και εναπομένουσας διάρκειας ζωής (t_r) δειγμάτων από λαβράκι, κατεψυγμένων στους 0^0C, για διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ αποθήκευσης (TD_1, TD_2) υπολογιζόμενων με διαφορετικούς τύπους TTI.*

	TD_1		TD_2	
	T_{eff} (^{0}C)	**t_r (hr)**	**T_{eff} (^{0}C)**	**T_r (hr)**
ACTUAL	8.93	90	9.8	81
Enzymatic TTI – model C	10.50	74	10.0	79
Enzymatic - model M	8.74	92	9.8	82
Polymer based TTI – model A6	8.95	91	9.8	91

Όπως φαίνεται από τον πίνακα, για το πρώτο θερμοκρασιακό προφίλ TD_1, ο ενζυμικός δείκτης model C, η ενέργεια ενεργοποίησης του οποίου διαφέρει από την ενέργεια ενεργοποίησης της κινητικής ποιοτικής αλλοίωσης του ιχθύος κατά 40kJ/mol δίνει σφάλμα υπολογισμού της T_{eff} μεγαλύτερου από 1^oC. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον υπολογισμό διάρκειας εναπομένουσας ζωής 74 ωρών έναντι των 90 ωρών που είναι η "πραγματική" διάρκεια εναπομένουσας ζωής.
Η εναπομένουσα διάρκεια ζωής, ωστόσο, που υπολογίζεται από τους άλλους δύο δείκτες πλησιάζει περισσότερο την πραγματική τιμή της T_{eff}.

Για το δεύτερο θερμοκρασιακό προφίλ η πρόρρηση όλων των δεικτών TTI είναι ικανοποιητική. Αυτό αποδεικνύει το γεγονός ότι τα υπολογιζόμενα σφάλματα εξαρτώνται ουσιαστικά από την πραγματική κατανομή της θερμοκρασίας. Τα δύο θερμοκρασιακά προφίλ εμφανίζουν αρκετές διαφορές, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.30, καθώς το πρώτο προφίλ παρουσιάζει πιο απότομες μεταβολές θερμοκρασίας από το δεύτερο. Το πρόβλημα στην εφαρμογή των αποτελεσμάτων της έρευνας στην ψυκτική αλυσίδα έγκειται στο ότι δεν είναι δυνατό το θερμοκρασιακό προφίλ του εκάστοτε θαλάμου αποθήκευσης του προϊόντος να είναι γνωστό.

Γι' αυτό προτείνεται η χρήση TTI με ενέργεια ενεργοποίησης παραπλήσια με την ενέργεια ενεργοποίησης της κινητικής αλλοίωσης του τροφίμου. Εναλλακτικά, η απόκριση δύο ή τριών TTI (πολλαπλά TTI) με διαφορετικές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης θα μπορούσε να δώσει μια διορθωμένη τιμή της δραστικής θερμοκρασίας, παρέχοντας έτσι μια αξιόπιστη εικόνα της ποιότητας του τροφίμου ακόμη και αν οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης των TTI διαφέρουν σημαντικά από την τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης του τροφίμου (Stoforos and Taoukis, 1998), (εικόνα 2.42).



Εικόνα 2.42 *Διαφορετικά θερμοκρασιακά σενάρια αποθήκευσης δειγμάτων από λαβράκι κατά τη διάρκεια 24 ωρών.*

2.15 Σύστημα FIFO

Μεγάλη σημασία έχει η εφαρμογή των TTI στη διαχείριση αποθεμάτων.

Η πολιτική του **FIFO** (first-in / first-out) πρωτο-εισερχόμενου πρωτο-εξερχόμενου, χρησιμοποιείται σήμερα για να καθορίσει τη σειρά με την οποία τα ψυγμένα και κατεψυγμένα τρόφιμα διανέμονται. Τα προϊόντα που λαμβάνονται πρώτα και / ή έχουν τη συντομότερη ημερομηνία λήξης αποστέλλονται και εκτίθενται στους καταναλωτές πρώτα. Όταν όμως οι θερμοκρασιακές συνθήκες κατά τη μεταφορά και τη διαχείριση δεν είναι οι πλέον κατάλληλες, η FIFO πολιτική αδυνατεί να αποζημιώσει για την αυξημένη αλλοίωση και την ανομοιομορφία στην ποιότητα του προϊόντος που θα διανεμηθεί.

Ένας εναλλακτικός τρόπος διαχείρισης των αποθεμάτων θα ήθελε να εξέρχεται πρώτο το προϊόν με τη λιγότερη διάρκεια ζωής **LSFO** (least-shelf-life/first out) ή το προϊόν με τη συντομότερη εναπομένουσα διάρκεια ζωής **SRSL** (shortest-remaining-shelf-life).

Το πλεονέκτημα αυτής της πολιτικής είναι η μείωση της σπατάλης των τροφίμων και η παροχή ποιότητας με περισσότερη συνέπεια, παρά την έκθεσή τους σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

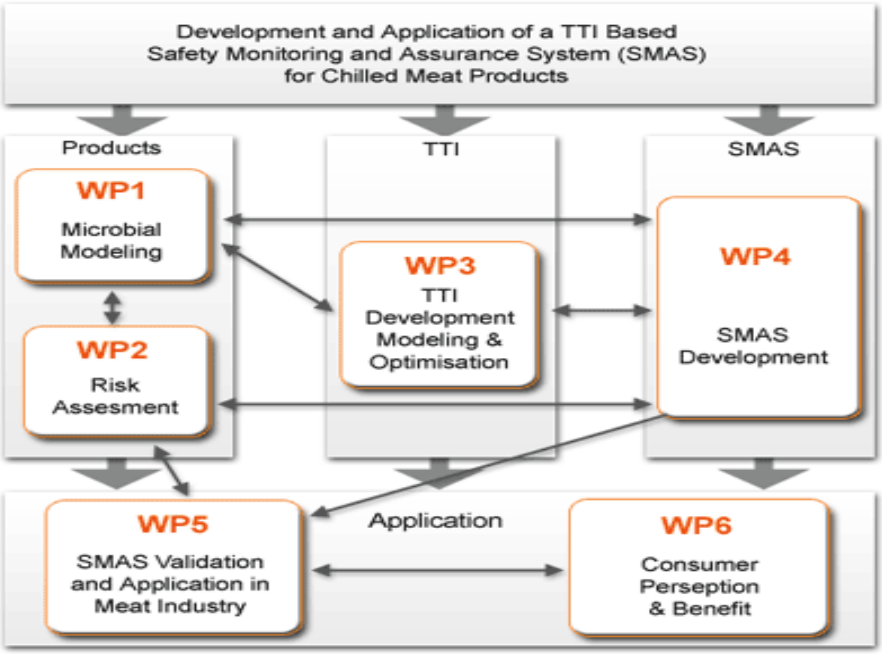
Εφαρμογή αυτής της πολιτικής έχει τη δυνατότητα να βελτιώσει την ποιότητα των ευαλλοίωτων τροφίμων καθώς η σειρά διανομής στην αγορά θα βασίζεται στην εκτίμηση της αλλαγής στην ποιότητα και όχι στον παρερχόμενο χρόνο αποθήκευσης.

2.16 Ανάπτυξη και εφαρμογή συστήματος SMAS
(Safety Monitoring and Assurance System)

Το **SMAS** είναι ένα ολοκληρωμένο σύστημα διαχείρισης της ψυκτικής αλυσίδας του προϊόντος και στοχεύει στη βελτιστοποίηση της διακίνησης των προϊόντων από την άποψη της ασφάλειας και της ποιότητας. Βασίζεται στη δυνατότητα της συνεχούς καταγραφής των θερμοκρασιακών συνθηκών του κάθε προϊόντος με τη χρήση χρονοθερμοκρασιακών δεικτών TTI.

Σε αυτό το σύστημα επιχειρείται να αντικατασταθεί το FIFO και να δοθεί μια νέα προσέγγιση για τη διαχείριση των αποθεμάτων. Αξιολογούνται τα προϊόντα και δίνεται προτεραιότητα σε αυτά με το μεγαλύτερο μικροβιακό φορτίο, με το μεγαλύτερο δηλαδή βαθμό αλλοίωσης, ο οποίος βέβαια εξακολουθεί να βρίσκεται στα αποδεκτά πλαίσια. Αυτή η ιεράρχηση των τροφίμων χρησιμοποιεί ως κριτήριο την απόκριση των συνημμένων TTI, που απεικονίζει το χρονοθερμοκρασιακό ιστορικό των προϊόντων.

Το ακρωνύμιο SMAS είναι ο σύντομος τίτλος του τριετούς προγράμματος (2003-2006) ερευνητικού έργου “Development and application of a TTI based Safety and Monitoring System for Chilled Meat Products”, το οποίο συντονίστηκε από το Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή (κωδικός έργου QLK1-CT-2002-02545), στα πλαίσια της δράσης Τρόφιμα, Διατροφή, Υγεία του 5^{ου} Προγράμματος Πλαισίου. Το έργο εστιάζει στην ανάπτυξη επικυρωμένων μοντέλων πρόρρησης και ανάπτυξης παθογόνων και αλλοιογόνων μικροοργανισμών στο κρέας κα στην κινητική απόκρισης επιλεγμένων TTI και το σχεδιασμό σχήματος εφαρμογής για τη μετάφραση της απόκρισης των TTI στη μικροβιολογική ποιότητα του κρέατος.

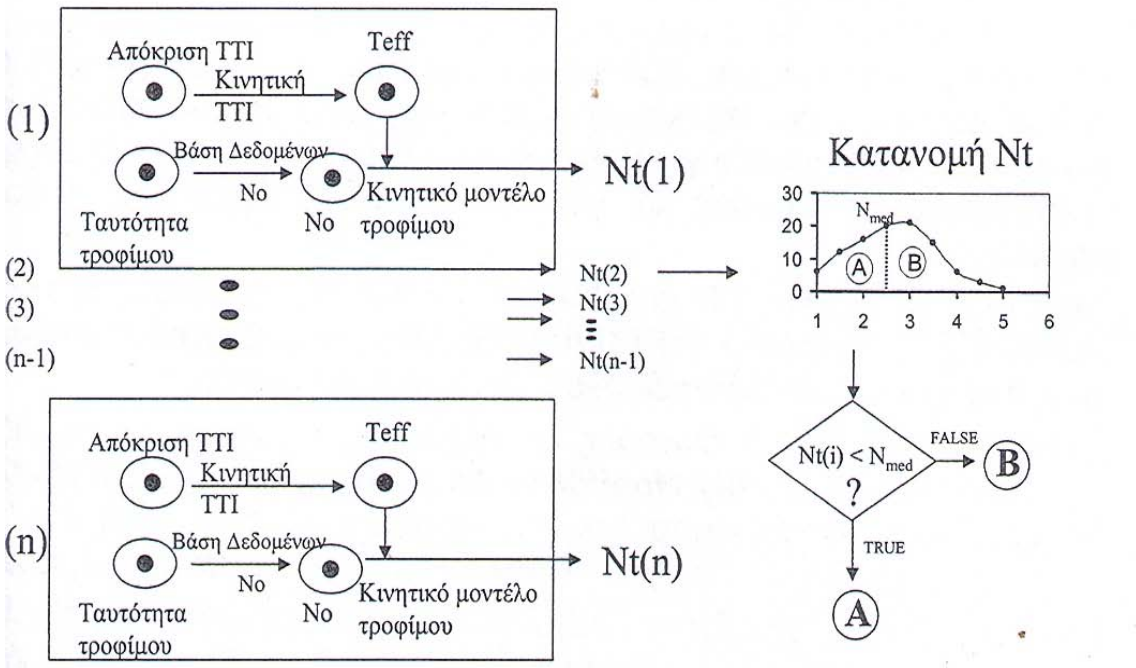


Εικόνα 2.43 *Διάγραμμα διεργασιών συστήματος SMAS ψυγμένου κρέατος με τη βοήθεια TTI*

Το SMAS χρησιμοποιεί τα επαληθευμένα μοντέλα μικροβιακής ανάπτυξης των παθογόνων και των ειδικών μικροοργανισμών αλλοίωσης (Specific spoilage organisms SSO) για κάθε είδος προϊόντος κρέατος, στοιχεία για την κατανομή του αρχικού μικροβιακού πληθυσμού των αλλοιογόνων οργανισμών, καθώς και για την πιθανότητα ύπαρξης παθογόνων, τη συνεχή θερμοκρασιακή καταγραφή της ψυκτικής αλυσίδας με τη βοήθεια των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών και τέλος, τη συσχέτιση της οργανοληπτικής αποδοχής με ένα τελικό επίπεδο μικροοργανισμών, που σηματοδοτεί τη λήξη της ζωής του προϊόντος.

Όλα τα παραπάνω στοιχεία εισάγονται στο σύστημα και ολοκληρώνονται με τη βοήθεια ενός λογισμικού, το οποίο επιτρέπει τον υπολογισμό της εναπομένουσας ζωής και της επικινδυνότητας (risk assessment) των μεμονωμένων μονάδων προϊόντων σε κρίσιμα σημεία της ψυκτικής αλυσίδας.

Με βάση την κατανομή της εναπομένουσας διατηρησιμότητας που υπολογίζεται σε οποιοδήποτε στάδιο διακίνησης, είναι δυνατό να ληφθούν αποφάσεις για βέλτιστες συνθήκες μεταχείρισης, μεταφοράς και αποθήκευσης. Ο απώτερος στόχος είναι να επιτευχθεί μια, κατά το δυνατόν, στενότερη κατανομή ποιότητας στο τελικό στάδιο της κατανάλωσης και μείωση του ρίσκου ασθένειας κατά την κατανάλωση.



Εικόνα 2.44 *Λογικό διάγραμμα του αλγόριθμου λήψης απόφασης σε κρίσιμα σημεία ελέγχου της αλυσίδας διακίνησης (Koutsoumanis et al., 2005)*

Το παραπάνω λογικό διάγραμμα του αλγορίθμου που αποτελεί τη βάση σχεδιασμού του SMAS παρουσιάζεται στην εικόνα 2.44 και απεικονίζει τον μηχανισμός λήψης αποφάσεων σε ένα υποθετικό σημείο ελέγχου της ψυκτικής αλυσίδας, π.χ. το κέντρο διανομής, όπου τα προϊόντα που προέρχονται από την ίδια

αρχική παρτίδα μοιράζονται στα δύο και προωθούνται σε δύο διαφορετικά σημεία λιανικής πώλησης ένα σε μικρή και ένα σε μεγάλη απόσταση.

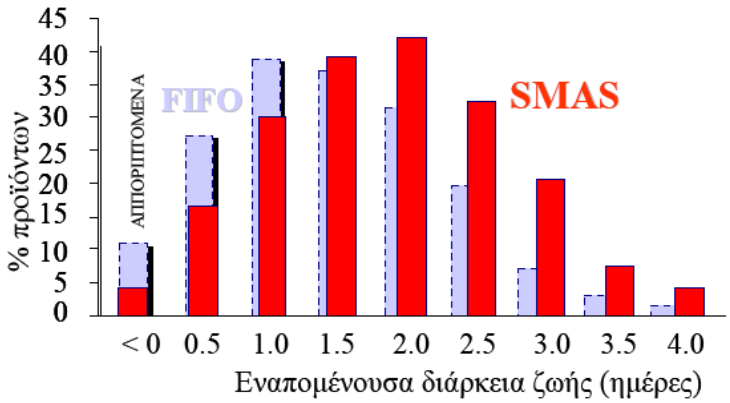
Το «μοίρασμα» αυτό θα μπορούσε να γίνει με τυχαίο τρόπο, σύμφωνα με την τρέχουσα συμβατική πρακτική προώθησης προϊόντων FIFO(first-in, first-out) ή εναλλακτικά, να στηριχθεί στην πραγματική κατάσταση ποιοτικής υποβάθμισης του καθενός, μεμονωμένου τεμαχίου (Giannakourou et al., 2001).

Με βάση την εναλλακτική τεχνική του SMAS, τα προϊόντα με το μεγαλύτερο μικροβιακό φορτίο Nt, με το μεγαλύτερο δηλαδή βαθμό αλλοίωσης –ο οποίος βέβαια εξακολουθεί να βρίσκεται στα αποδεκτά πλαίσια - θα μεταφερθούν στον πλησιέστερο προορισμό (B), προκειμένου να καταναλωθούν σε συντομότερο χρονικό διάστημα, ενώ τα λιγότερο προσβεβλημένα , από μικροβιολογική άποψη, τεμάχια θα κατευθυνθούν στην πιο μακρινή αγορά (A).

Στα σημαντικά σημεία απόφασης της ψυκτικής αλυσίδας, η εφαρμογή του SMAS προϋποθέτει την εισαγωγή της απόκρισης του συνημμένου στο τρόφιμο TTI και των χαρακτηριστικών του προϊόντος. Αυτές οι πληροφορίες καταχωρούνται απευθείας σε μια φορητή, εξοπλισμένη με το κατάλληλο λογισμικό εργαλείο του SMAS, μονάδα, έτσι ώστε να γίνει δυνατή η αυτόματη “μετάφραση” αυτών των δεδομένων σε ποιότητα Nt και επικινδυνότητα.

Στο λογισμικό του SMAS, χρησιμοποιούνται κινητικές εξισώσεις για την πρόβλεψη της μικροβιακής ανάπτυξης, όπως το λογιστικό μοντέλο 4 παραμέτρων, λαμβάνοντας υπόψη και την εκθετική φάση ανάπτυξης μmax (h^{-1}) και τη λανθάνουσα φάση (h). Η θερμοκρασιακή εξάρτηση εκφράζεται μαθηματικά με την εξίσωση Arrhenius ή Belehradek (Ταούκης, 2005).

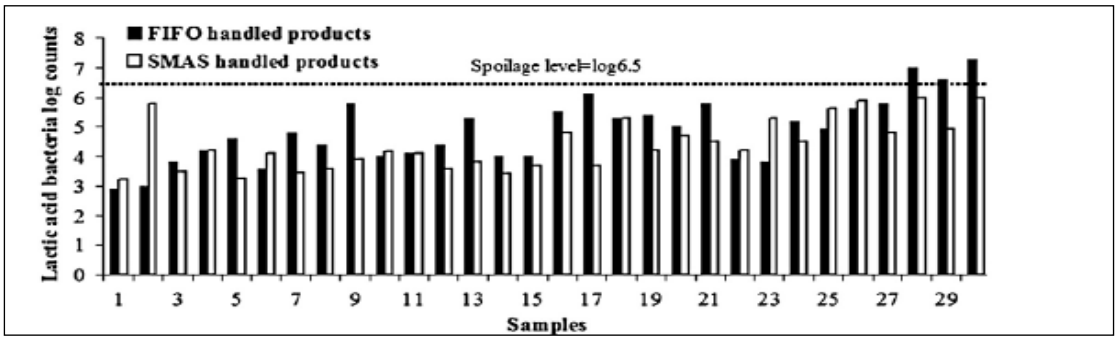
Η συμβολή του SMAS στην διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας σε σύγκριση με το σύστημα FIFO μπορεί να απεικονιστεί ως ελαχιστοποίηση του κινδύνου παθογέννεσης από την κατανάλωση αλλοιωμένου κρέατος (εικόνα 2.40).



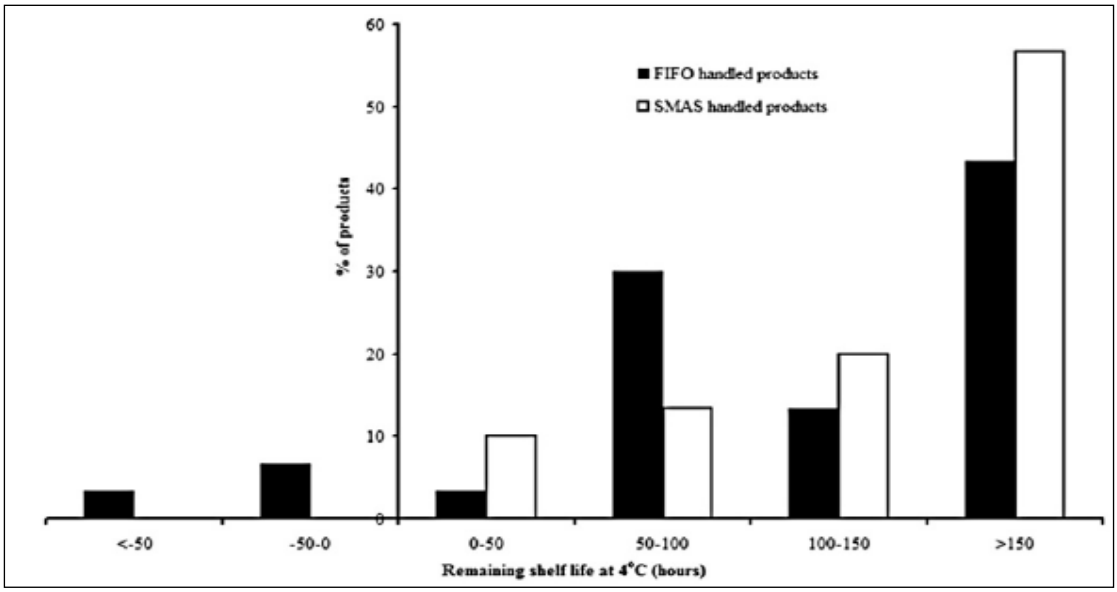
Εικόνα 2.45 *Μείωση της πιθανότητας ασθένειας με εφαρμογή του SMAS (Ταούκης, 2005).*

Στην συνέχεια της επιστημονικής έρευνας για το σύστημα SMAS, μελετήθηκε η αντιστοίχηση χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη (TTI) και η βελτιστοποίηση της διάρκειας ζωής κατά την ψυκτική αλυσίδα (shelf life) σε συσκευασμένο τόνο υπό κενό διατηρημένο σε θερμοκρασίες ψύξης. (Tsironi et al., 2008).

Η πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε ήταν παρόμοια με την προηγούμενη μελέτη και η διατηρησημότητά του τόνου προσδιορίστηκε από την ανάπτυξη του μικροβιακού φορτίου γαλακτικού οξέος. Πιο συγκεκριμένα, σε επίπεδα γαλακτικού οξέος πάνω από 6,5 το τρόφιμο κρίθηκε ακατάλληλο για κατανάλωση. Στην παρακάτω εικόνα 2.40 παρουσιάζεται το διάγραμμα σύγκρισης των συστημάτων SMAS - FIFO σε αριθμό αποθέματος δειγμάτων(συσκευασμένος τόνος υπό κενό) με το αντίστοιχο μικροβιακό φορτίο τους .



Εικόνα 2.46 *Μετρήσεις γαλακτικού οξέος (logCFU/g) στο τέλος της περιόδου αποθήκευσης 60 δειγμάτων τόνου συσκευασμένα υπό κενό διατηρημένα σε θερμοκρασίες 0, 5, 8, 10, 15°C με βάση τα συστήματα SMAS και FIFO*



Εικόνα 2.47 *Κατανομή της εναπομένουσας ζωής μετά την διανομή ('στιγμή κατανάλωσης') για τα 60 δείγματα μετρούμενα με τα συστήματα SMAS και FIFO με όριο αποδοχής τους (end of self life) 6,5 logCFU/g μικροβιακού φορτίου. Οι αρνητικές τιμές δείχνουν δείγματα ακατάλληλα για κατανάλωση.*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Παραγωγή, Συντήρηση και Ποιότητα συσκευασμένων Θαλασσινών υπό Κατάψυξη

3.1 Εισαγωγή

Ο όρος ιχθυηρά αναφέρεται σε ιχθύες, οστρακόδερμα και κάθε ζωνατνό υδρόβιο οργανισμό που μπορεί να καταναλωθεί από τον άνθρωπο (Regenstein et al.,1991).

Ο ρόλος των ιχθυηρών και των προϊόντων τους είναι ιδιαίτερα σημαντικός για την ανθρώπινη διατροφή, καθώς αποτελούν πηγή βιολογικά πολύτιμων πρωτεινών, λιπών και λιποδιαλυτών βιταμινών (Belitz et al.,2006). Η συχνή κατανάλωση ιχθυηρών μπορεί να οδηγήσει στη μείωση των καρδειαγγειακών νοσημάτων, σε πρόληψη της στεφανιαίας καρδιακής νόσου και των φλεγμονώδων νοσημάτων (διαβήτης τύπου ΙΙ). Επίσης, η κατανάλωση ιχθυηρών έχει συσχετιστεί με τον περιορισμό της παχυσαρκίας (Thordottir et al.,2008; Τσιρώνη,2010).

Οι ιχθύες και τα θαλασσινά θεωρούνται μια υγιεινή, θρεπτική και γευστική τροφή, γεγονός που αποτελεί κίνητρο για την καταναλωσή τους. Τις τελευταίες δεκαετίες, στις αναπτυσσόμενες χώρες παρατηρήθηκε μια στροφή των καταναλωτών προς τις πρωτεϊνικές τροφές και τα λαχανικά. Η μέση ετήσια κατα κεφαλή κατανάλωση ιχθύων παρουσίασε αύξηση από 9kg το 1961, σε 16.5kg το 2003. Σύμφωνα με τις προβλέψεις του FAO, έως το 2030 αναμένεται αύξηση της μέσης ετήσιας κατα κεφαλή κατανάλωσης στην Ευρώπη από 19.9kg σε 24kg. Στην ελληνική αγορά προβλέπεται αύξηση της της μέσης ετήσιας κατα κεφαλή κατανάλωσης ιχθύων από 26 σε 27kg (FAO,2007b).

3.2 Χημική σύσταση των ιχθύων

Η μορφολογία των ιχθύων καθώς και η σύσταση της σάρκας τους αποτελούν σημαντικούς παράγοντες για την πληρέστερη κατανόηση της λειτουργίας τους και τη βέλτιστη επεξεργασία τους, επιτρέποντας τη παραγωγή προϊόντων υψηλής ποιότητας (Gram et al.,1996; Τσιρώνη,2010).

Η σάρκα των αλιευμάτων αποτελείται από τους μύες του σώματος, στους οποίους συμπεριλαμβάνονται ο συνδετικός και λιπώδης ιστός, το αίμα, τα λεμφικά αγγεία και τα μικρά ενδομυϊκά οστά (Zaitsev et al, 1978). Η ποσότητα της σάρκας στα ψάρια αντιπροσωπεύει το 50% έως 60% του ολικού βάρους του σώματός τους ανάλογα με το είδος. Συνεπώς, η ποσότητα του μυϊκού ιστού που υπάρχει σε αυτά είναι αναλογικά μεγαλύτερη απ' ότι στα θηλαστικά ή στον άνθρωπο (Πανέτσος, 1978). Αυτή αποτελείται από πρωτεΐνες, λίπος, ανόργανα άλατα, βιταμίνες, ένζυμα, μικρές ποσότητες γλυκογόνου και πλήθος ιχνοστοιχείων (μαγγάνιο, μολυβδένιο, ιώδιο, ψευδάργυρος, χαλκός, κοβάλτιο). Η χημική σύσταση της σάρκας των ιχθύων επηρεάζεται από την ηλικία, το φύλο, το φυσικό περιβάλλον στο οποίο ζουν και την εποχή της αλίευσης. Ιδιαίτερα το φύλο επιδρά πολύ έντονα στη χημική σύσταση της σάρκας τους, γεγονός ιδιαίτερης σημασίας για την τεχνολογία (διακύμανση πρωτεϊνών, λίπους, νερού – συντήρηση). Η χημική σύσταση της σάρκας των ιχθύων, στην πράξη, προσδιορίζεται από την περιεκτικότητά της σε νερό, λίπος, αζωτούχες ουσίες (πρωτεΐνες: Nx6.25) και ανόργανα στοιχεία. (Βαρελτζής 2000)

Πίνακας 3.1 *Μέση χημική σύσταση των επιμέρους ορισμένων τμημάτων του σώματος του ορισμένων ψαριών (% κατά βάρος)*

	Σάρκα	Δέρμα	Κεφάλι	Κόκαλα	Πτερύγια	Αυγά	Ήπαρ
Μπακαλιάρος							
Νερό	80.8	69.5	79	74	73	75.5	27.5
Λίπος	0.3	0.4	0.4	0.5	1.2	1.8	65.8
Πρωτεΐνες	17.6	27.4	14.6	15	15.7	20	5.3
Τέφρα	1.2	3	6	10.5	8.8	1.3	0.4
Πέρκα Ατλαντικού Ωκεανού							
Νερό	75	66.5	67.5	56.5	58.5	-	55.5
Λίπος	6	2.2	10	18.5	1.6	-	29
Πρωτεΐνες	17.7	28.3	16.5	15.5	16.8	-	12.2
Τέφρα	1.3	3	5.8	9.5	21.6	-	1.1

(Πηγή: Zaitsen et al., 1969)

3.2.1 Πρωτεΐνες

Οι πρωτεΐνες εκπροσωπούν το υψηλότερο ποσοστό των οργανικών ενώσεων του σώματος των ιχθύων και απαντώνται σε όλα τα κύτταρα και στο αίμα τους συνιστούν μία από τις σημαντικότερες ομάδες των συστατικών που μετέχουν στις διεργασίες της ζωής τους. Το ποσοστό των πρωτεϊνών στους λευκούς και ερυθρούς - φαιούς μύες μπορεί να διαφοροποιείται (επί υγρής βάσης από περίπου 15% έως 27% στους λευκούς μυς και από περίπου 16% έως 19% στους ερυθρούς – φαιούς) κυρίως ανάλογα με το είδος και το βιολογικό στάδιο – ηλικία των ιχθύων.

Οι μυϊκές πρωτεΐνες διακρίνονται σε τρεις βασικές ομάδες: τις σαρκοπλασμικές (20-30% του συνόλου των πρωτεϊνών: σφαρίνες όπως για παράδειγμα η μυοσφαρίνη, ένζυμα, νουκλεοπρωτεΐνες, μικροαλβουμίνες), τις μυοϊνικές ή συστολικές (70-80%: ακτίνη, μυοσίνη, τροπομυοσίνη, τροπονίνες, ακτινίνες κ.α.) και τις πρωτεΐνες του στρώματος ή του συνδετικού ιστού (κολλαγόνο και ελαστίνη).

Η περιεκτικότητα του κρέατος των ψαριών σε πρωτεΐνες επηρεάζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα σε λίπη και νερό. Η λιποπεριεκτικότητα επηρεάζει αρνητικά την περιεκτικότητα των πρωτεϊνών. Τα άπαχα ψάρια, έχουν σε γενικές γραμμές μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και αντίστροφα. Επιπλέον τα θαλασσινά ψάρια έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα πρωτεϊνών από τα ψάρια του γλυκού νερού.

Γενικότερα, η συνεκτικότητα του κρέατος εξαρτάται από την αναλογία πρωτεϊνών (Π) προς το νερό (Ν). Όταν ο συντελεστής αυτός είναι μεγάλος, που σημαίνει μεγάλη περιεκτικότητα του κρέατος σε πρωτεΐνες, τότε αυτό είναι στεγνό και συνεκτικό. Αντίθετα, όταν ο συντελεστής Π/Ν είναι μικρός, τότε το κρέας των ιχθύων είναι υδαρές και πλαδαρό. Ο συνδετικός ιστός που συμβάλλει στη συνεκτικότητα των ομοιόθερμων ζώων βρίσκεται σε μικρή ποσότητα στο κρέας των ιχθύων, γι’ αυτό το κρέας τους είναι τρυφερότερο και ψήνεται πιο γρήγορα.

Στις πρωτεΐνες της σάρκας των ιχθύων έχουν ταυτοποιηθεί 25 αμινοξέα. Μεταξύ αυτών περιλαμβάνονται όλα τα απαραίτητα αμινοξέα με αποτέλεσμα η βιολογική αξία της να είναι πολύ υψηλή. Στη σάρκα πολλών ειδών ιχθύων έχουν προσδιορισθεί μικρές ποσότητες ελεύθερων αμινοξέων. Τα επίπεδα των διαφόρων αμινοξέων που απαντώνται στο σώμα μελετημένων ειδών ιχθύων παρουσιάζουν σχετικά αυξημένα επίπεδα γλουταμινικού οξέος, ασπαραγινικού οξέος και λυσίνης και εμφανώς μειωμένα επίπεδα τρυπτοφάνης (Halver, 1989, Παπούτσογλου, 2008).

3.2.2 Μη πρωτεϊνικής φύσης αζωτούχες ενώσεις

Εκτός από τις πρωτεΐνες (αζωτούχες βάσεις), στη σάρκα των ιχθύων, βρίσκονται και μη πρωτεϊνικές αζωτούχες βάσεις σε ποσότητα 0.5% έως 1% του ολικού βάρους των μυών. Οι κυριότερες είναι το οξείδιο της τριμεθυλαμίνης, η ουρία, η ταυρίνη, η κρεατίνη, οι βάσεις της πουρίνης, καθώς και ιμιδαζολικά παράγωγα, όπως ιστιδίνη, καρνοσίνη και ανσερίνη (Suyama και Suzuki, 1975). Επίσης, βρίσκονται τριφωσφορική αδενοσίνη (ATP), διφωσφορική αδενοσίνη (ADP) και μονοφωσφορική αδενοσίνη (AMP), ουσίες που παίζουν πρωταρχικό ρόλο στις μεταθανάτιες μεταβολές που συμβαίνουν στους μύες των ιχθύων.

Το οξείδιο της τριμεθυλαμίνης (Trimethylamine oxide – TMAO), βρίσκεται κυρίως στους θαλάσσιους ιχθύες, ενώ απουσιάζει ή βρίσκεται σε πολύ μικρές ποσότητες στους ιχθύες του γλυκού νερού. Η συγκέντρωσή του κυμαίνεται από 1% έως 7% επί ξηρής βάσης. Σε διάφορα είδη μπακαλιάρου παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση του TMAO είναι μεγαλύτερη στο δέρμα και στη σάρκα από ότι στα εσωτερικά όργανα.

3.2.3 Υδατάνθρακες

Οι ιχθύες έχουν πολύ μικρή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες (0,04-1,69%), δεδομένου ότι ο οργανισμός τους επενδύει ενεργειακά κυρίως στα λίπη και κατά δεύτερο λόγο στις πρωτεΐνες. Η περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες ποικίλει ανάλογα με τη διατροφή, την ηλικία και το είδος του ιχθύος. Ο κυριότερος υδατάνθρακας που απαντάται στους ιχθύες είναι το γλυκογόνο (Παπαναστασίου, 1990).

3.2.4 Λίπη

Η ποσοτική παρουσία και σύνθεση των λιπαρών ουσιών των διαφόρων ιστών του σώματος των ιχθύων ποικίλλουν κυρίως ανάλογα με τον ιχθύ, τη βιολογική του φάση και τη διατροφική του κατάσταση αλλά και την εποχή (κυρίως των ελεύθερα διαβιούντων ατόμων). Ιχθύες μεγάλης ηλικίας περιέχουν στη σάρκα τους περισσότερο λίπος και λιγότερο νερό από ότι οι νεαρής ηλικίας.

Τα λίπη των ιχθύων αποτελούνται από εστέρες λιπαρών οξέων (γλυκερίδια), εστέρες της στερόλης και από ένα ασαπωνοποίητο τμήμα, αποτελούμενο από ανώτερες αλκοόλες, στερόλες, αιθέρες και υδρογονάνθρακες. Στη σύνθεση των λιπών των ιχθύων, απαντάται ένας μεγάλος αριθμός λιπαρών οξέων (Παπαναστασίου, 1990). *Οι ιχθύες αποτελούν σημαντική πηγή ω3-πολυενικών οξέων.* Παρά την υψηλή περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα, το επίπεδο των ενεργών τοκοφερολών είναι σχετικά χαμηλό. Η οξείδωση των λιπών των ιχθύων κατά την αποθήκευσή τους συντελεί στην αλλοίωσή τους (Belitz et al., 2006).

Με βάση τη λιποπεριεκτικότητα της σάρκας τους οι ιχθύες διαιρούνται σε τρεις κατηγορίες: άπαχοι, ημιλιπαροί, λιπαροί.

Πίνακας 3.2 *Διάκριση των αλιευμάτων με βάση την περιεκτικότητα τους σε λίπος και πρωτεΐνη (Palmer and Boulers, 1972)*

Κατηγορία	Λίπος	Πρωτεΐνη	Αντιπροσωπευκτικό είδος
Άπαχα	Χαμηλή < 5%	Χαμηλή < 15%	Οστρακοειδη
	Χαμηλή < 5%	Υψηλή 15-20%	Μπακαλιάρος
	Χαμηλή < 5%	Πολύ Υψηλή > 20%	Τόνος, Ψήσσα(halibut)
Ημιλιπαρά	Μέση 5-15%	Υψηλή 15-20%	Σολωμός,Σκουμπρί, Ρέγγα
Λιπαρά	Υψηλή >15%	Χαμηλή < 15%	Πέστροφα (trout), Χέλι

Το ποσοστό (επί του συνολικού ποσοστού των λιπών) των ακόρεστων λιπαρών οξέων κυμαίνεται σε σχετικά υψηλά επίπεδα (από περίπου 40% έως και 75%). Υψηλά επίσης είναι και τα ποσοστά (επί του εκατοστιαίου των ακόρεστων λιπαρών οξέων) του εικοσιπεντενοϊκού οξέος – EPA (από περίπου 2% έως και 10%) και του εικοσιδυοεξενικού οξέος – DHA (από περίπου 2.5% έως και 21%). Τέλος, σε ορισμένους ιχθύες (πέρκα, μπακαλιάρο κτλ) υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή του λίπους στα εδώδιμα τμήματά τους και κυρίως στη σάρκα τους. Αυτό όμως δε συμβαίνει στα ψάρια με υψηλό ποσοστό λίπος όπως το χέλι και ο σολομός. (Παπούτσογλου, 2008)

3.2.5 Βιταμίνες

Τα επίπεδα των βιταμινών, γενικά, ποικίλλουν σημαντικά στους διάφορους ιστούς του σώματος των ιχθύων ανάλογα με το είδος, τη φυσιολογική και διατροφική τους κατάσταση και τη βιολογική τους φάση. Οι ιχθύες περιέχουν αρκετές ποσότητες βιταμινών, κυρίως λιποδιαλυτών. Αναφέρεται επίσης ότι οι λευκοί και σε αρκετές περιπτώσεις και οι φαιού χρώματος μύες των περισσότερων από τα πιο κινητικά είδη ιχθύων χαρακτηρίζονται από σχετικά αυξημένα επίπεδα των βιταμινών B12, παντοθενικού οξέος, φυλλικού οξέος, B6 και B2. Το λίπος των ιχθύων αποτελεί σημαντική πηγή των λιποδιαλυτών βιταμινών A και D. Σε σημαντικές περιεκτικότητες απαντώνται εξάλλου και οι βιταμίνες E (τοκοφερόλη) και K καθώς επίσης και οι υδατοδιαλυτές βιταμίνες (Belitz et al., 2006).

3.2.6 Ανόργανα στοιχεία

Οι συγκεντρώσεις των διάφορων ανόργανων στοιχείων στο σώμα των ιχθύων καθορίζονται από τη χημική σύσταση του περιβάλλοντος διαβίωσής τους, τη χημική σύσταση της τροφής τους, το είδος τους, καθώς και από τη βιολογική φάση και τη φυσιολογική τους κατάσταση. Πρέπει, επιπλέον, να τονιστεί ότι η προαναφερόμενοι παράγοντες γενικά δε διαφοροποιούν τις συγκεντρώσεις των ανόργανων στοιχείων, με την ίδια ένταση σε όλους τους ιστούς του σώματος των ιχθύων. Αναφέρεται, για παράδειγμα, ότι τόσο η χημική σύσταση της τροφής όσο και εκείνη του νερού διαβίωσής τους επηρεάζουν ευκολότερα τη συγκέντρωση των ανόργανων στοιχείων των υγρών του σώματος και των μαλακών μυών παρά άλλους ιστούς (π.χ. οστά) του σώματος.

Η σάρκα τους, σε σύγκριση με εκείνη των χερσαίων ζώων, περιέχει εκατονταπλάσια ποσότητα ιωδίου, πενταπλάσια έως δεκαπλάσια ποσότητα φθορίου, πολύ μεγαλύτερη ποσότητα σεληνίου, αντίστοιχη ποσότητα χαλκού και μικρότερη σιδήρου. Επιπλέον, περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα ασβεστίου σε σύγκριση με το κρέας των θηλαστικών και αρκετή ποσότητα φωσφόρου (Lall, 1995). Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε ανόργανα στοιχεία του βρώσιμου τμήματος των ιχθύων.

Πίνακας 3.3 *Περιεκτικότητα σε ανόργανα στοιχεία του βρώσιμου* τμήματος των ιχθύων.*

Ανόργανα άλατα	Μέση περιεκτικότητα	Βιταμίνες	Μέση περιεκτικότητα
Κάλιο	300	Βιταμίνη Α	25 μg/100g
Χλώριο	200	Βιταμίνη B_1 (θειαμίνη)	30 μg/100g
Φώσφορος	200	Βιταμίνη B_2 (ριβοφλαβίνη)	120 μg/100g
Θείο	200	Νικοτινικό οξύ	3 mg/100g
Νάτριο	63	Βιταμίνη B_{12}	1 μg/100g
Μαγνήσιο	25	Παντοθενικό οξύ	0.3 mg/100g
Ασβέστιο	15	Πυροδοξίνη	500 μg/100g
Σίδηρος	1.5	Βιοτίνη	5 μg/100g
Μαγγάνιο	1	Φολικό οξύ	80 μg/100g
Ψευδάργυρος	1	Βιταμίνη C	3 mg/100g
Φθόριο	0.5	Βιταμίνη D(1)	15 μg/100g
Αρσενικό	0.4	Βιταμίνη E (1)	12 μg/100g
Χαλκός	0.1		
Ιώδιο	0.1		

* Ως βρώσιμο τμήμα των ιχθύων νοείται το ελεύθερο δέρματος και οστών κρέας
(1) για ιχθύες με μέση ή υψηλή λιποπεριεκτικότητα

Μελέτες σε λιμναίους και σε ιχθύες ποτάμιων νερών απέδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις ορισμένων ανόργανων στοιχείων (Fe, Cu, Zn και Mn) στο ήπαρ και στους μύες τους καθορίζονται από τις συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών στο νερό, οι οποίες μπορεί να προκύπτουν είτε από τις συγκεντρώσεις τους στα πετρώματα των εδαφών που περιβάλλουν τις υδατοσυλλογές αυτές είτε από ανθρωπογενούς προέλευσης παροχές είτε σε ποικίλα ποσοστά, από αμφότερες πηγές. Στο φυσικό τους περιβάλλον θαλάσσιοι ζωοπλαγκτονοφάγοι ιχθύες (ή ιχθύες που κατά τη διάρκεια των πρώτων βιολογικών τους φάσεων διατρέφονται με ζωοπλαγκτόν) παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις Zn και Cu, συγκρινόμενες με άλλους σαρκοφάγους, διατρεφόμενους με διάφορους ασπόνδυλους οργανισμούς ιχθύες. Γενικά, το σύνολο των ανόργανων στοιχείων του σώματος εμπορεύσιμου μεγέθους ιχθύων, εκφρασμένο ως τέφρα (επί ξηρής βάσης) μπορεί να κυμαίνεται από περίπου 3% έως 17% του βάρους του σώματός τους.

3.2.7 Υγρασία

Το νερό στο μυϊκό ιστό βρίσκεται δεσμευμένο ή ελεύθερο. Ως νερό δεσμευμένο ή δομικό νερό θεωρείται η ποσότητα του νερού, η οποία κατά την κίνηση των μορίων των πρωτεϊνών σε ένα διάλυμα μεταφέρεται με τη μονάδα βάρους της πρωτεΐνης. Η ενυδάτωση των πρωτεϊνών εξαρτάται από την πολικότητα του μορίου του νερού και από την παρουσία στα μόρια των πρωτεϊνών ενεργών ομάδων (αμινικές, καρβοξύλια, υδροξύλια κτλ.). Αλλά και μη πολικές πλευρικές αλυσίδες πρωτεϊνών είναι δυνατόν να έχουν επίδραση στο δομικό νερό (Kiessling et al., 1991). Για το μηχανισμό αλληλεπίδρασης μη πολικών ομάδων πρωτεϊνών και του μορίου του νερού έχουν αναφερθεί διάφορες θεωρίες (Bailey 1989, Kiessling 1991). Η υπόλοιπη ποσότητα νερού, που περιέχει η σάρκα των ιχθύων, βρίσκεται εντός του μυϊκού ιστού ελεύθερη. Ως ακίνητο ή στάσιμο νερό θεωρείται η ποσότητα του ελεύθερου νερού που δεν είναι τόσο σταθερά δεμένη γύρω από τις πρωτεΐνες όσο είναι το δομικό νερό. Αν η σάρκα υποστεί μια οποιαδήποτε επεξεργασία (κατάψυξη, θέρμανση, ξήρανση), τότε η αναλογία μεταξύ των δύο ειδών νερού (δεσμευμένο – ελεύθερο) μεταβάλλεται, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται μεταβολές στην υφή της.

Γενικά, το επίπεδο της υγρασίας στο σώμα των ιχθύων μειώνεται με την αύξηση της ηλικίας και του μεγέθους τους, ενώ παράλληλα αυξάνεται το επίπεδο των λιπών. Πρέπει, ωστόσο, να επισημανθεί ότι τα επίπεδα της υγρασίας και των λιπών αλλά και η ένταση της ποσοστιαίας αλληλοεξάρτησής τους καθορίζονται τόσο από ενδογενούς (κυρίως κληρονομικότητα) όσο και από εξωγενούς προέλευσης παράγοντες. Από τους ενδογενείς παράγοντες, ιδιαίτερης σημασίας θεωρείται το βιολογικό στάδιο με την έννοια της γενετικής ωρίμανσης, κυρίως των θηλυκών ατόμων (μείωση επιπέδου λιπαρών ουσιών στους μύες και αύξησή τους στα αναπτυσσόμενα αυγά), σε συνδυασμό με τον αναπαραγωγικό τύπο κάθε είδους (μία φορά καθ’ όλη τη διάρκεια της ζωής τους ετήσιος ή όχι) και την “ανάγκη” μετανάστευσης για αναπαραγωγή. Από τους εξωγενείς παράγοντες καθοριστική θεωρείται η διατροφική κατάσταση των ιχθύων (επάρκεια και χημική σύσταση της τροφής). Σε ακραίες περιπτώσεις, κυρίως παρατεταμένης ασιτίας σε συνδυασμό με ακατάλληλη θερμοκρασία νερού, το ποσοστό της υγρασίας μπορεί να φτάσει μέχρι το επίπεδο του 90%.

3.3 Επεξεργασία των ιχθύων

Η αφαίμαξη αποτελεί το πρώτο στάδιο της επεξεργασίας των ψαριών, που σχετίζεται με τις συνήθειες της κάθε περιοχής και με το είδος του ψαριού. Για παράδειγμα, στον καρχαρία η αφαίμαξη εξυπηρετεί την απομάκρυνση της ουρίας που περιέχεται στο αίμα του, προκειμένου να αποφευχθεί η μετατροπή της σε αμμωνία. Η αφαίμαξη πραγματοποιείται συνήθως κόβοντας τις αρτηρίες ακριβώς πίσω από τα βράγχια και μπροστά από την καρδιά. Τότε τα ψάρια αφήνονται στον αέρα ή τοποθετούνται στο νερό για περίπου 20 min, που διαρκεί η διαδικασία της αφαίμαξης.

Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα εκσπλαχνισμός, ο οποίος συνήθως πραγματοποιείται τέμνοντας κατά μήκος το ψάρι από την πλευρά της κοιλιάς και κατόπιν απομακρύνοντας τα εντόσθια με χρήση ειδικών εξαρτημάτων. Ο εκσπλαχνισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσα στο αλιευτικό σκάφος για διάφορους λόγους. Κυρίως, με τον τρόπο αυτόν εξαλείφεται η πιθανότητα μόλυνσης της εδώδιμης σάρκας του ψαριού από τα εντόσθια, τα οποία περιέχουν υψηλό μικροβιακό φορτίο, αλλά και υδρολυτικά ένζυμα. Είναι πιθανό τα βράγχια να περιέχουν υψηλό μικροβιακό φορτίο, αλλά μέχρι στιγμής δεν έχει αποδειχθεί η επίδρασή τους στη σάρκα του ψαριού. Ωστόσο, τα βράγχια αποτελούν σημαντικό παράγοντα προσδιορισμού της ποιότητας του ψαριού και η απουσία τους δυσχεραίνει την αξιολόγησή τους. Στην περίπτωση που τα ψάρια δεν πρόκειται να εκσπλαχνιστούν ή να υποστούν καμία περαιτέρω επεξεργασία μέσα στο αλιευτικό σκάφος, τότε είναι απαραίτητο να αποθηκευθούν καταλλήλως καθ' όλη τη διάρκεια του ταξιδιού. Η καταλληλότερη μέθοδος συντήρησης για την περίπτωση αυτή είναι η τοποθέτηση σε πάγο.

Όσο καλύτερα αναμιχθούν τα ψάρια με τον πάγο, τόσο καλύτερα θα ψυχθούν. Η τήξη του πάγου δημιουργεί μια αργή ροή νερού, η οποία προκαλεί διαρκή ψύξη και καθαρισμό του ψαριού. Ο πάγος πρέπει να τοποθετείται πάνω στην κοιλότητα της κοιλιάς του ψαριού, δηλαδή στο σημείο όπου συγκεντρώνεται το μεγαλύτερο μικροβιακό φορτίο. Αναφορικά με τη συσκευασία, τα ψάρια τοποθετούνται σε κιβώτια μικρού πάχους, όπου φέρονται ένα επίπεδο ψαριών και πάγου, έτσι ώστε να αποφευχθεί η σύνθλιψη των ψαριών. Η κατάλληλη χρήση του πάγου απαιτεί κατανόηση του ρόλου του στη διατήρηση της ποιότητας των ιχθύων. Ο πάγος παρέχει στο ψάρι ψύξη, καθαρισμό και ενυδάτωση. Εν τούτης , αν ο πάγος δεν είναι απόλυτα καθαρός, αποτελεί εστία μόλυνσης του ψαριού από ψυχρότροφα βακτήρια. Ο καθαρισμός πραγματοποιείται από τον τηκόμενο πάγο που απομακρύνει από την επιφάνεια του ψαριού διάφορα βακτήρια. Το νερό που συσσωρεύεται είναι σημαντικό να απομακρύνεται συχνά, ώστε να αποφεύγεται η μόλυνση. Εξίσου σημαντική είναι η προσθήκη του πάγου, για τη διατήρηση της θερμοκρασίας. Μια ιδανική θερμοκρασία για το λόγο αυτό είναι οι 2 – 3°C. Η ενυδάτωση αφορά τη διατήρηση της υγρασίας της εξωτερικής επιφάνειας του ψαριού, ώστε να ικανοποιείται η απαίτηση των καταναλωτών για τη λεία όψη του φρέσκου ψαριού.

3.3.1 Απολέπιση

Στην περίπτωση των ψαριών στα οποία δεν πραγματοποιείται απομάκρυνση του δέρματος, όπως στο φαγκρί, συχνά λαμβάνει χώρα απολέπιση. Συχνά το δέρμα διατηρείται στο ψάρι για να είναι περισσότερο αναγνωρίσιμο από τον καταναλωτή, αν το δέρμα αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα για κάποιο είδος. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος απολέπισης είναι η χρήση ενός αιχμηρού εργαλείου, ενώ η όλη διαδικασία πραγματοποιείται υπό τη ροή νερού. Η χρήση ειδικών μηχανών με χρήση βουρτσών είναι σαφώς γρηγορότερη, αλλά λιγότερο οικονομική. Τα λέπια που συλλέγονται μετά το πέρας της διαδικασίας απορρίπτονται.

3.3.2 Φιλετοποίηση

Η φιλετοποίηση δύναται να πραγματοποιηθεί είτε χειρωνακτικά, είτε με χρήση μηχανών. Η φιλετοποίηση με το χέρι αποτελεί ένα είδος τέχνης. Χρησιμοποιείται ένα μαχαίρι και τα δύο φιλέτα κόβονται και απομακρύνονται από το υπόλοιπο σώμα του ψαριού. Τα εναπομείναντα κομμάτια ψαριού, μετά την απομάκρυνση των φιλέτων, αποτελούν πιθανώς πολύτιμο παραπροϊόν, το οποίο μέχρις στιγμής δεν έχει αξιοποιηθεί. Η φιλετοποίηση με χρήση κατάλληλης μηχανής, απαιτεί το διαχωρισμό των ψαριών κατά μέγεθος για την κατάλληλη ρύθμιση και λειτουργία του μηχανήματος. Η μέθοδος αυτή, αν και περισσότερο δαπανηρή, είναι πολύ γρήγορη και αποτελεσματική τόσο για τον παραγωγό στην εύκολη μετέπειτα διαδικασία συσκευασίας, όσο και για τον καταναλωτή, λόγω της καλύτερης εμφάνισης και εύκολης χρήσης του.

3.3.3 Απομάκρυνση δέρματος

Υπάρχουν διάφορες μηχανές που πραγματοποιούν την απομάκρυνση του δέρματος των ψαριών. Τα περισσότερα μηχανήματα περιλαμβάνουν τη χρήση μιας λεπίδας, η οποία τέμνει την περιοχή μεταξύ του δέρματος και της σάρκας του ψαριού.

Έπειτα από την επεξεργασία των ιχθύων, έχοντας πάρει το επιθυμητό σχήμα, περνούν από το στάδιο της συντήρησης. Αναλυτικότερα θα αναφερθούν οι μέθοδοι συντήρησης παρακάτω, οι οποίοι βελτιώνουν την ποιότητα του τροφίμου και συμβάλλουν ώστε να παραταθεί όσο είναι δυνατόν η αλλοίωση του και κατά συνέπεια ο χρόνος ζωής του. Η τελική φάση επεξεργασίας, πριν την διανομή του τροφίμου, είναι η συσκευασία, η οποία αποτελεί και βασικό στάδιο γιατί όπως θα αναλυθεί και παρακάτω διατηρεί την ποιότητα και την ασφάλεια του τροφίμου μέχρι την κατανάλωση του.

3.4 Μικροβιακή αλλοίωση ιχθύων

Τα τρόφιμα, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε θρεπτικά συστατικά και της ευκολίας μόλυνσής τους, είναι εξαρχής φορείς μικροβίων (Μπαλατσούρας, 1993). Τα νωπά τρόφιμα περιέχουν αρχικά ένα μεγάλο αριθμό μικροοργανισμών, αλλά μόνο μερικά είδη έχουν τη δυνατότητα να δημιουργήσουν αποικίες στο τρόφιμο και να αναπτυχθούν σε μεγάλο βαθμό (Gram & Huss, 1996). Όμως ο ακριβής μηχανισμός με τον οποίο κάποιοι μικροοργανισμοί επικρατούν έναντι των άλλων, δεν είναι πλήρως γνωστός. Κάθε προϊόν τροφίμων παρουσιάζει ιδιαιτερότητες ως προς τη μικροβιολογική ανάπτυξη. Συγκεκριμένα για τα προϊόντα ιχθύων, οι εκάστοτε διαφοροποιήσεις αφορούν την επιμόλυνση του οργανισμού από το περιβάλλον ή κατά την επεξεργασία του μετά το θάνατό του και από τις συνθήκες ανάπτυξης των μικροοργανισμών, είτε πρόκειται για εσωτερικές είτε για εξωτερικές συνθήκες (θερμοκρασία, a_w, pH, μικροβιολογικές αλληλεπιδράσεις κλπ.). Παρόλο που η κύρια χημική σύνθεση των αλιευμάτων και ο τρόπος αλλοίωσης τους μοιάζουν με αυτούς του κρέατος, τα αλιεύματα είναι περισσότερο ευπαθή και αποτελούν καλύτερο υπόστρωμα για την ανάπτυξη παθογόνων μικροοργανισμών λόγω του αυξημένου pH (pH 5,5 για το κρέας και 6,8 για τους ιχθείς αντίστοιχα) και του χαμηλότερου επιπέδου γλυκόζης (Αρβανιτογιάννης,2001).

Τα προϊόντα ιχθύων, λόγω του υδατικού περιβάλλοντος ανάπτυξης, του υψηλού σχετικά pH του κρέατός τους και της παρουσίας μεγάλης ποσότητας μη πρωτεϊνικού αζώτου (non protein nitrogen, NPN) και οξειδίου της τριμεθυλαμίνης (TMAO), παρουσιάζουν ταχύτατη μικροβιολογική ανάπτυξη και συνεπώς αλλοίωση. Η αύξηση του pH (>6.0) στην σάρκα του ψαριού μετά την θανάτωσή του είναι μείζονος σημασίας. Οι περισσότεροι ιχθύες περιέχουν πολύ μικρή ποσότητα υδατανθράκων (<0.5%) στο μυϊκό τους ιστό ενώ μετά την θανάτωση τους παράγεται επίσης μικρή ποσότητα γαλακτικού οξέος. Αυτό έχει σημαντικές επιπτώσεις στη μικροβιολογική αλλοίωση των ιχθύων αφού μεταβολές στο pH επιτρέπουν την ανάπτυξη των *Shewanella putrefaciens* βακτηρίων.

Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσονται τόσο στις εξωτερικές όσο και τις εσωτερικές επιφάνειες των ιχθύων (βράγχια, δέρμα, σπλάχνα κλπ.). Η ποικιλόθερμη φύση των ιχθύων επιτρέπει την ανάπτυξη ενός μεγάλου εύρους μικροοργανισμών. Οι μικροοργανισμοί που αναπτύσσονται στη θερμοκρασία του θαλασσινού νερού είναι οι ψυχρότροφοι Gram-αρνητικοί, τα ραβδόμορφα βακτήρια που ανήκουν στα γένη *Pseudomonas*, *Moraxella*, *Acinetobacter*, *Shewanella, Flavobacterium, Vibrionaceae* και *Aeroemonadaceae*, αλλά και οι Gram-θετικοί οργανισμοί, όπως οι *Bacillus*, *Micrococcus*, *Clostridium*, *Lactobacillus* και *Corynebacterium* μπορούν επίσης να ανιχνευθούν σε διάφορες αναλογίες (Gram and Huss, 1996). Η χλωρίδα στους τροπικούς ιχθύες συχνά εμφανίζει συχνά μεγαλύτερο αριθμό Gram(+) οργανισμών και εντεροβακτηρίων, αλλά σε γενικές γραμμές είναι όμοια με την αντίστοιχη των ιχθύων που αναπτύσσονται σε ψυχρότερες θάλασσες (Liston, 1980).

Είναι γνωστό ότι ο κυρίαρχος παράγοντας μικροβιακής αλλοίωσης των ιχθύων είναι η ανάπτυξη βακτηρίων του γένους *Pseudomonas*. Αυτοί οι μικροοργανισμοί είναι ικανοί για πρόκληση αλλοίωσης λόγω δύο σημαντικών τους χαρακτηριστικών.

- Πρώτον, είναι ψυχότροφοι και επομένως η βέλτιστη θερμοκρασία αναπαραγωγής τους ανήκει στο εύρος θερμοκρασιών συντήρησης σε ψύξη.
- Δεύτερον, μεταβολίζουν διάφορες ουσίες στη σάρκα των ιχθύων με αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντων που συμβάλλουν στην αλλοίωση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των ιχθύων.

Λόγοι που καθιστούν τα βακτήρια αυτά κυρίαρχο παράγοντα μικροβιακής αλλοίωσης των ιχθύων είναι επίσης ο μικρός χρόνος αναπαραγωγής τους, ανταγωνιστικές ή συνεργιστικές αντιδράσεις, η ικανότητά τους να μεταβολίζουν μεγάλα πρωτεϊνικά μόρια καθώς και η γενικότερη βιοχημική τους δραστηριότητα (Nickelson, 2001).

3.5 Τρόποι συντήρησης ιχθύων

Ως συντήρηση τροφίμων (food preservation) ορίζεται η λήψη μέτρων για την αντιμετώπιση των αιτίων που προκαλούν την ποιοτική αυτή υποβάθμιση ή αλλοίωση των τροφίμων, έτσι ώστε αυτά να είναι αποδεκτά από τον καταναλωτή και ασφαλή για την υγεία του για καθορισμένο χρονικό διάστημα, όταν διατηρούνται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Οι κύριοι μέθοδοι συντήρησης ιχθύων είναι:

- Ψύξη
- Κατάψυξη
- Χρήση Συσκευασιών Τροποποιημένης Ατμόσφαιρας (MAP)
- Συσκευασία υπό κενό
- Αλάτιση
- Κάπνιση
- Αποστείρωση-Κονσερβοποίηση

Γίνεται ειδικότερη αναφορά στη κατάψυξη, η οποία και αποτελεί τη κύρια μέθοδο συντήρησης ιχθύων κατά τη πειραματική διαδικασία της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

3.5.1 Κατάψυξη

Η κατάψυξη είναι η πιο ολοκληρωμένη φυσική συντήρηση τροφίμων. Από την στιγμή που θα καταψυχθεί το προϊόν αναστέλλεται κάθε μικροβιολογική διεργασία ικανή να αλλοιώσει την ποιότητα του τροφίμου. Οι βιομηχανίες κατεψυγμένων τροφίμων, τα τελευταία χρόνια, έχουν επενδύσει τεράστια κεφάλαια σε προηγμένη τεχνολογία επεξεργασίας και συντήρησης ώστε τα κατεψυγμένα τρόφιμα που παράγονται να είναι το ίδιο φρέσκα με τα νωπά από τα οποία προέρχονται.

Κατεψυγμένοι θεωρούνται οι ιχθύες, οι οποίοι έχουν υποστεί κρυστάλλωση (πήξη) του μυϊκού τους οπού, που επιτυγχάνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας τους, οπότε το σώμα τους γίνεται συμπαγές και άκαμπτο.

Ο αντικειμενικός σκοπός της κατάψυξης είναι η παραγωγή αλιευμάτων που να συντηρούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς αξιοσημείωτη υποβάθμιση της ποιότητάς τους, οπότε υπάρχει η δυνατότητα να καταναλωθούν και μακριά από το σημείο της αλιείας.

- Η επίτευξη του σκοπού αυτού επιτυγχάνεται εφ’ όσον:
- τα αλιεύματα ψύχονται σε χαμηλότερη δυνατή θερμοκρασία και
- όσο το δυνατόν μεγαλύτερο μέρος του οπού της σάρκας τους κρυσταλλώνεται.
- Το σημείο πήξης του μυϊκού οπού των ιχθύων είναι μεταξύ -0.6^{o}C και -2°C.
- Συνήθως ως μέσος όρος λαμβάνεται η θερμοκρασία του -1°C
- Στη βιομηχανία, όμως, οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται στις γραμμές παραγωγής κατεψυγμένων ιχθύων κυμαίνονται από -3^{oo}C έως -4^{oo}C.

Οι μέθοδοι που κυρίως χρησιμοποιούνται για την κατάψυξη των αλιευμάτων περιγράφονται παρακάτω.

3.5.1.1 Με χρήση ρεύματος ψυχρού αέρα (σήραγγες κατάψυξης)

Το πιο συνηθισμένο συστήμα που χρησιμοποιείται ρεύμα ψυχρού αέρα είναι εκείνο στο οποίο το τρόφιμο κινείται στη διάρκεια της κατάψυξής του. Μεταφέρεται με μεταφορική ταινία ή με αμαξίδια. Η σήραγγα κατάψυξης κατασκευάζεται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η αντίσταση του ρεύματος του ψυχρού αέρα να είναι η ίδια σε ολόκληρη τη διατομή του αμαξιδίου. Οι δίσκοι που φέρουν τους ιχθύες τοποθετούνται σε κανονικά διαστήματα στα αμαξίδια και οι δίοδοι του αέρα στα τοιχώματα, την οροφή και τον πυθμένα των αμαξιδίων είναι μικρής διαμέτρου. Αν δε συμβεί αυτό ρεύμα του ψυχρού αέρα ακολουθεί τα σημεία που βρίσκει μικρή αντίσταση και η κατάψυξη των ιχθύων δε γίνεται ομοιόμορφα.

Ο αέρας έχει μικρή θερμοχωρητικότητα και επιπλέον είναι κακός αγωγός της θερμότητας. Για το λόγο αυτό αρκετά μεγάλη ταχύτητα κίνησης του αέρα, συνήθως από 3 m/s έως 6 m/s είναι απαραίτητη για την ταχεία κατάψυξη των ιχθύων. Σε συστήματα συνεχούς κατάψυξης, όπου καταψύχονται τρόφιμα με μικρή διάμετρο και σε μικρό χρόνο εφαρμόζονται και μεγαλύτερες ταχύτητες αέρα από 2 m/s έως 15 m/s (Graham, 1982). Η συνηθισμένη θερμοκρασία του αέρα, που χρησιμοποιείται στην κατάψυξη των ιχθύων με τη μέθοδο αυτή, είναι -35°C. Μειονέκτημα της μεθόδου θεωρείται ότι καταναλώνεται 15% έως 30% μεγαλύτερη ποσότητα ψύχους σε σύγκριση με εκείνη, όταν η κατάψυξη γίνεται με ψυχόμενες πλάκες. Η δημιουργία των ρευμάτων του αέρα απαιτεί περισσότερες εγκαταστάσεις και τα τρόφιμα πρέπει να συσκευαστούν υποχρεωτικά προτού καταψυχθούν για να αποφευχθεί σοβαρή επιφανειακή αφυδάτωση.

Εικόνα 3.14 *Σήραγγα κατάψυξης τροφίμων*

3.5.1.2 Με άμεση επαφή με ψυχρές επιφάνειες (πλάκες ή σωληνώσεις)

Οι ιχθύες που πρόκειται να καταψυχθούν σε πλακοειδή ψυκτήρα, αφού συσκευασθούν κατάλληλα φέρονται μεταξύ των μεταλλικών πλακών. Στις μεταλλικές πλάκες (πλακοειδείς ψυκτήρες) παράγεται ψύχος είτε με εκτόνωση ψυκτικών υγρών, είτε με κυκλοφορία ψυκτικών ρευστών. Οι πλάκες με υδραυλικό σύστημα (πίεση 0.06 έως 0.1 Kg/cm^2) μετακινούνται, ώστε να υπάρχει άμεση επαφή του τροφίμου με την ψυχόμενη επιφάνεια. Οι πλακοειδείς ψυκτήρες κατασκευάζονται από ανοξείδωτο χάλυβα, υλικό που έχει μεγάλο συντελεστή θερμικής μεταφοράς. Στα συστήματα των πλακοειδών ψυκτήρων η θερμοκρασία του ψυκτικού μέσου είναι συνήθως -40°C.

Εικόνα 3.15 *Θάλαμος κατάψυξης από γαλβανισμένο και βαμμένο χάλυβα.*

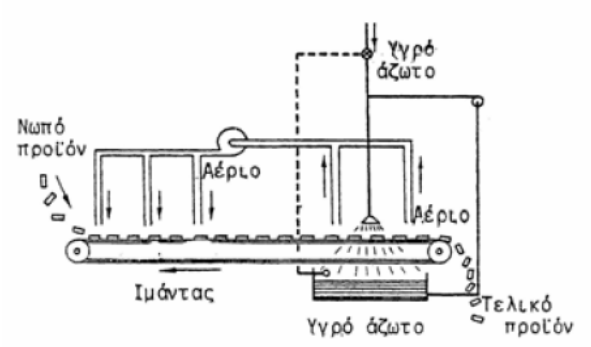
3.5.1.3 Με εμβάπτιση σε ψυκτικό υγρό (N, CO_2, R_{12})

Ψυκτικά υγρά που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο αυτή είναι η ψυχρή άλμη, το ψυχρό διάλυμα σιροπιού που περιέχει χλωριούχο νάτριο, το υγρό άζωτο και άλλα. Η μεταφορά θερμότητας από τους ιχθύες στο ψυχρό διάλυμα γίνεται με μεγάλη ταχύτητα επειδή συμβαίνει εξαιρετικά καλή επαφή του τροφίμου με το ψυκτικό μέσο.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η μεγάλη ταχύτητα κατάψυξης και οι μικρές απώλειες βάρους του τροφίμου. Το μόνο μειονέκτημα, προς το παρόν, είναι το μεγάλο κόστος της μεθόδου (τουλάχιστον 3 φορές μεγαλύτερο από το κόστος της κατάψυξης με τη χρησιμοποίηση πλακοειδών ψυκτήρων).

- **Υγρό άζωτο (N)**

Η συνηθέστερη χρήση συνίσταται στην κονιοποίηση του υγρού αζώτου (-196°C) πάνω σε μια μεταφορική ταινία, στην οποία βρίσκονται τα προς κατάψυξη προϊόντα. Στη συνέχεια το αέριο άζωτο διοχετεύεται στην ατμόσφαιρα αφού προηγουμένως έχει χρησιμοποιηθεί για την κατάψυξη. Για την επίτευξη υπερταχείας κατάψυξης, ιδιαίτερα των επιφανειακών στρωμάτων, γίνεται απευθείας εμβάπτιση του προϊόντος στο υγρό άζωτο. Απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή γιατί μια υπερβολικά ταχεία κατάψυξη μπορεί να προκαλέσει επιφανειακά σχισίματα των ιστών. Η κατάψυξη με υγρό άζωτο έχει υψηλό κόστος όμως εμφανίζει τα πλεονεκτήματα των απλών εγκαταστάσεων και της απλής λειτουργίας. Είναι δυνατή η εφαρμογή της σε προϊόντα μεγάλης εμπορικής αξίας και σχετικά μικρών διαστάσεων (π.χ. γαρίδες).



[Κατσανίδης Ε. Τεχνολογία Αλιευμάτων]

Εικόνα 3.16 *Κατάψυξη με υγρό άζωτο*

- ***Στερεό ή υγρό CO_2***

Στην ατμοσφαιρική πίεση το CO_2 απαντά σε αέρια ή στερεά μορφή. Το στερεό CO_2 καλείται ξηρός πάγος, ο οποίος εξαερούμενος, δηλαδή μεταβαλλόμενος από στερεό σε αέριο, χωρίς τη μεσολάβηση της υγρής κατάστασης, παράγει ψύχος.

Ο ξηρός πάγος παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως: μικρό όγκο, μεγάλη απόδοση σε ψύχος αλλά έχει και *τρία βασικά μειονεκτήματα*:

α) υψηλό κόστος

β) δημιουργία μιας ατμόσφαιρας απαγορευτικής για τον άνθρωπο μέσα στον καταψύκτη

γ) όταν έρχεται σε επαφή με το προϊόν αφήνει κηλίδες εγκαύματος που οφείλονται στην εξαιρετικά απότομη τοπική ψύξη του αλιεύματος.

Κατά τη χρησιμοποίηση του ξηρού πάγου πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα εξής:

- Ο ξηρός πάγος δεν πρέπει να έρχεται σε επαφή με τα τρόφιμα.
- Να διατηρείται η κανονική υγρασία στους ψυκτικούς θαλάμους.
- Δε χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα, αλλά μόνο για πειραματικούς σκοπούς.
- Δεν πρέπει να αγγίζεται με γυμνά χέρια γιατί προκαλεί εγκαύματα.

- **Διχλωροδιφθοριομεθάνιο (R_{12})**

Χρησιμοποιείται διχλωροδιφθοριομεθάνιο μεγάλης καθαρότητας με σημείο βρασμούς στους -30°C σε ατμοσφαιρική πίεση. Το προς κατάψυξη προϊόν διαβιβάζεται με τη βοήθεια μεταφορικής ταινίας σε λουτρό διχλωροδιφθοριομεθανίου. Το προϊόν κατακρατάει μικρές ποσότητες της ψυκτικής ουσίας γι’ αυτό συνίσταται η καλή συσκευασία και το πλύσιμό του μετά την έξοδο από τον καταψυκτήρα.

Πίνακας 3.5 *Μέθοδοι κατάψυξης ορισμένων αλιευμάτων*

Είδος αλιεύματος	Μέθοδος κατάψυξης	Αρχική θερμοκρασία προϊόντος (^{0}C)	Θερμοκρασία κατάψυξης (^{0}C)	Χρόνος κατάψυξης (min)
Μπακαλιάρος σε φέτες πάχους 10 mm	Πλακοειδής ψυκτήρας	5	-40	200
Σολομός	Σήραγγα κατάψυξης (ταχ. αέρα 5 m/s)	5	-35	300
Ρέγκα, φέτες πάχους 5 mm	Σήραγγα κατάψυξης (ταχ. αέρα 4 m/s)	5	-35	100
Φιλέτα μπακαλιάρου, πάχους 5,7 cm σε χαρτοκιβώτια	Πλακοειδής ψυκτήρας	6	-40	80
Αστακοί	Ψεκασμός με υγρό άζωτο	8	-80	12
Γαρίδες	Ψεκασμός με υγρό άζωτο	6	-80	5

[Πηγή: Γεωργάκης 1988, Πανέτσος 1978, Graham 1982]

Ο χρόνος συντήρησης των κατεψυγμένων ιχθύων εξαρτάται από την ποιότητα της πρώτης ύλης (νωπότητα, μέθοδος αλιείας), από τη μέθοδο κατάψυξης που θα χρησιμποιηθεί και από τις συνθήκες συντήρησής τους (Kreuzer, 1971; Connell, 1990). Οι κατεψυγμένοι ιχθύες χάνουν νερό κατά τη διάρκεια της απόψυξής τους. Για τον περιορισμό της απώλειας αυτής έχουν χρησιμοποιηθεί πολυφωσφορικά άλατα (Sodium Tripolyphosphate). Οι ιχθύες βυθίζονται σε διάφορα διαλύματα πολυφωσφορικών αλάτων για λίγα λεπτά της ώρας. Έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία αυτών των ουσιών αυξάνει τη διαλυτότητα των πρωτεϊνών των μυϊκών ινιδίων με αποτέλεσμα την αύξηση της ΙΣΥ (ικανότητα συγκράτησης ύδατος) του κρέατος των ιχθύων (Lee and Toledo, 1976).

3.5.1.4 Φυσικοχημικές μεταβολές και βακτηριολογικές αλλοιώσεις κατά τη διάρκεια της κατάψυξης

Οι μεταβολές που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της κατάψυξης των ιχθύων και κατά τη χρονική περίοδο συντήρησής τους επιδρούν κυρίως στην ποιότητά τους, γεγονός μεγάλης σπουδαιότητας από πλευράς εμπορικής αξίας. Οι μεταβολές αυτές οφείλονται στις κακές συνθήκες κατάψυξης, συσκευασίας και συντήρησης.

Υπό τις συνθήκες συντήρησης των ιχθύων η βακτηριακή δραστηριότητα αναστέλλεται λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας και της τιμής του συντελεστή ενεργού νερού με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται ενζυμική διάσπαση του οξειδίου της τριμεθυλαμίνης (Banda, 1983)

- **<u>Σχηματισμός των παγοκρυστάλλων</u>**

Με την πτώση της θερμοκρασίας κάτω από τους 0^oC αρχίζει ο σχηματισμός των πρώτων παγοκρυστάλλων. Η θερμοκρασία έναρξης της κρυστάλλωσης της υγρής φάσης των κυττάρων εξαρτάται βασικά από την χημική σύσταση του προϊόντος.

Στα αλιεύματα η κρυστάλλωση αρχίζει στους -1^oC και σε πολύ σπάνιες περιπτώσεις στους $-1,5^oC$. Ο σχηματισμός των παγοκρυστάλλων προκαλεί αύξηση της πυκνότητας της υπολειπόμενης υγρής φάσης, με αποτέλεσμα να απαιτούνται χαμηλότερες θερμοκρασίες για την περαιτέρω κρυστάλλωση. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι παγοκρύσταλλοι αποτελούνται από χημικά καθαρό νερό. Όταν η θερμοκρασία του αλιεύματος φτάσει στο σημείο έναρξης κρυστάλλωσης του νερού, δεν αρχίζει αμέσως ο σχηματισμός των πρώτων παγοκρυστάλλων. Για να πραγματοποιηθεί αυτό πρέπει να λάβει χώρα ένα περαιτέρω χαμήλωμα της θερμοκρασίας, με άλλα λόγια οι διαλύσεις των ιστών περνούν πρώτα από την κατάσταση της υπέρτηξης.

Υπέρτηξη είναι το φαινόμενο που διαπιστώνεται σε ορισμένα υγρά του σώματος των ζώων, τα οποία παραμένουν σε μια μεταβατική υγρή κατάσταση και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από το σημείο κρυστάλλωσης τους.

Οι πρώτοι παγοκρύσταλλοι για αρκετό χρόνο σχηματίζονται έξω από τα κύτταρα, στα μεσοκυττάρια διαστήματα, χωρίς να προκαλούν σοβαρές βλάβες στο προϊόν. Η κατάσταση κρυστάλλωσης ενός σώματος εξαρτάται από την ταχύτητα αλλαγής της κατάστασης υγρό/στερεό και τον αριθμό των πυρήνων που ξεκινούν το σχηματισμό των παγοκρυστάλλων. Πρακτικά το νερό κρυσταλλώνει στους 0^oC με την μορφή μικρών βελόνων, που αναπτύσσονται με τη δαπάνη της υγρής φάσης, σχηματίζοντας μια μάζα περισσότερο ή λιγότερο συμπαγή, ανάλογα με την ταχύτητα της κατάψυξης.

Όταν η κατάψυξη είναι βραδεία, σχηματίζονται λίγα κέντρα-πυρήνες κρυστάλλωσης και οι παγοκρύσταλλοι είναι ολιγάριθμοι και σχετικά μεγάλων διαστάσεων. Δεδομένου ότι το νερό σε αυτή την περίπτωση κρυσταλλώνει έξω από τα κύτταρα, στα μεσοκυττάρια διαστήματα, αυτά υφίστανται μια έντονη ωσμωτική πίεση, με αποτέλεσμα να χάνουν νερό με διάχυση διαμέσου των πλασματικών μεμβρανών και να εξασθενούν.

Όταν η ταχύτητα της κατάψυξης αυξάνει, αυξάνει και ο αριθμός των πυρήνων κρυστάλλωσης και κατά συνέπεια ο αριθμός των παγοκρυστάλλων, ενώ μειώνεται το μέγεθός τους. Τα αλιεύματα και γενικά τα τρόφιμα αποτελούν κολλοειδή συστήματα, στα οποία το νερό είναι δεσμευμένο από τα οργανικά μόρια σε ψευδοδιαλύσεις που σχηματίζουν

σωματίδια ογκώδη που καλούνται μυκήλια. Μια κατάψυξη εξαιρετικά απότομη σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες που ακολουθείται από μια εξίσου ταχεία απόψυξη, είναι δυνατόν να αφήσει άθικτη την κολλοειδή κατάσταση. Σε γενικές γραμμές η κρυστάλλωση του νερού καταστρέφει την ηλεκτροστατική ισορροπία. Τα μυκήλια αφυδατώνονται περισσότερο ή λιγότερο πλήρως, ανεπανόρθωτα, χωρίς την αμφίδρομη δυνατότητα, ανάλογα με τη φύση τους, τη συγκέντρωσή τους και την ταχύτητα της κατάψυξης, με αποτέλεσμα τα κολλοειδή να μην εμφανίζουν τις ίδιες ιδιότητες μετά την απόψυξη. Η αφυδάτωση προκαλεί και μια μείωση του όγκου των μυκηλίων.

Όταν η κατάψυξη είναι σχετικά βραδεία οι παγοκρύσταλλοι αυξάνουν τις διαστάσεις τους σχηματίζοντας βελόνες μήκους αρκετών εκατοστών, οι οποίες συμπιέζουν τα υπόλοιπα ινώδη και αφυδατωμένα συστατικά. Η τήξη του πάγου κατά την απόψυξη θα αφήσει ένα προϊόν αποδιοργανωμένο, ανίκανο να απορροφήσει εκ νέου το νερό που χάθηκε.

Σε μια κατάψυξη ικανοποιητικά ταχεία, η διάχυση του νερού έξω από τα κύτταρα είναι μηδαμινή και το ελεύθερο νερό κρυσταλλώνει διεσπαρμένο μέσα στη μάζα σαν ένα γαλάκτωμα εξαιρετικά λεπτό μέσα σε ένα κολλοειδές πολύ διαιρεμένο, αλλά ακόμη μερικώς ενυδατωμένο.

Με την επιστροφή στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος το κολλοειδές έχει την δυνατότητα να απορροφήσει εκ νέου με αρκετή ευκολία τα μικροσκοπικά σταγονίδια του νερού που βρίσκονται διεσπαρμένα μέσα του και ο μυϊκός ιστός να βρει περίπου την αρχική του κατάσταση. Αυτός ο αμφίδρομος μετασχηματισμός είναι στην πράξη αρκετά σπάνιος: από το ένα μέρος οι ταχύτητες της κατάψυξης και της απόψυξης είναι κανονικά πολύ μικρές και από το άλλο η κατάσταση της αρχικής κρυστάλλωσης δεν είναι αμετάβλητη.

Στη βιομηχανική πρακτική η κατάψυξη προχωράει με σχετική βραδύτητα. Σε όλα τα είδη της βιομηχανικής κατάψυξης (βραδεία, ημιταχεία, ταχεία, υπερταχεία) η κρυστάλλωση του νερού είναι ατελής. Οι παγοκρύσταλλοι και τα αφυδατωμένα κολλοειδή διατρέχονται από ένα δίκτυο καναλιών, μέσα στο οποίο κυκλοφορεί μια εξαιρετικά πυκνή διάλυση αλάτων.

Μέχρι τους -10°C οι παγοκρύσταλλοι σχηματίζονται έξω από τα κύτταρα, στα μεσοκυττάρια διαστήματα. Τα κύτταρα υφίστανται μια απότομη και έντονη ωσμωτική πίεση, λόγω της αύξησης της πυκνότητας των διαλύσεων που βρίσκονται στα μεσοκυττάρια διαστήματα. Αποτέλεσμα να χάνουν ελεύθερο νερό, χωρίς να σχηματίζονται παγοκρύσταλλοι στο εσωτερικό τους. Κάτω από τους -10°C οι παγοκρύσταλλοι εμφανίζονται μέσα στα κύτταρα (πρωτόπλασμα), όπου και προκαλούν σοβαρές αλλοιώσεις.

Συμπερασματικά, οι μικροσκοπικοί παγοκρύσταλλοι της ταχείας κατάψυξης, στις περιπτώσεις διατήρησης των κατεψυγμένων αλιευμάτων σε θερμοκρασίες σχετικά υψηλές , αυξάνουν γρήγορα τις διαστάσεις τους με αποτέλεσμα η αποδιοργάνωση της κατασκευής των κυττάρων να είναι όμοια με την αντίστοιχη της βραδείας κατάψυξης.

- **Αύξηση της συνεκτικότητας**

Η συνεκτικότητα του κατεψυγμένου αλιεύματος αυξάνει σημαντικά, λόγω της κρυστάλλωσης της υγρής φάσης. Στους -3°C υπολογίζεται ότι έχει κρυσταλλώσει το 70% περίπου της ολικής ποσότητας του νερού. Στο σημείο αυτό πάρα την κρυστάλλωση του μεγαλύτερου ποσοστού του νερού, τα αλιεύματα δεν έχουν υποστεί καμία αισθητή μεταβολή στην εμφάνιση και την κατάστασή τους. Διατηρούν ακόμη την εμφάνιση των νωπών αλιευμάτων. Στους -5°C έχει κρυσταλλώσει το 80% περίπου του νερού και τα προϊόντα παίρνουν ήδη την μορφή των κατεψυγμένων. Γίνονται σκληρά και πετρώδη. Στους -10°C κρυσταλλώνει το 85-90% του νερού, στους -18°C το 92% και στους -25°C το 92-95%. Η κρυστάλλωση δεν είναι ακόμα πλήρης στους -30°C. Μέχρι τους -20°C κρυσταλλώνει μόνο το χημικά καθαρό νερό. Κάτω από τη θερμοκρασία εμφανίζεται μια ορισμένη μείωση της συμπύκνωσης της υπολειπόμενης υγρής φάσης. Για την επίτευξη της ολικής κρυστάλλωσης του νερού των ιστών πρέπει η θερμοκρασία να κατέλθει κάτω από τους -50°C και συγκεκριμένα στους -70°C. Στο θερμομετρικό αυτό διάστημα η θερμοκρασία κατέρχεται πολύ αργά, λόγω του φαινομένου της υπέρτηξης. Μετά από παραμονή λίγων ωρών στους -70°C είναι δυνατόν τα αλιεύματα να διατηρηθούν στους -50°C, έχοντας εξασφαλίσει ήδη την κρυστάλλωση της συνολικής ποσότητας του νερού των ιστών.

- **Αύξηση του όγκου**

Διαπιστώνεται αύξηση του όγκου 6% κατά μέσο όρο, που οφείλεται στο σχηματισμό πάγου. Το γεγονός αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν η κατάψυξη πραγματοποιείται μέσα σε δοχεία.

- **Αποχρωματισμός**

Η κατάψυξη επηρεάζει το χρώμα των αλιευμάτων. Η ένταση του αποχρωματισμού εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Το χρώμα των αλιευμάτων αλλοιώνεται κατά την κατάψυξη με εμβάπτιση σε άλμη. Το χρώμα των ιστών γίνεται στην αρχή κόκκινο ανοιχτό και στη συνέχεια κόκκινο σκούρο. Αυτό οφείλεται στα σωματίδια που περιέχουν την αιμογλοβίνη, η οποία στην αρχή αποτίθεται κοντά στα μεγάλα αγγεία, ιδιαίτερα στο ραχιαίο τμήμα, και στη συνέχεια κατά την απόψυξη διαδίδεται σε όλα τα τμήματα του σώματος, τα οποία και χρωματίζει έντονα.

Τα βράγχια παίρνουν χρώμα σκούρο κόκκινο λόγω της οξείδωσης της αιμογλοβίνης σε μεταιμογλοβίνη. Για την αποφυγή όλων αυτών απαιτείται η καλή αφαίρεση των σπλάχνων, η αφαίμαξη και το πλύσιμο των ψαριών πριν από την κατάψυξη. Το καφετί χρώμα των ιστών

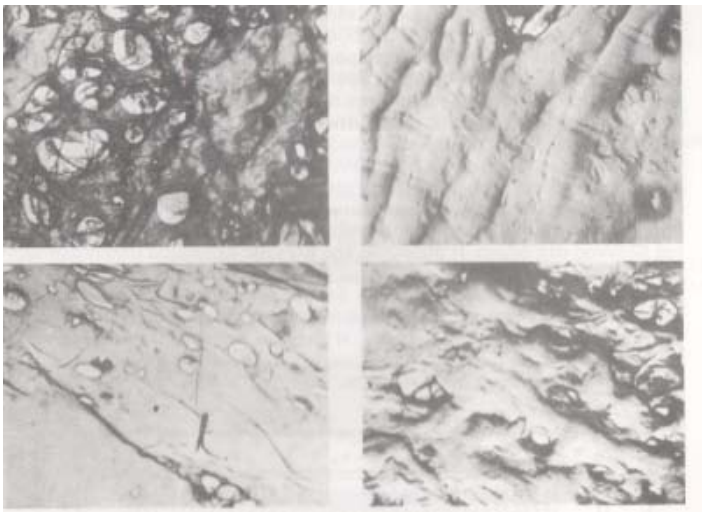
οφείλεται στο σχηματισμό της μεθαιμογλοβίνης που προέρχεται από την οξείδωση της μυογλοβίνης.

- **Απώλεια γευστικών και αρωματικών ουσιών**

Η χαρακτηριστική γεύση και το άρωμα των αλιευμάτων μειώνονται αισθητά στα κατεψυγμένα προϊόντα. Το μεγαλύτερο ποσοστό των απωλειών αυτών οφείλεται στο υγρό της εφίδρωσης (το νερό της τήξης των παγοκρυστάλλων που δεν μπορούν να συγκρατήσουν οι ιστοί κατά την απόψυξη).

- **Σκληρότητα κατά τη μάσηση**

Η σκληρότητα κατά τη μάσηση του σώματος ιχθύος είναι χαρακτηριστικό των κατεψυγμένων αλιευμάτων. Οφείλεται στη μείωση του σαρκειλήματος των μυϊκών ινών και στην αποξήρανσή τους (έξοδος του νερού των κυττάρων στα μεσοκυττάρια διαστήματα) συνέπεια της κατάψυξης. Οι μυϊκές ίνες σκληραίνουν και λεπταίνουν σημαντικά λόγω της αφυδάτωσης. Σημαντική είναι και η συμβολή της μετουσίωσης της ακτινομυοσίνης, στην αύξηση της σκληρότητας του κρέατος κατά τη μάσηση. Στην εικόνα 3.17 δίνονται ηλεκτρομικροφωτογραφίες των επιφανειών νωπών και κατεψυγμένων μυών ψαριών, όπου διακρίνεται σαφέστατα η αλλοίωση που προκαλεί την αύξηση της σκληρότητας του κρέατος των κατεψυγμένων ψαριών κατά την μάσηση.



Πρίν από την κατάψυξη(x5000) Μετά την κατάψυξη(x5000)

(νωποί μύες) διατήρηση 2 μηνών στους -20°C

Εικόνα 3.17 *Ηλεκτρο-μικροφωτογραφίες των επιφανειών νωπών και κατεψυγμένων μυϊκών ινών που δείχνουν ότι οι επιφάνειες των κατεψυγμένων μυϊκών ινών έχουν γίνει σαν ξηρό κονίαμα.*

- **<u>Μεταβολές της θερμοαγωγιμότητας και της ειδικής θερμότητας</u>**

Με την κατάψυξη αυξάνει η *θερμοαγωγιμότητα* του προϊόντος. Η θερμοαγωγιμότητα του πάγου είναι 4 φορές μεγαλύτερη από του νερού. Ποικίλλει ανάλογα με το προϊόν, τη θερμοκρασία και τον προσανατολισμό κατασκευής των ιστών. Η *ειδική θερμότητα* φτάνει το μέγιστο της τιμής της κοντά στο σημείο έναρξης κρυστάλλωσης του νερού των ιστών (γίνεται 100 φορές μεγαλύτερη) και στη συνέχεια μειώνεται ταχύτατα. Στους -21.1^{o}C (σημείο ευθεξίας των διαλύσεων του άλατος) φτάνει στο 50% της τιμής της πάνω από τους 0°C.

- **<u>Αφυδάτωση</u>**

Η κανονική υδατική κατάσταση ενός προϊόντος αντιστοιχεί σε μια ισορροπία μεταξύ της περιεκτικότητάς του σε νερό και της τάσης ατμών που θα είχε στην ίδια θερμοκρασία ένα διάλυμα της ίδιας πυκνότητας. Εάν η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από αυτή την τάση ατμών, τότε το προϊόν απορροφά νερό ή αφυδατώνεται.

Στα κατεψυγμένα αλιεύματα η τάση των ατμών που αντιστοιχεί σε μια σταθερή υδατική κατάσταση σε μια δοσμένη θερμοκρασία, είναι παραπλήσια εκείνης του πάγου στην ίδια θερμοκρασία. Θα πρέπει η σχετική υγρασία του ψυχρού αέρα των ψυκτικών συσκευών να είναι χαμηλότερη για να αποφευχθεί η επικάλυψή τους με πάγο. Στην περίπτωση αυτή, η οποία εφαρμόζεται στην πράξη, υπάρχει μια τάση αφυδάτωσης των προϊόντων κατά τη διάρκεια της κατάψυξης με ψυχρό αέρα. Οι απώλειες βάρους κατά την κατάψυξη μειώνονται όταν το ψάρι διατηρεί βλεννώδη επικάλυψη και αυξάνει ανάλογα με το χρόνο διατήρησης, που προηγήθηκε της κατάψυξης.Η μεγαλύτερη αποδεκτή απώλεια βάρους, από την στιγμή της κατάψυξης του αλιεύματος μέχρι της κατανάλωσής του, χωρίς υποβάθμιση της ποιότητας, κυμαίνεται μεταξύ 1.5% και 2%. Η απώλεια αυτή πρέπει να προσδιορίζεται σε ολόκληρη τη μάζα του προϊόντος και όχι μόνο στα επιφανειακά στρώματα, όπου και βασικά διαπιστώνεται.

Η αφυδάτωση του προϊόντος συνεχίζεται και κατά τη διατήρηση των κατεψυγμένων αλιευμάτων μέσα στους θαλάμους, λόγω των ρευμάτων μεταφοράς που δημιουργούνται μεταξύ των ψαριών και των ψυκτικών εγκαταστάσεων.Η απώλεια αυτή του νερού είναι ικανή να προκαλέσει μεγέθυνση των πόρων του δέρματος, συστολή των επιφανειακών μυϊκών ινών του ψαριού και τέλος να ευνοήσει την είσοδο του αέρα και την οξείδωση των λιπών.

Όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία διατήρησης των κατεψυγμένων αλιευμάτων, καλύτερη και στεγανή η συσκευασία τους, τόσο μικρότερες είναι και οι απώλειες βάρους κατά την διατήρηση.

- **Μετουσίωση των πρωτεϊνών στα κύτταρα**

Ο όρος «μετουσίωση» υποδηλώνει μια αλλαγή της φύσης των πρωτεϊνών, που εκφράζεται με τη μεταβολή της διαλυτότητας, της ελαστικότητας και της ικανότητας συγκράτησης νερού. Η ένταση της μετουσίωσης εξαρτάται από την κατάσταση φρεσκότητας των αλιευμάτων και τις συνθήκες κατάψυξης, διατήρησης και απόψυξης και επιφέρει τελικά αποδιοργάνωση των ιστών .

Οι *παράγοντες που επηρεάζουν την μετουσίωση των πρωτεϊνών* είναι

- Φρεσκότητα της πρώτης ύλης των νωπών ιχθύων

Στα καταψυχθέντα αλιεύματα σε καλή κατάσταση, η μετουσίωση των πρωτεϊνών είναι γενικά μικρότερη.

- Ταχύτητα της κατάψυξης

Η ταχεία κατάψυξη μειώνει το βαθμό μετουσίωσης των πρωτεϊνών Όταν η κατάψυξη είναι ταχεία, η υπολειπόμενη υγρή φάση διανέμεται στην επιφάνεια των πολυάριθμων μικροσκοπικών παγοκρυστάλλων και δεν αγγίζει καθόλου τις πρωτεΐνες των κυττάρων που βρίσκονται κατά μήκος των κυτταρικών μεμβρανών με αποτέλεσμα να υφίστανται μια μικρή σχετικά μετουσίωση.

Όταν η κατάψυξη είναι βραδεία οι παγοκρύσταλλοι σχηματίζονται έξω από τα κύτταρα και αφυδατώνουν τις πρωτεΐνες, στο εσωτερικό των κυττάρων, διαμέσου των κυτταρικών μεμβρανών. ινών, σε σχέση με τον αντίστοιχο της βραδείας κατάψυξης.

- Συνθήκες διατήρησης

Σε ψάρια που αποψύχθηκαν αμέσως μετά την κατάψυξη, δεν εμφανίζεται καμία αλλοίωση. Στη φάση της διατήρησης των κατεψυγμένων αλιευμάτων εμφανίζονται οι αλλοιώσεις.

Η διατήρηση σταθερής της θερμοκρασίας κατάψυξης και διατήρησης των κατεψυγμένων τροφίμων αντιμετωπίζει πολλές δυσκολίες. Στη βιομηχανική πρακτική είναι πολύ σπάνιο μια παρτίδα αλιευμάτων, να μην υποστεί πολλές μεταβολές της θερμοκρασίας, κατά τη διάρκεια της κατάψυξης, και της διατήρησης, μέχρι της χρησιμοποίησης από μέρους του καταναλωτή. Οι λόγοι είναι πάρα πολλοί: μεταφορά από το σημείο κατάψυξης στους θαλάμους διατήρησης, υπερβολικό άνοιγμα της πόρτας του θαλάμου, μεταφορά με ψυγεία- αυτοκίνητα σε διαφορετικές συνθήκες κατάψυξης, μεταφορτώσεις κατά την διάρκεια της μεταφοράς, βλάβες των ψυκτικών εγκαταστάσεων, διακοπή του ηλεκτρικού ρεύματος κ.τ.λ.

- Συνθήκες απόψυξης

Η διαλυτοποίηση των πρωτεϊνών μειώνεται όταν η απόψυξη πραγματοποιείται πολύ αργά ή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ή όταν το ψάρι καταψύχεται σε κατάσταση νεκρικής ακαμψίας.

Η εκ νέου κατάψυξη των αποψυχθέντων ήδη αλιευμάτων προκαλεί σημαντικές αλλοιώσεις. Η κατάψυξη δεν επηρεάζει την βιολογική αξία των πρωτεϊνών των αλιευμάτων. Η σύσταση των αμινοξέων παραμένει σχεδόν σταθερή στα κατεψυγμένα αλιεύματα.

- **Οξείδωση λιπαρών**

Η συνεχής βρώση οξειδωμένων λιπαρών είναι επιβλαβής για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η τοξικότητα τους αυξάνει με αύξηση της περιεκτικότητάς τους σε ακόρεστα λιπαρά οξέα. Η βασικότερη ιδιότητα των οξειδωμένων λιπαρών ανάγεται στην αντιβιταμινική τους επίδραση. Όλες οι λιποδιαλυτές βιταμίνες οξειδώνονται παρουσία οξειδωμένων λιπών.

Η **οξείδωση** των λιπαρών στα κατεψυγμένα ψάρια οφείλεται στη δράση του οξυγόνου του αέρα. Ευνοείται από καθετί που αυξάνει τον όγκο του αέρα που έρχεται σε επαφή με τα κατεψυγμένα ψάρια. Τα οξειδωμένα ψάρια έχουν άσχημη γεύση, κηλίδες έγχρωμες ή αποχρωματισμού στα χρωματιστά είδη. Η οξείδωση αφορά τα λίπη που βρίσκονται κάτω από το δέρμα, για το λόγο ότι είναι περισσότερο εκτεθειμένα από τα αντίστοιχα λίπη των μυών. Όταν η οξείδωση είναι προχωρημένη το λίπος τείνει να διαχυθεί στην εξωτερική επιφάνεια των ιστών, σχηματίζοντας συσσωματώματα συμπαγή, τα οποία παίρνουν ένα κόκκινο-καφέ χρώμα. Η οξείδωση είναι ταχύτερη σε είδη που περιέχουν περισσότερα ακόρεστα οξέα και ελεύθερα λιπαρά οξέα. Επίσης ενεργοποιείται από την παρουσία ορισμένων συστατικών των μυών. Σ' αυτό οφείλεται το γεγονός ότι τα φιλέτα οξειδώνονται ταχύτερα σε σύγκριση με τα ολόκληρα ψάρια, λόγω της ανάμιξης με τα κυτταρικά συστατικά που πραγματοποιείται στην επιφάνεια της τομής.

Παράγοντες που ενεργοποιούν την οξείδωση των λιπών :

- Ιόντα βαρέων μετάλλων (Co, Cu, Pd, Fe): δεσμεύονται στην επιφανειακή ζώνη της σάρκας και δρουν σαν καταλύτες, επιταχύνοντας την οξείδωση των λιπών.
- Αύξηση συγκέντρωσης του άλατος: ευνοεί την θραύση της υδροπρωτεϊνικής ισορροπίας, η οποία αποδιοργανώνει τους ιστούς και τους καθιστά διαπερατούς από το οξυγόνο του αέρα.

- Αφυδάτωση: προκαλεί την αύξηση του μεγέθους των πόρων του δέρματος, τη συστολή των επιφανειακών μυϊκών ινών και να διευκολύνει την είσοδο του αέρα και την οξείδωση.

- Η παρουσία συστατικών αίματος:η αιμογλοβίνη και η μυογλοβίνη μετατρέπονται σε μεθαιμογλοβίονη και μεταμυογλοβίνη, που έχουν καφέ χρώμα.

- Θερμοκρασία διατήρησης: επιβραδύνεται σημαντικά με τη μείωση της θερμοκρασίας. Γύρω από το σημείο έναρξης της κρυστάλλωσης του νερού, η συγκέντρωση των οξειδωτικών ενζύμων και των ιόντων των αλάτων (Cl^-) είναι υψηλή και ο όγκος της υγρής φάσης των ιστών είναι ικανός να εξασφαλίσει την κινητικότητα των ιόντων και των μορίων που αντιδρούν.

- **Υδρόλυση Λιπαρών**

Η **υδρόλυση** των λιπών οφείλεται στη δράση της λιπάσης των ψαριών.

Η λιπάση είναι ένα ένζυμο που ανήκει στην ομάδα των υδρολασών και προκαλεί την υδρόλυση των γλυκεριδίων, κατά το γενικό σχήμα:

R'.O.OC.R + H_2O ---------- → R'.OH + HOOC.R

Γλυκερίδιο + νερό αλκοόλη + οξύ

Η υδρόλυση δεν εξαρτάται από τη μικροβιακή αλλοίωση των αλιευμάτων. Βασικός παράγοντας είναι η θερμοκρασία διατήρησης.

Η ταχύτητα της υδρόλυσης αυξάνεται μέσα στη ζώνη της θερμοκρασίας που περιλαμβάνεται αμέσως κάτω από το 0^oC και μέχρι -5^oC. Κάτω από τους -5^oC ελαττώνεται και στους -14^oC εξισώνεται με την αντίστοιχη στους 0^oC. Τέλος, πέρα από τους -14^oC η μείωση συνεχίζεται μέχρι τους -30^oC, στους οποίους πρακτικά μηδενίζεται. Η επιβράδυνση της υδρόλυσης των λιπαρών στις χαμηλές θερμοκρασίες οφείλεται στη μετουσίωση της λιπάσης.

- **Ιστολογικές μεταβολές ή αλλοιώσεις**

Ο μυϊκός ιστός υπόκειται σε σοβαρές ιστολογικές αλλοιώσεις κατά την κατάψυξη. Οι αλλοιώσεις αυτές αποδίδονται στο σχηματισμό παγοκρυστάλλων στο εσωτερικό των μυϊκών ινών.

Το *νερό* απαντά στους ιστούς των αλιευμάτων σε τρείς, βασικά μορφές:

- Ελεύθερο μέσα στις κυτταρικές διαλύσεις σε ποσότητα που κυμαίνεται μεταξύ 5% και 25% του συνολικού νερού των ιστών, ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό απαντά ενωμένοι στα διάφορα κολλοειδή.
- Προσροφημένο, λιγότερο ή περισσότερο ενεργητικά, στα διάφορα κολλοειδή των ιστών, σύνθετες μακρομοριακές ενώσεις στις οποίες οφείλεται εν μέρει η υφή και η μηχανική αντοχή των ιστών.
- Χημικά ενωμένο, με διάφορες ουσίες, με την μορφή υδριτών (hydrates)

Όταν η περιεκτικότητα σε νερό μειώνεται, οι κυτταρικές διαλύσεις συμπυκνώνονται και γίνονται υγροσκοπικές, απορροφώντας το νερό των κολλοειδών συστατικών, τα οποία και αφυδατώνονται. Αντίστροφα, εάν η περιεκτικότητα σε νερό φτάσει την αρχική τιμή, οι κυτταρικές διαλύσεις αραιώνονται ξανά και η κολλοειδής σύσταση επανέρχεται.

Σε μια προχωρημένη αφυδάτωση η αναγέννηση των κολλοειδών είναι ατελής. Στις περιπτώσεις αυτές η περιεκτικότητα των ιστών σε νερό είναι μικρότερη από την αρχική του νωπού ιστού.

Η ικανότητα μιας ουσίας να επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση, εξαρτάται από την ουσία, το βαθμό αφυδάτωσης και τις μεθόδους αφυδάτωσης και αναγέννησης που χρησιμοποιήθηκαν. Οι παγοκρύσταλλοι και τα αφυδατωμένα κολλοειδή διατρέχονται από ένα δίκτυο πυκνών σωληνώσεων, μέσα στις οποίες κυκλοφορεί μια εξαιρετικά πυκνή αλατούχα διάλυση.

Στην *βραδεία κατάψυξη* οι παγοκρύσταλλοι σχηματίζονται στο εξωτερικό των κυττάρων, τα οποία υφίστανται μια μηχανική επίδραση και μια αύξηση της ωσμωτικής πίεσης. Το νερό στο εσωτερικό των κυττάρων, διαπερνά τις κυτταρικές μεμβράνες και οδεύει προς τους κρυστάλλους, λόγω της ικανότητας αφυδάτωσης του πάγου, με αποτέλεσμα να αυξάνει ο όγκος τους. Τα κύτταρα ¨πληγώνονται¨ από τους κρυστάλλους, οι οποίοι είναι μεγάλοι σε μέγεθος, και υφίστανται ζημιές από την απώλεια της ωσμωτικής ισορροπίας.

Στην *ταχεία ή υπερταχεία κατάψυξη*, η κρυστάλλωση των υγρών πραγματοποιείται στο εσωτερικό των κυττάρων. Οι παγοκρύσταλλοι είναι πολυάριθμοι και μικροί. Τα υπολειπόμενα και μη κρυσταλλωμένα υγρά των κυττάρων, σχηματίζουν ένα δίκτυο που περικλείει όλους τους παγοκρυστάλλους και τα αφυδατωμένα, περισσότερο ή λιγότερο, κολλοειδή.

Όσο ταχύτερη είναι η κατάψυξη, τόσο μικρότεροι και λεπτότεροι είναι οι κρύσταλλοι. Έχει αποδειχτεί ότι το γεωμετρικό σχήμα των παγοκρυστάλλων εξαρτάται από την ταχύτητα της κατάψυξης.

Κατά την στιγμή της έναρξης της κρυστάλλωσης, τα κύτταρα υφίστανται ωσμωτικό σοκ: οι κυτταρικές διαλύσεις γίνονται εξαιρετικά υπερτονικές. Η ισορροπία του νερού μέσα στους ιστούς έχει καταστραφεί απότομα από τη στιγμή της έναρξης της κρυστάλλωσης.

Η παρουσία του υγρού ανάμεσα στις μυϊκές ίνες του κρέατος των αλιευμάτων, έχει σαν συνέπεια τον σχηματισμό παγοκρυστάλλων, στο μεταξύ των μυϊκών ινών διάστημα. Το φαινόμενο αυτό δεν είναι δυνατόν να αποφευχθεί και στην υπερταχεία κατάψυξη.
Οι κύριοι παράγοντες που επιδρούν στις ιστολογικές μεταβολές των κατεψυγμένων αλιευμάτων είναι:

- **Κατάσταση φρεσκότητας** : Οι αλλοιώσεις είναι μικρότερες, όταν τα προϊόντα καταψύχονται σε καλή κατάσταση φρεσκότητας.
- **Ταχύτητα της κατάψυξης**: Η μεγάλη ταχύτητα της κατάψυξης περιορίζει αισθητά τις ιστολογικές αλλοιώσεις.
- **Συνθήκες διατήρησης**: Η διατήρηση σε χαμηλές θερμοκρασίες, περιορίζει σημαντικά τις ιστολογικές αλλοιώσεις.

3.6 Συσκευασία

Ένα καλό υλικό συσκευασίας θα πρέπει να προστατεύει ικανοποιητικά τα τρόφιμα από την οξείδωση και την αφυδάτωση, να επιτρέπει τη χρησιμοποίησή του σε μηχανήματα, να έχει μικρό όγκο, να είναι οικονομικό και πρακτικό στην εφαρμογή του.

Σαν υλικά συσκευασίας τροφίμων χρησιμοποιούνται: διάφορα μέταλλα, γυαλί, χαρτί απλό ή λαδωμένο ή παραφιναρισμένο ή θειωμένο χαρτόνι και διάφορα πλαστικά. Το υλικό συσκευασίας πρέπει να περιτυλίγει το προϊόν πολύ καλά και χωρίς να αφήνει θύλακες αέρα, οι οποίοι προκαλούν όχι μόνο οξείδωση των λιπών αλλά και επιφανειακή αφυδάτωση του αλιεύματος.

Τα υλικά συσκευασίας των ψυγμένων και κατεψυγμένων τροφίμων θα πρέπει να παρουσιάζουν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Δεν πρέπει να περιέχουν τοξικές ουσίες, οι οποίες μπορεί να μεταναστεύσουν στο τρόφιμο.
- Να είναι χημικώς αδρανή και σταθερά.
- Να μη μεταδίδουν στο τρόφιμο δυσάρεστη οσμή και γεύση.
- Να προστατεύουν το τρόφιμο από μικροβιακές προσβολές.
- Να είναι αδιαπέραστά από τους ατμούς του νερού, το οξυγόνο και άλλες πτητικές ουσίες.

- Να χρησιμοποιούνται με ευκολία από τα αυτόματα μηχανήματα συσκευασίας.
- Να προσφέρονται σε διάφορες διαστάσεις και σχήματα.
- Να επιτρέπουν την ταχεία κατάψυξη του περιεχομένου των πακέτων.
- Να μην κολλούν πάνω στο κατεψυγμένο τρόφιμο.
- Να προσφέρουν μια ορισμένη θερμική μόνωση.
- Να είναι όσο το δυνατόν σκιερά στο φώς.

Κυριότερα ***υλικά συσκευασίας*** των κατεψυγμένων αλιευμάτων είναι:

- πολυεστέρες,
- πολυπροπυλένιο,
- πολυστυρένιο,
- πολυχλωριούχο βινίλιο (RVC),
- πολυαιθυλένιο,
- υμένες κυτταρίνης,
- πολυαμίδιο,
- φύλλα αλουμινίου και
- χαρτόνι.

3.7 Συντήρηση σε κατάψυξη

Τα κατεψυγμένα αλιεύματα διατηρούνται σε θερμοκρασίες μεταξύ -18°C και -32°C. Οι σημερινές τάσεις της τεχνολογίας τροφίμων προσανατολίζονται σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες θερμοκρασίες διατήρησης, οι οποίες εξασφαλίζουν την ποιότητα των προϊόντων (-30°C). Υπάρχει μια θεμελιώδης σχέση ανάμεσα στη θερμοκρασία και στη διάρκεια διατήρησης των κατεψυγμένων τροφίμων. Οι χαμηλές θερμοκρασίες επιβραδύνουν τις διάφορες χημικές αντιδράσεις, οι οποίες επιδρούν δυσμενώς στην ποιότητα των προϊόντων. Η πτώση της θερμοκρασίας κάτω από το σημείο κρυστάλλωσης των υγρών και ο σχηματισμός παγοκρυστάλλων, έχουν σαν συνέπεια την αύξηση της πυκνότητας της υπολειπόμενης φάσης και των κολλοειδών ενώσεων. Για όλα τα κατεψυγμένα τρόφιμα αυξάνεται η διάρκεια διατήρησης όταν μειώνεται η θερμοκρασία μεταξύ -25°C και -40°C. Η σχέση διάρκειας διατήρησης με την θερμοκρασία δίνεται από μια καμπύλη η οποία καλείται TTT (time – temperature- tolerance).

3.8 Εκτίμηση της ποιότητας των ιχθύων – Οργανοληπτικός έλεγχος

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας και οι απαιτήσεις της κατανάλωσης έχουν δημιουργήσει τέτοιες συνθήκες, ώστε *η ποιότητα ενός τροφίμου να εξαρτάται από πολλούς παράγοντες*, όπως:

- Οι κίνδυνοι που μπορεί να περικλείει για την υγεία του καταναλωτή.
- Η θρεπτική του αξία.
- Η χημική σύσταση του προϊόντος.
- Η μόλυνση του προϊόντος.
- Οι διάφορες μηχανικές κακώσεις που μπορεί να υποστεί το προϊόν κατά την διακίνηση του.
- Η υποβάθμιση την οποία μπορεί να υποστεί το προϊόν κατά την επεξεργασία, συντήρηση και διακίνηση του.
- Ο τρόπος παρουσίασης του προϊόντος στον καταναλωτή.
- Οι αισθητικοί παράγοντες.
- Η απόδοση του ως προϊόν μεταποίησης π.χ. καπνιστοί ή κονσερβοποιημένοι ιχθύες.

Για την ποιοτική αξιολόγηση των ιχθύων πραγματοποιείται οργανοληπτικός έλεγχος:

3.8.1 Αξιολόγηση εμφάνισης

Η εμφάνιση, η οσμή, η γεύση και η σύσταση επηρεάζουν την αποδοχή ενός τροφίμου στον καταναλωτή πολύ περισσότερο απ' ότι η σύνθεση και η θρεπτική του αξία. Η εκτίμηση της νωπότητας των ιχθύων επιτυγχάνεται με μεθόδους περιγραφής ορισμένων μακροσκοπικών χαρακτηριστικών. Είναι όμως πολύ δύσκολο αν όχι ακατόρθωτο να δημιουργηθεί κάποιο συγκεκριμένο πρότυπο που είναι δυνατόν να εφαρμοστεί για όλα τα είδη των ιχθύων. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει προτείνει ένα τέτοιο πρότυπο που αναφέρεται σε ορισμένα είδη (διάφορα είδη μπακαλιάρου, κοκκινόψαρου κ.α.) το οποίο στηρίζεται σε ένα σύνολο χαρακτηριστικών που αφορούν στην εμφάνιση και στην οσμή ιχθύων που συντηρούνται με ψύξη.

Τα κριτήρια που λαμβάνονται υπόψη στην εμφάνιση του δέρματος της βλέννας που βρίσκεται στην επιφάνεια των ιχθύων, των οφθαλμών, των βραγχίων, του περιτοναίου και της οσμής των βραγχίων αλλά και των εσωτερικών κοιλοτήτων των ιχθύων, όταν αυτοί έχουν εκσπλαχνιστεί. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάλυση και η εφαρμογή των μεθόδων αυτών γίνεται από εξειδικευμένο επιστημονικό προσωπικό και από ομάδα δοκιμαστών που έχουν πείρα στην ποιοτική αξιολόγηση των αλιευμάτων, με σκοπό την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων εκτίμησης που μπορεί να συμβούν κατά την εξέταση του προϊόντος.

Μια νέα μέθοδος εξέτασης με τις αισθήσεις έχει ήδη αρχίσει να χρησιμοποιείται. Η μέθοδος ονομάζεται **Q**uality **I**ndex **M**ethod (Q.I.M.) και στηρίζεται στην εκτίμηση των σημαντικότερων οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των νωπών ιχθύων. Τα επί μέρους χαρακτηριστικά βαθμολογούνται με άριστα το 4 και το σύνολο αυτής της βαθμολογίας δίνει το τελικό αποτέλεσμα.

Πίνακας 3.8 *Βαθμολογία των επιμέρους οργανοληπτικών χαρακτηριστικών ιχθύων σύμφωνα με τη μέθοδο Q.I.M.*

Ποιοτικά χαρακτηριστικά		Βαθμολογία
Γενική εμφάνιση	Εμφάνιση εξωτερικής επιφάνειας	0-3
	Κατάσταση δέρματος	0-1
	Κατάσταση βλέννας	0-3
	Ακαμψία (συνεκτικότητα)	0-1
Οφθαλμοί	Καθαρότητα	0-2
	Κατάσταση κερατοειδούς	0-2
Βράγχια	Χρώμα	0-2
	Οσμή	0-3
	Κατάσταση βλεννας	0-2
Χρώμα σάρκας	Σε ανοιχτές επιφάνειες	0-2
Παρουσία αίματος	Σε σημεία τομής	0-2
Άθροισμα επιμέρους βαθμολογίας		

3.8.2 Αξιολόγηση της οσμής και της γεύσης

Συνήθως η αξιολόγηση της οσμής και της γεύσης των ιχθύων εκτιμιούνται με ενιαίο τρόπο. Η οσμή αποτελεί μια από τις σημαντικότερες οργανοληπτικές παραμέτρους στην εκτίμησης νωπότητας των ιχθύων. Κατά τη διάρκεια συντήρησης η οσμή των ιχθύων μεταβάλλεται από τη φυσιολογική, όπως προηγούμενα αναφέρθηκε, έως που αυτοί καθίστανται ακατάλληλοι.

Η οσμή των ιχθύων οφείλεται κυρίως σε πτητικές ουσίες που σχηματίζονται από την ενζυμική δράση ενδογενών ενζύμων της σάρκας τους και ενζύμων που παράγονται από τον πολλαπλασιασμό διαφόρων ειδών μικροοργανισμών. Αυτές οι πτητικές ουσίες, μπορούν να προσδιοριστούν, και από τη συγκέντρωση τους εκτιμάται η νωπότητα των ιχθύων. Η χαρακτηριστική οσμή των ιχθύων μπορεί να ταξινομηθεί ανάλογα με τις πηγές προέλευσης της. Ο προσδιορισμός διαφόρων πτητικών ουσιών της αμμωνίας, ολικού βασικού πτητικού αζώτου κτλ. πρέπει να εκτιμώνται σε σύντομο χρονικό διάστημα για να υπάρχει αντίστοιχα ως προς τη νωπότητα του δείγματος.

Επίσης το κόστος των μεθόδων αυτών είναι υψηλό και σε πολλές περιπτώσεις απαιτούνται ειδικές συσκευές και εξειδικευμένο προσωπικό. Το σημαντικότερο όμως είναι ότι ο χρόνος εκτέλεσης των δοκιμών αυτών είναι αρκετά μεγάλος και ο αριθμός των δειγμάτων που μπορούν να εξεταστούν σε 24 ώρες πολύ μικρός κυρίως όταν πρόκειται για βιομηχανίες.

Τα παραπάνω δεδομένα οδήγησαν τα τελευταία χρόνια στη χρησιμοποίηση ηλεκτροχημικών αισθητήριων ανίχνευσης και προσδιορισμού διαφόρων πτητικών ουσιών (MOSMetal oxide System) (Schweizer – Berberich, et al., 1994). Οι αισθητήρες χρησιμοποιούνται για να “μυρίσουν” τις πτητικές ουσίες στην επιφάνεια του προϊόντος σε κλειστό σύστημα κάτω από στατικές συνθήκες ή για να μεταφέρουν το ηλεκτρονικό σήμα σε ειδική συσκευή ανάλυσης.

Το σύστημα MOS μπορεί να χρησιμοποιηθεί σχεδόν σε όλα τα είδη τροφίμων. Οι πτητικές ουσίες ή διάφοροι συνδυασμοί τους που μπορεί να προσδιοριστούν με το σύστημα MOS είναι : CO, H_2S, NO, SO_2 και NH_3 . Η ανταπόκριση είναι αρκετά υψηλή σε διάφορες πρότυπες ουσίες, όπως είναι το διμεθυλοσουλφίδιο (DMDS), η τριμεθυλαμίνη (TMA) και η αιθανόλη που αντιπροσωπεύουν θειούχες ενώσεις, αμίνες και αλκοόλες που εμπλέκονται στην προοδευτική μείωση της νωπότητας των ιχθύων.

3.9 Εφαρμογή του HACCP στα αλιεύματα

Η χρήση του HACCP στη βιομηχανία αλιευμάτων είχε διερευνηθεί από τις αρχές της δεκαετίας του 70'. Το 1986 η Εθνική Υπηρεσία Ακτών (NMSF) και το Εθνικό Εργαστήριο Ελέγχου Αλιευμάτων (NSIL) των Η.Π.Α εξέτασαν τους εν δυνάμει κινδύνους των αλιευτικών προϊόντων. Το 1991, η NMSF ολοκλήρωσε την έρευνα της σχετικά με την εφαρμογή του HACCP στη βιομηχανία αλιευμάτων. Στα τέλη του 1986 ο τομέας των βιομηχανικών αλιευμάτων του FAO υιοθετεί την προσέγγιση HACCP. Η εφαρμογή του HACCP στην Ευρωπαϊκή Ένωση ξεκίνησε με την οδηγία 91/493/93 του Συμβουλίου της Ε.Ε, η οποία υπογραμμίζει τους κανόνες υγιεινής στην παραγωγή και τη διανομή των αλιευμάτων, ενώ εξαιρετική προσοχή θα δοθεί στην αναγνώριση των κρίσιμων σημείων, την παρακολούθηση και τον έλεγχο τους, τη δειγματοληψία και την καταγραφή των συνθηκών λειτουργίας. (Αρβανιτογιάννης, 2001)

Τα αλιεύματα αρχίζουν να υποβαθμίζονται ποιοτικά από την στιγμή της σύλληψης τους. Ανάλογα με την πιθανότητα υποβάθμισης της ποιότητας τους και ανάλογα με τους κίνδυνους που αναφύονται, κατά την επεξεργασία των αλιευμάτων, αυτά, ταξινομούνται στις εξής κατηγορίες ιχθύων :

- Με ήπια επεξεργασία. Στα προϊόντα αυτά η συγκέντρωση του χλωριούχου νατρίου στην υδάτινη φάση είναι μικρότερη του 6% και τιμή του pH της σάρκα τους μεγαλύτερη από 5,0. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει αλατισμένους, μαριναρισμένους και καπνιστούς με ψυχρή κάπνιση ιχθύες.

- Με ήπια θερμική επεξεργασία. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει παστεριωμένα, βρασμένα και προϊόντα που έχουν υποστεί θέρμη κάπνιση. Επίσης στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται προμαγειρευμένα ιχθυοκευάσματα καθώς και ΄΄παναρισμένα΄΄ φιλέτα ιχθύων

- Με έντονη θερμική επεξεργασία. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει αποστειρωμένα προϊόντα που καταναλώνονται συνήθως χωρίς πρόσθετη θέρμανση.

- Με προσθήκη ορισμένων συντηρητικών, όπως σορβικά και βενζοϊκά άλατα ή νιτρώδες νάτριο. Στα αλατισμένα και μαριναρισμένα η συγκέντρωση του χλωριούχου νατρίου στην υδάτινη φάση είναι μεγαλύτερη του 6% και η τιμή του pH της σάρκας τους είναι μικρότερη του 5,0. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνεται και το χαβιάρι. Τα προϊόντα αυτά καταναλώνονται χωρίς θέρμανση.

- Αποξηραμένοι, αλατισμένοι και καπνιστοί νωποί και καταψυγμένοι ιχθύες (Βαρελτζής,1999)

Επιμολύνσεις με μικροβιακούς, χημικούς ή φυσικούς παράγοντες μπορούν να γίνουν σε όλα τα σημεία της αλυσίδας των τροφίμων και έτσι η ομάδα HACCP πρέπει να γνωρίζει καλά όλο το σύστημα και να συμπεριλαμβάνει στο σχεδιάγραμμα τα σημεία όπου υπάρχει η δυνατότητα ύπαρξης τέτοιων παραγόντων.

Το διάγραμμα πρέπει να είναι απλό.

<u>ΝΩΠΟΙ ΙΧΘΥΕΣ</u>

↓

ΠΑΡΑΛΑΒΗ Α` ΥΛΗΣ (CP)

↓

ΜΕΤΑΦΟΡΑ

↓

ΕΚΦΟΡΤΙΣΗ

↓

ΕΚΣΠΛΑΧΝΙΣΜΟΣ – ΔΙΑΛΟΓΗ

↓

ΠΛΥΣΙΜΟ

↓

ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΣΕ ΦΕΛΙΖΟΛ – ΖΥΓΙΣΗ

↓

ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΠΑΓΟΥ

↓

ΔΙΑΝΟΜΗ

Εικόνα 3.23 *Διάγραμμα ροής (Χατζόπουλος,1999)*

3.10 Προσδιορισμός των CCPs

Η μόλυνση των ιχθύων από βακτήρια, τα οποία βρίσκονται στο θαλάσσιο περιβάλλον, δεν μπορεί και δεν χρειάζονται να ελέγχεται , αφού αυτά αποτελούν κίνδυνο χαμηλής ή μηδενικής επικινδυνότητας, όμως, τα βακτηρία που μεταφέρονται από τον άνθρωπο ή τα ζώα μπορούν να περιοριστούν με παρακολούθηση των αλιευτικών περιοχών και των έλεγχο των ιχθύων.

Πιο σημαντική είναι, πάντως η παρακολούθηση αλιευτικών περιοχών για παρουσία παρασίτων και βιοτοξινών (τοξικά ψάρια ή τοξικό πλαγκτόν). Εν τούτοις ακόμα και με την καλύτερη δυνατή παρακολούθηση του περιβάλλοντος, είναι πιθανόν να φθάσουν τοξικοί ιχθείς στους καταναλωτές. Κατά συνέπεια για το συγκεκριμένο κίνδυνο μπορεί να εφαρμοστεί μόνο ένα CCP2 (ICMSF, 1988) Η ανάπτυξη των βακτηριών μπορεί να ελεγχθεί με αυστηρή παρακολούθηση της θερμοκρασίας. Η παρακολούθηση του κρίσιμου ορίου $T < 3^{o}C$ αποτελεί ένα CCP1 για όλους τους παθογόνους μικροοργανισμούς και την παραγωγής ισταμίνης, ενώ είναι CCP2 για την ανάπτυξη των βακτηριών αλλοίωσης σε όλα τα στάδια, από την αλιεία έως την διανομή του τελικού προϊόντος.

Η παρακολούθηση των συνθηκών θερμοκρασίας/ χρόνου κατά την επεξεργασία μπορεί να γίνει καταγραφή των ημερομηνιών στα κιβώτια και την οπτική επιθεώρηση των συνθηκών ψύξης (ύπαρξη πάγου). Σε συγκεκριμένα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας πρέπει οι μετρήσεις θερμοκρασίας/ χρόνου να γίνονται αυτόματα. Όλοι οι θάλαμοι ψύξης πρέπει να είναι εφοδιασμένοι με θερμόμετρα και να γίνονται καθημερινά οπτικές αυτών. Αμέσως πριν από την επεξεργασία είναι χρήσιμη η παρακολούθηση των ακατέργαστων πρώτων υλών με οργανοληπτική εκτίμηση (έλεγχος εμφάνισης, οσμής) προκειμένου να διασφαλίζεται ότι ως εκείνο το σημείο το τρόφιμο βρίσκεται υπό έλεγχο και ότι δεν θα εισέλθουν αλλοιωμένοι ιχθείς στο χώρο της βιομηχανίας. Η εφαρμογή των απαιτήσεων της Ορθής Βιομηχανικής Πρακτικής (GMP) , καθώς και οι συνθήκες υγιεινής της βιομηχανίας, αποτελούν CCP2, το οποίο αποσκοπεί στην ελαχιστοποίηση της μόλυνσης των προϊόντων από βακτηρία, τα οποία μεταφέρονται από τον άνθρωπο ή τα ζώα. Αυτό το CCP πρέπει να παρακολουθείται καθημερινά με οπτικές επιθεωρήσεις, ενώ συχνά μπορούν να πραγματοποιηθούν αναλύσεις (π.χ. μέθοδος σπογγίσματος, μέθοδος αποτύπωσης) για τον έλεγχο της καθαριότητας των μηχανημάτων. Η παρακολούθηση της ποιότητας του νερού μπορεί να γίνει με μικροβιολογικές αναλύσεις ή με τον έλεγχο της συγκέντρωσης χλωρίου σε αυτό. Όλες οι μετρήσεις πρέπει να καταγράφονται και να αποθηκεύονται σε κατάλληλα αρχεία και για το σκοπό αυτό, είναι ιδανική η χρήση ηλεκτρονικού υπολογιστή (Τζιά και Τσαπούρης, 1996). Στον πίνακα 3.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάπτυξης του σχεδίου HACCP για ιχθείς και τα θαλασσινά.

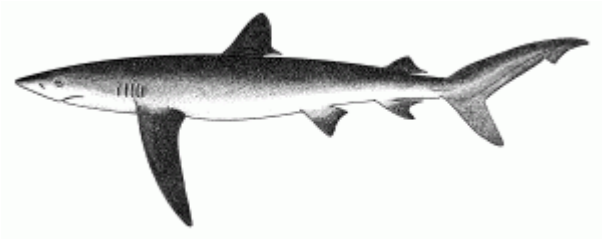
Πίνακας 3.9 *Αποτελέσματα ανάπτυξης σχεδίου HACCP για αλιεύματα*

ΣΤΑΔΙΟ	ΜΟΛΥΝΣΗ	ΑΝΑΠΤΥΞΗ	ΠΡΟΛΗΠΤΙΚΑ ΜΕΤΡΑ	ΕΙΔΟΣ CCP	ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ
1.Ζωντανός ιχθύς	+	-	Παρακολούθηση του περιβάλλοντος	2	Μικροβιολογικες Τοξικολογικές αναλύσεις
2 . Αλιεία	-	+	T - t	1	Μετρήσεις T - t
3.Μεταφορά	+	+	T – t Έλεγχος συνθηκών μεταχείρησης	1	Μετρήσεις T – t Οπτική επιθεώρηση
4. Αποθήκευση πρώτων υλών	-	+	T – t Οργανοληπτική ποιότητα	1	Μετρήσεις T – t Οργανοληπτική εκτίμηση
5. Επεξεργασία	+	+	T – t GMP Υγιεινή Ποιότητα νερού	1 2 2 1	Μετρήσεις T – t Οπτική Οπτική, μικροβιολογικές αναλύσεις Χημικές/μικροβιολογικές αναλύσεις
6. Διανομή	-	+	T - t	1	Μετρήσεις T - t

Όπου: T- t = συνθήκες θερμοκρασίας – χρόνου (Φύλλο Εργασίας)

3.11 Γλαυκοκαρχαρίας (blue shark-*Prionace glauca*)

Ο **γλαυκοκαρχαρίας** (*Prionace glauca,* -Linnaeus, 1758-) είναι ένας καρχαρίας της οικογένειας καρχαρίνιδες, που ζει στα βαθιά νερά των ωκεανών , κυρίως σε τροπικές και εύκρατες θάλασσες. Αν και συνήθως οκνηροί, οι γλαυκοκαρχαρίες μπορούν να κινηθούν γρήγορα και χαρακτηρίζονται ως το πιο μεταναστευτικό είδος μεγαλόσωμου καρχαρία, κινούμενοι από ωκεανό σε ωκεανό (Skomal & Natanson, 2002). Στη πραγματικότητα, ο γλαυκοκαρχαρίας (blue shark) αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα είδη που παγιδεύονται σε αλιευτικά συστήματα πολλών μέτρων στον ατλαντικό ωκεανό που ανήκουν στην Ε.Ε. (Branco, Vale, Canario, & Santos, 2007)



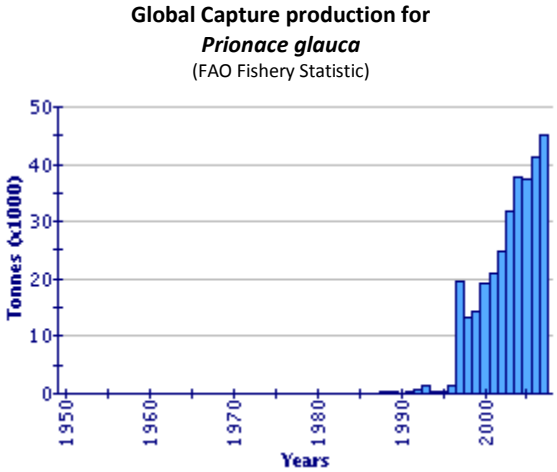
Prionace glauca
(Πηγή: FAO **Food and Agriculture Organization of the United Nations, Fisheries andAquaculture Department)**

Εικόνα 3.20 *Blue shark-γλαυκοκαρχαρίας*

Οι γλαυκοκαρχαρίες είναι ζωοτόκοι, γεννώντας 25 με 100 μικρά. Τρέφονται με μικρά ψάρια και καλαμάρια, αλλά μπορούν να επιτεθούν και σε μεγαλύτερη λεία. Οι γλαυκοκαρχαρίες σχηματίζουν κοπάδια διαχωρισμένα ανάλογα με το φύλο και μέγεθος. Οι ενήλικες καρχαρίες δεν απειλούνται τακτικά από κανένα είδος με εξαίρεση τον άνθρωπο. Οι μικρότεροι καρχαρίες μπορεί να γίνουν λεία αρκετά μεγάλων καρχαριών όπως ο λευκός καρχαρίας και ο καρχαρίας τίγρης.

Οι γλαυκοκαρχαρίες έχουν ελαφριά κατασκευή σώματος και μακρά θωρακικά πτερύγια. Το επάνω μέρος του σώματός τους είναι μπλε, το πλάι γαλάζιο και από κάτω λευκό. Φτάνουν σε μήκος τα 3,8 μέτρα και βάρος τα 390 κιλά, αν και ο μέσος όρος είναι γύρω στα 200.

Σύμφωνα με πρόσφατη στατιστική μελέτη του FAO φαίνεται ότι η αλιεία και αλίευση γλαυκοκαρχαρία από ωκεανούς ανά τον κόσμο έχει αυξηθεί κατακόρυφα σε τόνους από την αρχή του 21^{ου} αιώνα , όπως παρουσιάζεται αναλυτικά και στο παρακάτω διάγραμμα.



Εικόνα 3.21 *Διάγραμμα απεικόνισης ετήσιας αλιείας γλαυκοκαρχαρία σε τόνους στην Ε.Ε. σύμφωνα με την στατιστική μελέτη FAO*

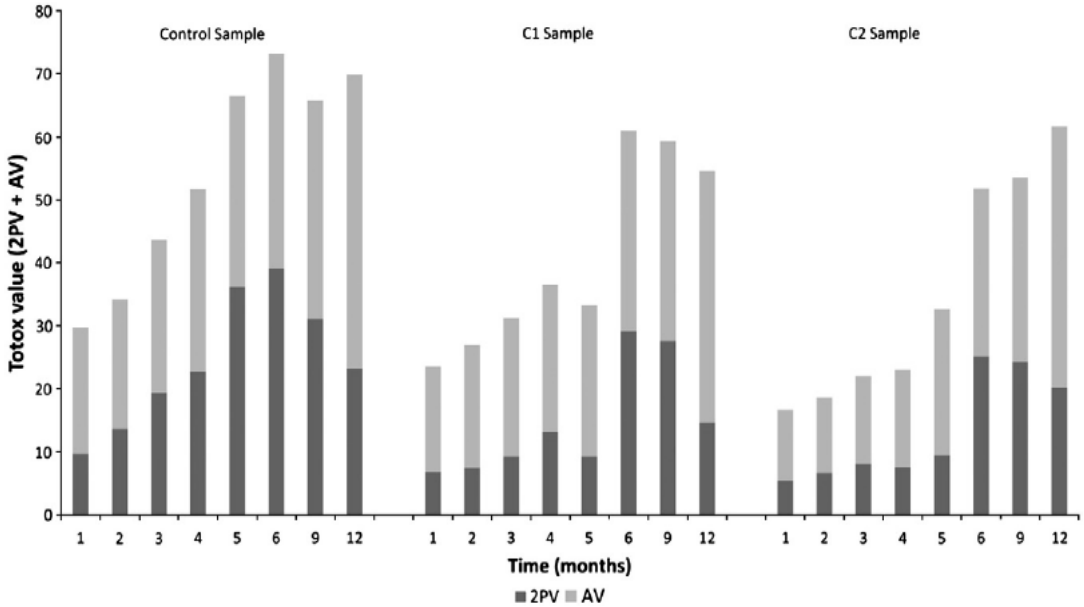
Με βάση το ιστορικό της αλιείας, μελέτες έχουν δείξει ότι οι καρχαρίες παντός είδους είναι εγγενώς ευαίσθητοι σε διαρκή αλιευτική εκμετάλλευση. Σε πολλές χώρες, το κρέας από γλαυκοκαρχαρία (blue shark) καταναλώνεται φρέσκο, καπνιστό, αλατισμένο ή αποξηραμένο. Το δέρμα και τα πτερύγια διατίθενται στο εμπόριο για σούπα από πτερύγια καρχαρία, και παράγεται επίσης λάδι από το συκώτι του ,όπως και ιχθυάλευρα. (Skomal & Natanson, 2002).

Πρόσφατη επιστημονική έρευνα γύρω από τον γλαυκοκαρχαρία έγινε στο πανεπιστήμιο της Ισπανίας, που αφορούσε τη μελέτη φυσικών αντιοξειδωτικών (όπως φλοιό κριθαριού) σε κατεψυγμένο γλαυκοκαρχαρία (blue shark) συσκευασμένο σε φιλμ χαμηλής περιεκτικότητας σε πολυαιθυλένιο (LDPE). (D.A. Pereira de Abreu et al, 2011)

Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκαν δείγματα σε συνθήκες κατάψυξης για διάστημα 12 μηνών, από τα οποία κάποια περιείχαν φυσικό αντιοξειδωτικό με αναλογία C1 = 7 mg/dm^2 φιλμ και άλλα με C2 = 24 mg/dm^2 φιλμ. Επίσης μελετήθηκαν και δείγματα χωρίς αντιοξειδωτικά (control sample).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο αριθμός τον υπεροξειδίων για τους πρώτους 6 μήνες και ο αριθμός των ελεύθερων λιπαρών οξέων για διάρκεια 12 μηνών ήταν πολύ υψηλότερος για το δείγμα αναφοράς σε σχέση με τα δείγματα C1 και C2 με αντιοξειδωτικά. Επίσης έγινε σαφές ότι η υδρολυτική δράση και η οξείδωση των λιπιδίων στον ιχθύ εξαρτώνται άμεσα από την παρουσία ή μη αντιοξειδωτικών και από τις συνθήκες αποθήκευσης.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τις μετρήσεις υπεροξειδίων (PV-peroxide value) και ανισιδίνης (AV-anisidine value) σε διάστημα 12 μηνών σε θερμοκρασία -20°C για το δείγμα αναφοράς (control sample) και για δείματα C1 και C2.



Εικόνα 3.22 *Totox value κατά τη διάρκεια αποθήκευσης σε θερμοκρασία -20°C κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία (blue shark) (Prionace glauca)*

(D.A. Pereira de Abreu et al, 2011)

Το ενδιαφέρον της βιομηχανίας έγκειται στο γεγονός της χρήσης φλοιού κριθαριού, προερχόμενο από κατάλοιπα της ζυθοποιίας , ως φυσικό αντιοξειδωτικό εκχύλισμα. Τα φυσικά εκχυλίσματα φαινολικών ενώσεων έχουν υψηλή αντιοξειδωτική δράση και ανακτώνται ύστερα από προ-υδρόλυση και απολιγνινοποίηση του φλοιού κριθαριού.

Τα αποτελέσματα απέδειξαν την ικανότητα μιας ενεργούς συσκευασίας με ένα φυσικό αντιοξειδωτικό που προέρχεται από φλοιό κριθαριού και παρατείνει τη διάρκεια ζωής του γλαυκοκαρχαρία στην αλυσίδα κατάψυξης. Το αντιοξειδωτικό εκχύλισμα στην επιφάνεια του φιλμ της συσκευασίας δείχνει να διατηρεί μια εξαιρετική αντιοξειδωτική δράση και να μην διαχωρίζεται από το φιλμ ούτε σε υγρή μορφή, ούτε σε μορφή λιπαρότητας στο ψάρι.

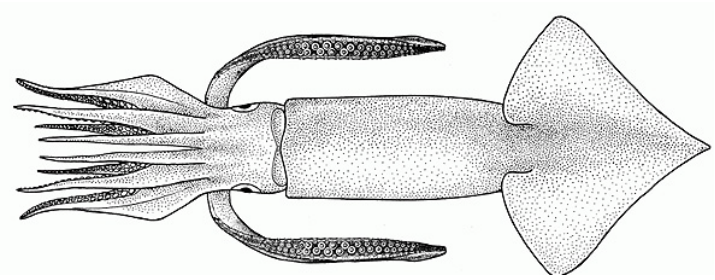
Εικόνα 3.23 *Η μορφή του Prionace glauca κατα τη διεξαγωγή των πειραμάτων*

Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται το προϊόν του γλαυκοκαρχαρία, όπως διατίθεται στην ελληνική αγορά.

Εικόνα 3.24 *Το συσκευασμένο Prionace glauca στην ελληνική αγορά*

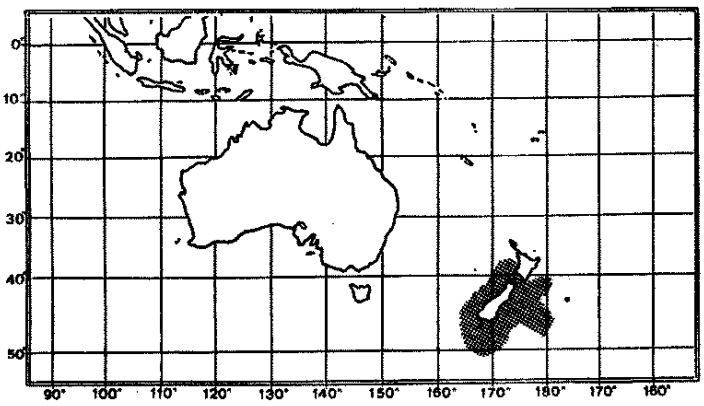
3.12 Θράψαλο Νέας Ζηλανδίας (arrow squid - Nototodarus sloanii)

Το θράψαλο της Νέας Ζηλανδίας, το οποίο συναντάται σε παράκτιες περιοχές αλλά και στους ωκεανούς, εμφανίζεται από την επιφάνεια της θάλασσας έως και σε βάθη πεντακοσίων μέτρων, περιστασιακά δημιουργώντας κοπάδια μέχρι και τα τριακόσια μέτρα βάθος. Αναπτύσσεται σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, αλλα σε ψυχρότερες θερμοκρασίες είναι ιδιαίτερα ευάλωτο.



Εικόνα 3.25 *Nototodarus sloanii*

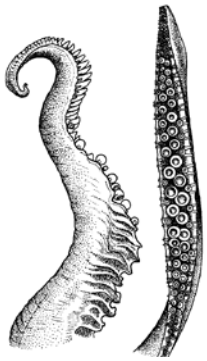
Δύο ομάδες, πιθανώς είδη, διακρίνονται βάσει μορφολογικών χαρακτηριστικών, ένα βόρεια της υποτροπικής ζώνης σύγκλισης και ένα εσωτερικά ή νότια από τη ζώνη σύγκλισης. Ο βόρειος πληθυσμός (*N. Sloani*), διακρίνεται με τη σειρά του στο δυτικό που σε μεγαλύτερα μεγέθη από τον ανατολικό πληθυσμό. Ο πληθυσμός νότια της ζώνης σύγκλισης έχει ένα πρότυπο ανάπτυξης παρόμοιο με αυτό του βορειοδυτικού πληθυσμού. Τα ποσοστά ανάπτυξης τους μεταβάλλονται αντιστρόφως ανάλογα με το μέγεθος των θραψάλων και ανάλογα με τη θερμοκρασία. Η διάρκεια ζωής του είδους αυτού υπερβαίνει το ένα έτος.



Εικόνα 3.26 *Κύρια περιοχή εμφάνισης του Nototodarus sloanii*

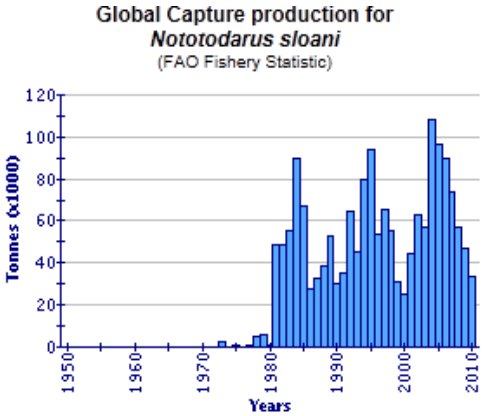
Και οι δύο βόρειοι πληθυσμοί έχουν δύο αναπαραγωγικές περιόδους. Ο βοριοδυτικός το φθινόπωρο (Σεπτέμβριος - Νοέμβριος) και την άνοιξη (Μάρτιο - Απρίλιο) και ο βοριοανατολικός τον Ιούλιο και τον Δεκέμβριο .

Το μέγιστο μήκος του θραψάλου (εξαιρουμένων των πλωκαμιών) ειναι 42cm και το μέγιστο βάρος του1.8kg για το βοριοδυτικο πληθυσμό και 32cm και 0.5kg για το βοριονατολικο πληθυσμό που ευδοκιμεί σε θερμότερες περιοχές.

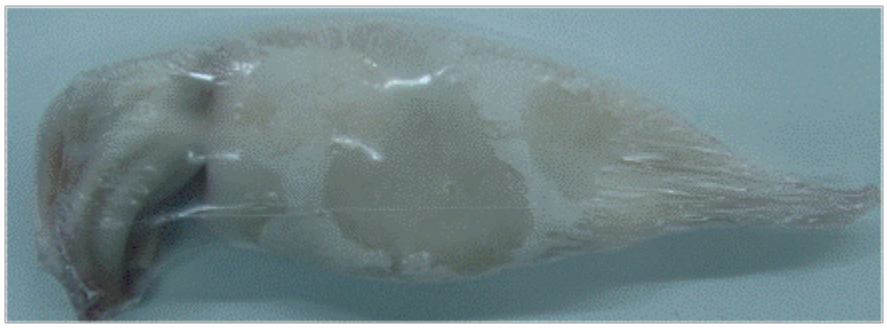


Εικόνα 3.27 *Nototodarus sloanii*

Αλιευτικά πλοία της Ιαπωνίας και της Νότιας Κορέας, που λειτουργούν κάτω από κοινοπρακτικά σχήματα με τη Νέα Ζηλανδία, λαμβάνουν το ήμισυ περίπου των αλιευμάτων. Το θράψαλο αυτό αλιεύεται από αδειοδοτημένα ξένα πλοία από την πρώην ΕΣΣΔ, την Ιαπωνία και τη Δημοκρατία της Κορέας. Μέχρι στιγμής, μόνο ο βορειοδυτικός και νότιος πληθυσμός του N. sloanii αλιεύεται. Τα σκάφη συνήθως λειτουργούν κατά τη διάρκεια μιας περιόδου 90 - 120 ημερών αλιείας που εκτείνεται από το Δεκέμβριο μέχρι τον Απρίλιο. Το σύνολο των αλιευμάτων που αναφέρθηκαν για αυτό το είδος στον FAO για το 1999 ήταν 31358 τόνοι. Οι χώρες με τα μεγαλύτερα αλιεύματα ήταν η Νέα Ζηλανδία (27282 τόνοι) και η Ιαπωνία (1853 τόνοι). Τα κατεψυγμένα-επεξεργασμένα *Nototodarus sloanii* εξάγονται σε διάφορες χώρες. Στην εγχώρια αγορά, πωλούνται νωπά ή επεξεργασμένα.



Εικόνα 3.28 *Ποσοστά παγκόσμιας αλιείας του Nototodarus sloanii*



Εικόνα 3.29 *Η μορφή του Nototodarus sloanii κατα τη διεξαγωγή των πειραμάτων*

Τοπικά ονόματα που χρησιμοποιούνται για τη περιγραφή του Nototodarus sloanii:

- Ιαπωνία: Minamisurumeika , Nyujirando - minamisurumeika , Nyujirandosururmeika
- Νέα Ζηλανδία: New Zealand arrow squid

Εικόνα 3.30 *Το συσκευασμένο Nototodarus sloanii στην ελληνική αγορά*

3.13 Σκοπός εργασίας

Έχει γίνει αντιληπτό και από όσα προαναφέρθηκαν ότι τόσο η ψυκτική αλυσίδα των τροφίμων, όσο και η αλυσίδα κατεψυγμένων προϊόντων χαρακτηρίζεται από μεγάλες απώλειες ποιότητας λόγω σημαντικών αποκλίσεων από τις προδιαγραφές της θερμοκρασίας.

Κατά συνέπεια, όπως αναλύθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, τα τρόφιμα υψηλής θρεπτικής αξίας όπως οι ιχθύες, είτε ψυγμένοι είτε καταψυγμένοι, μπορεί να υπόκεινται σε ποιοτική αλλοίωση και μερικές φορές η διάρκεια ζωής τους να διαφέρει από την ημερομηνία λήξης τους. Το γεγονός αυτό καθιστά αναγκαία την εντατική παρακολούθηση και καταγραφή της αλυσίδας σε όλα τα στάδια. Σε αυτό το σημείο κρίνεται απαραίτητη η χρήση χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών (TTI) ώστε να διαπιστωθεί η ασφάλεια και η ποιότητα των τροφίμων.

Προϋπόθεση για την εύρεση του κατάλληλου TTI είναι η εύρεση της συνάρτησης απόκρισης διάφορων TTI και η κινητική μελέτη της αλλοίωσης των ιχθύων με στόχο τη συσχέτισή τους.

Η αποτελεσματικότητα και η αξιοπιστία ενός TTI ως δείκτη ποιότητας του τροφίμου εξαρτάται από τα κινητικά χαρακτηριστικά της απόκρισης του. Βασική απαίτηση είναι η εξάρτηση του ρυθμού απόκρισης από τη θερμοκρασία, να προσεγγίζει κατά το δυνατόν την εξάρτηση από τη θερμοκρασία των δράσεων ποιοτικής υποβάθμισης του τροφίμου. Προϋπόθεση, επομένως, της εφαρμογής ενός συστήματος ελέγχου της ψυκτικής αλυσίδας με βάση τους δείκτες TTI είναι ο σωστός σχεδιασμός της απόκρισης τους, με βάση την ενδελεχή γνώση της κινητικής των δεικτών αλλοίωσης του τροφίμου και της εξάρτησης τους από τη θερμοκρασία.

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας είναι η κινητική μελέτη της απόκρισης διαφόρων τύπων TTI και η επιλογή κατάλληλων δεικτών για την παρακολούθηση της ποιότητας κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου κατά τη συντήρηση και διακίνηση σε πραγματικές συνθήκες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πειραματική Διαδικασία – Υλικά και Μέθοδοι

4.1 Εισαγωγή - Σκοπός

Σκοπό της συγκεκριμένης εργασίας αποτέλεσε η κινητική μελέτη της απόκρισης ενζυμικών και φωτοχημικών TTI και η επιλογή κατάλληλων δεικτών για την παρακολούθηση της ποιότητας κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου κατά τη συντήρηση και διακίνησή τους σε πραγματικές συνθήκες.

Συγκεκριμένα, κατά το πρώτο στάδιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη ενζυμικών και φωτοχημικών TTI, σε θερμοκρασίες ψύξης (0, 2.5, 5, 10, 15°C) και κατάψυξης (-5, -8, -10, -12 και -15°C), ώστε να υπολογιστούν οι συναρτήσεις απόκρισης των διαφόρων μελετηθέντων δεικτών TTI στις παραπάνω θερμοκρασίες. Σκοπός ήταν η εφαρμογή τους σε συστήματα τροφίμων για τη βελτίωση της διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας και της αλυσίδας κατάψυξης.

Στη συνέχεια, βάσει των αποτελεσμάτων της κινητικής μελέτης υποβάθμισης της ποιότητας των φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και του θραψάλου, πραγματοποιήθηκε μελέτη για την επιλογή του κατάλληλου TTI για την αντιστοίχισή του με το χρόνο ζωής των προαναφερόμενων τροφίμων. Με βάση τα συνολικά μαθηματικά μοντέλα που προέκυψαν για κάθε τύπο TTI και λαμβάνοντας υπόψην τους χρόνους ζωής των κατεψυγμένων προϊόντων, προέκυψαν οι καταλληλότεροι δείκτες γι’αυτό το σκοπό για τα κατεψυγμενα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία και θράψαλο.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα και για τα δύο είδη κατεψυγμένων τροφίμων σε δύο ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (-5°C και -10°C) και σε μια θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενη συνθήκη(-5°C (12h), -8 ^{o}C(12h), -10°C (12h)). Κατά τη διάρκεια των συγκέκριμένων πειραμάτων σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου πραγματοποιήθηκαν:

- Μέτρηση της απόκρισης των τοποθετημένων στα δείγματα TTI σε προκαθορισμένες χρονικές στιγμές
- Προσδιορισμός της ολικής ποσότητας των πτητικών αζωτούχων ενώσεων (TVB-N)
- Προσδιορισμός της οξείδωσης των λιπών (TBA)
- Οργανοληπτικός έλεγχος του δείγματος

Στη συνέχεια, με χρήση των πειραματικών αποτελεσμάτων, έγινε προσπάθεια επαλήθευσης μαθηματικών μοντέλων που χρησιμοποιούν ως κρίσιμη παράμετρο ποιότητας τις ολικές πτητικές αζωτούχες ενώσεις του τροφίμου (TVB-N), είτε την οξείδωση των λιπαρών του τροφίμου (TBA), είτε τη συνολική οργανοληπτική εντύπωση του τροφίμου (sensory test).

Τελικό στόχο της συγκεκριμένης εργασίας αποτέλεσε η μετάφραση της ένδειξης του TTI σε ποιότητα και σε εναπομένουσα ζωή του τροφίμου.

4.2 Μελέτη ενζυμικών και φωτοχημικών χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών

Μελετήθηκε η κινητική απόκριση των παρακάτω τύπων χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών TTI:

- του φωτοχημικού TTI τύπου On-Vu B1 της εταιρείας Freshpoint για χρόνους έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 και 0.4 s (Σε κάθε δείκτη διαφορετικού χρόνου έκθεσης (charging time) εφαρμόστηκαν 5 επαναλήψεις).

- ενζυμικών χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών της εταιρείας Vitsab, τύπου M. Οι δείκτες αυτοί ήταν οι ακόλουθοι: M-5U, M-10U, M-15U, M-20U (Σε κάθε δείκτη εφαρμόστηκαν 5 επαναλήψεις).

4.2.1 Πειραματική διαδικασία

Κατά το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε ενεργοποίηση των παραπάνω ενζυμικών και φωτοχημικών χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών.

Στη συνέχεια εκτελέστηκαν πειράματα τόσο σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες όσο και θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες. Συγκεκριμένα, ένας ορισμένος αριθμός δειγμάτων από κάθε τύπο TTI τοποθετήθηκε σε θαλάμους σταθερής θερμοκρασίας. Στον πίνακα 4.1 φαίνονται οι θερμοκρασίες μελέτης για κάθε τύπο TTI.

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, σε κάθε θερμοκρασία και για κάθε τύπο TTI γινόταν μέτρηση της μεταβολής του χρώματος με τη χρήση χρωματόμετρου (X-rite, Michigan, USA) καθώς και σύγκριση τους με δεδομένη χρωματικές κλίμακες (εικόνες 4.1 και 4.2). Ύστερα από επεξεργασία των παραμέτρων του χρώματος εξήχθησαν οι συναρτήσεις απόκρισης των TTI.

Στις επόμενες εικόνες παρουσιάζονται οι εργαστηριακές χρωματικές κλίμακες των ενζυμικών TTI τύπου M και των φωτοχημικών TTI τύπου B1.

Εικόνα 4.1 *Εργαστηριακή χρωματική κλίμακα ενζυμικών TTI τύπου M*

Εικόνα 4.2 *Εργαστηριακή χρωματική κλίμακα φωτοχημικών TTI τύπου B1*

Στον επόμενο πίνακα περιλαμβάνονται οι θερμοκρασίες στις οποίες διεξήχθησαν τα πειράματα για τον υπολογισμό των συναρτήσεων απόκρισης των διαφόρων μελετηθέντων ενζυμικών και φωτοχημικών TTI.

Πίνακας 4.1 *Θερμοκρασίες μελέτης για κάθε τύπο TTI*

Τύπος Ενζυμικού TTI	Θερμοκρασίες (^{o}C)	Τύπος Φωτοχημικού TTI
M-5U	15, 10, 5, 2.5, 0 -5, -8, -10,-12, -15	OnVu B1 (0.05 sec UV)
M-10U	15, 10, 5, 2.5, 0 -5, -8, -10,-12, -15	OnVu B1 (0.1 sec UV)
M-15U	15, 10, 5, 2.5, 0 -5, -8, -10,-12, -15	OnVu B1 (0.2 sec UV)
M-20U	15, 10, 5, 2.5, 0 -5, -8, -10,-12, -15	OnVu B1 (0.3 sec UV)
	15, 10, 5, 2.5, 0 -5, -8, -10,-12, -15	OnVu B1 (0.4 sec UV)

Πρέπει να σημειωθεί οτι για τους δείκτες M-10U και B1-0.4s πραγματοποιήθηκαν πειράματα και σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκε το παρακάτω χρονοθερμοκρασιακό προφίλ:

- -5°C (12h)
- -8 ^{o}C(12h)
- -10°C (12h)

4.3 Συσκευές πειραματικής διαδικασίας

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω συσκευές:

- Bizerba Desktop charger–GLP80 για την ενεργοποίηση των φωτοχημικών TTI On-Vu B1 και την εναπόθετηση κατάλληλου προστατευτικού φίλτρου.
- Θάλαμοι αποθήκευσης των TTI (Μοντέλο : Sanyo MIR 253 , καταψύκτες Whirlpool)
- Χρωματόμετρο X-rite Eye1pro Colorimeter Illumination D50 για τη μέτρηση του χρώματος των TTI.

4.3.1 Bizerba Desktop charger– GLP80

Οι φωτοχημικοί δείκτες OnVu B1 ενεργοποιήθηκαν με τη βοήθεια του Desktop charger της εταιρείας Bizerba (Εικόνα 4.3), σε διάφορους χρόνους έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα TTI που ενεργοποιούνται με τη χρήση του Desktop charger συνοδεύονται και από προστατευτικό φιλμ. Η χρήση αυτού του φιλμ έχει σαν στόχο την προστασία των φωτοχημικών TTI από την υπεριώδη ακτινοβολία του φωτός του περιβάλλοντος αποθήκευσης.

Εικόνα 4.3 *Bizerba Desktop charge –GLP80*

4.3.2 Θάλαμοι αποθήκευσης των TTI

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, τα TTI τοποθετήθηκαν σε θαλάμους ελεγχόμενου θερμοκρασιακού περιβάλλοντος. Τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν το SANYO MIR 253 και οι καταψύκτες Whirlpool.

Πρέπει να σημειωθεί ότι για τον έλεγχο της θερμοκρασίας των θαλάμων ήταν τοποθετημένα μέσα σε αυτούς ηλεκτρονικά καταγραφικά θερμοκρασίας (data loggers), τα οποία καταγράφουν πληροφορίες χρόνου-θερμοκρασίας, οι οποίες μπορούν να μεταφερθούν μέσω μίας σύνδεσης σε έναν μικροϋπολογιστή.

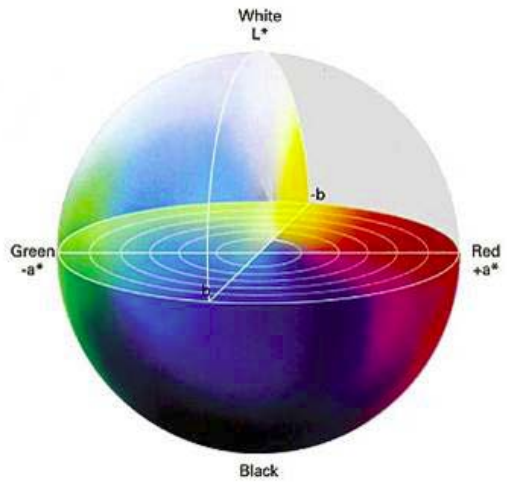
4.3.3 Συσκευή μέτρησης χρώματος

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων χρώματος χρησιμοποιήθηκε η συσκευή **X-rite Eye1pro Colorimeter Illumination D50** η οποία φαίνεται στην εικόνα 4.4.

Εικόνα 4.4 *Χρωματόμετρο X-rite Eye1pro*

Η συσκευή αυτή προσδιορίζει τις παραμέτρους L, a και b στο τριαξονικό σύστημα CIELAB.

Η παράμετρος a όταν παίρνει αρνητικές τιμές προσδιορίζει το πράσινο χρώμα, ενώ στις θετικές τιμές προσδιορίζει το κόκκινο χρώμα. Επίσης, η παράμετρος b στις αρνητικές τιμές προσδιορίζει το μπλε χρώμα ενώ στις θετικές τιμές το κίτρινο χρώμα. Το L προσδιορίζει την φωτεινότητα του δείγματος.

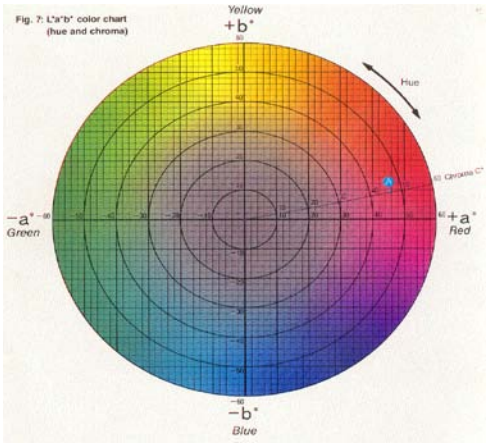


Εικόνα 4.5 *Απεικόνιση στο χώρο των L,a.b.*

Οι παράμετροι αυτές επιτρέπουν τον υπολογισμό της συνολικής μεταβολής χρώματος (ΔC) και της συνολικής μεταβολής της οπτικής απόκρισης (ΔE), που δίνονται αντίστοιχα από τις παρακάτω σχέσεις (MacDougall, 1988):

$$\Delta C = \sqrt{(a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \tag{4.1}$$

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \tag{4.2}$$



Εικόνα 4.6 *Το χρωματικό διαγραμμα των a.b.*

4.4 Εφαρμογή των TTI για την πρόβλεψη της εναπομένουσας διάρκειας ζωής κατά τη συντήρηση κατεψυγμένων θαλασσινών

Βάσει των αποτελεσμάτων της κινητικής μελέτης υποβάθμισης της ποιότητας των φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και του θραψάλου, πραγματοποιήθηκε μελέτη για την επιλογή του κατάλληλου TTI για την αντιστοίχισή του με το χρόνο ζωής των προαναφερόμενων τροφίμων. Με βάση τα συνολικά μαθηματικά μοντέλα που προέκυψαν για κάθε τύπο TTI και λαμβάνοντας υπόψην τους χρόνους ζωής των κατεψυγμένων προϊόντων, προέκυψαν οι καταλληλότεροι δείκτες γι'αυτό το σκοπό για τα κατεψυγμενα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία και θράψαλο.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα και για τα δύο είδη κατεψυγμένων τροφίμων σε δύο ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (-5°C και -10°C) και σε μια θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενη συνθήκη(-5°C (12h), -8 ^{o}C(12h), -10°C (12h)). Κατά τη διάρκεια των συγκέκριμένων πειραμάτων σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου πραγματοποιήθηκαν:

- Μέτρηση της απόκρισης των τοποθετημένων στα δείγματα
- Προσδιορισμός της ολικής ποσότητας των πτητικών αζωτούχων ενώσεων (TVB-N)
- Προσδιορισμός της οξείδωσης των λιπών (TBA)
- Οργανοληπτικός έλεγχος του δείγματος

4.4.1 Πειραματική διαδικασία

Μετά την παραλαβή, τα δείγματα–συσκευασίες αποθηκεύτηκαν σε θαλάμους σταθερής θερμοκρασίες κατάψυξης -5, -10°C και σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενο θάλαμο (-5°C (12h), -8 ^{o}C(12h), -10°C (12h)).

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα στα οποία γινόταν η ακόλουθη επεξεργασία:

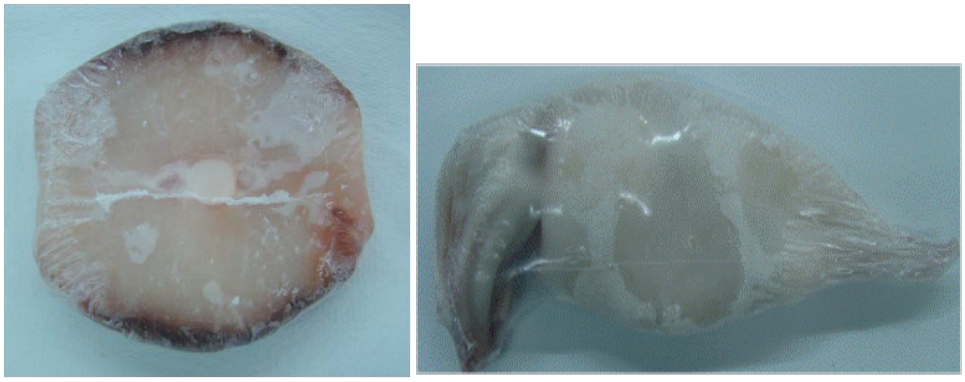
- Μέτρηση της απόκρισης των τοποθετημένων στα δείγματα TTI
- Μέτρηση οξείδωσης λιπαρών με τη μέθοδο TBA
- Προσδιορισμός Πτητικών Αζωτούχων Ενώσεων (TVB-N)
- Οργανοληπτικός έλεγχος των δειγμάτων μετά από την έψησή τους

4.4.1.1 Μέτρηση της απόκρισης των τοποθετημένων στα δείγματα TTI

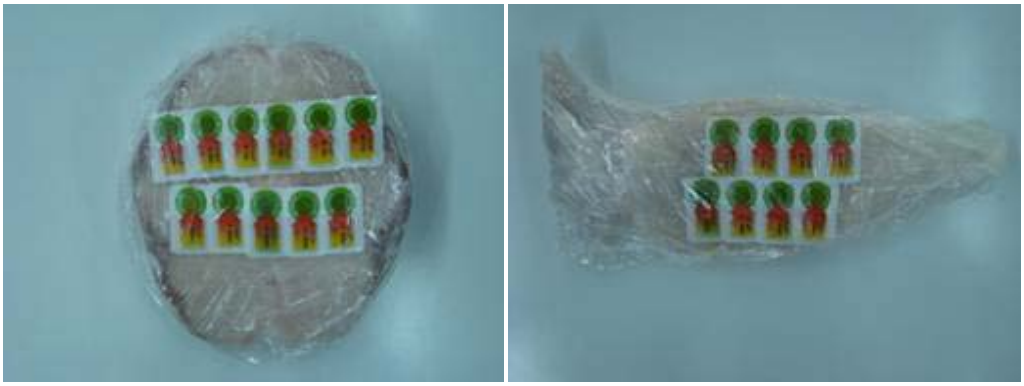
Πραγματοποιήθηκε ενεργοποίηση των κατάλληλα επιλεγμένων για κάθε είδος θαλασσινού, ενζυμικών και φωτοχημικών χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών, οι οποίοι τοποθετήθηκαν στην συσκευασία των δειγμάτων. Στη συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν στους κατάλληλους θαλάμους σταθερής και μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας.

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, σε κάθε θερμοκρασία και για κάθε είδος θαλασσινού, γινόταν μέτρηση της μεταβολής του χρώματος των TTIs με τη χρήση χρωματόμετρου, (εικόνες 4.6 και 4.7). Ύστερα από επεξεργασία των παραμέτρων του χρώματος εξήχθησαν οι συναρτήσεις απόκρισης των TTI.

Στις επόμενες εικόνες παρουσιάζονται δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου πριν και μετά την τοποθέτηση των TTIs.



Εικόνα 4.7 *Συσκευασία φιλέτου γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου πριν την τοποθέτηση των TTIs*



Εικόνα 4.8 *Συσκευασία φιλέτου γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου μετά την τοποθέτηση των ενζυμικών TTIs*

Εικόνα 4.9 *Συσκευασία φιλέτου γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου μετά την τοποθέτηση των φωτοχημικών TTIs*

4.4.1.2 Προσδιορισμός οξείδωσης των λιπών (TBA)

Αρχικά, παρασκευάζεται το διάλυμα TBA: Διαλύονται 15 g TCA, 0.375 g TBA και 1.76 mL HC1 12 N (1 mL και 760 μL) σε 82.9 mL H_2O. Παραλαμβάνονται 10 g δείγματος ομογενοποιούνται με 50 mL απιονισμένο νερό (λόγω της αυξημένης ποσότητας λιπαρών στα δείγματα φιλέτων γλαυκού και θραψάλου), λαμβάνεται 1 mL ομογενοποιημένου δείγματος και φέρεται σε δοκιμαστικό σωλήνα. Στη συνέχεια, προστίθενται 2 mL διαλύματος TBA και ακολουθεί ανάδευση. Ο σωλήνας τοποθετείται σε λουτρό νερού 100°C για 15 min και στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με νερό βρύσης. Ακολουθεί φυγοκέντρηση στις 2000 στροφές για 15 min και μετράται η απορρόφηση στα 532 nm (Pivarnik *et al., 2001*)

4.4.1.3 Προσδιορισμός Ολικών Πτητικών Αζωτούχων Ενώσεων (TVB-N)

Στη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία έγινε προσδιορισμός της ολικής ποσότητας των ολικών πτητικών αζωτούχων ενώσεων (Total Volatile Basic Nitrogen -TVBN) που περιλαμβάνει τον προσδιορισμό όλων των πτητικών αμινών που παράγονται κατά την αλλοίωση.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, λαμβάνονται 15 g τεμαχισμένου δείγματος ($m_{δείγματος}$) τα οποία ομογενοποιούνται με 30 mL TCA 6% μέχρι να γίνει πάστα. Το κάθε δείγμα μοιράζεται σε δυο φιαλίδια τα οποία υπόκεινται σε φυγοκέντρηση (4000 στροφές για 20 min). Το υπερκείμενο υγρό φιλτράρεται και ακολούθως σημειώνεται ο ακριβής όγκος του διηθήματος (V) . Το διήθημα εδώ χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του TVBN (V_{TVBN}). Σε φιάλη Kjeldahl (Εικόνα 4.10) φέρονται η αντίστοιχη ποσότητα διηθήματος (VT_{VBN}), γυάλινα σφαιρίδια βρασμού και 10 mL υδατικού διαλύματος NaOH 10%. Επίσης σε μια κωνική φιάλη, όπου θα συλλεχθεί το άζωτο, φέρονται 50 mL υδατικού διαλύματος βορικού οξέος 2% και δείκτης methyl red.

Ακολουθεί τιτλοδότηση με υδατικό διάλυμα H_2S0_4 0,1 N και εφαρμόζεται η σχέση:

$$\mathrm{TVBN}_{mg\ /\ 100g\ \alpha\rho\chi.\pi\rho o\ddot{\iota}\acute{o}\nu\tau o\varsigma} = \frac{1.4\cdot(\mathrm{V}_{\mathrm{H_2SO_4},\delta\varepsilon\acute{\iota}\gamma\mu\alpha\tau o\varsigma} - \mathrm{V}_{\mathrm{H_2SO_4},\tau\upsilon\varphi\lambda\acute{o}})\cdot 100\cdot V}{m_{\delta\varepsilon\acute{\iota}\gamma\mu\alpha\tau o\varsigma}} \qquad (4.3)$$

,όπου $\mathrm{V}_{\mathrm{H_2SO_4},\delta\varepsilon\acute{\iota}\gamma\mu\alpha\tau o\varsigma}$ ο όγκος (mL) του διαλύματος H_2SO_4 που καταναλώθηκε κατά την τιτλοδότηση του δείγματος και $\mathrm{V}_{\mathrm{H_2SO_4},\tau\upsilon\varphi\lambda\acute{o}}$ ο όγκος (mL) του διαλύματος H_2SO_4 που καταναλώθηκε κατά την τιτλοδότηση τυφλού δείγματος.

Εικόνα 4.10 *Συσκευή Kjeldahl*

4.4.1.4 Οργανοληπτικός έλεγχος

Για τη μελέτη της ποιοτικής υποβάθμισης των φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου πραγματοποιήθηκε οργανοληπτικός ελέγχος και βαθμολογήθηκαν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων για τον καθορισμό της αποδοχής τους.

Τα δείγματα, τυλίγονταν σε αλουμινόχαρτο, ώστε να αποφευχθεί η διαφυγή των πτητικών συστατικών του τροφίμου, και υπόκεινται σε θερμική κατεργασία για 20 min στους 180^0C σε οικειακό φούρνο (εικόνα 4.11).

Κατά τον οργανοληπτικό έλεγχο, ομάδα εκπαιδευμένων δοκιμαστών (6-8 άτομα) εξέτασε και βαθμολόγησε τα δείγματα θραψάλου και φιλέτων γλαυκοκαρχαρία ως προς διάφορα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους. Για τη βαθμολόγηση χρησιμοποιήθηκε κλίμακα από το 1 έως το 9 (9: φρέσκο, 1: εμφανείς αλλοιώσεις) και ως όριο αποδοχής ορίστηκε ο βαθμός 5. Το έντυπο που συμπλήρωσης των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων βρίσκεται στο παράρτημα Ι.

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν ήταν:

- το χρώμα των νωπών δειγμάτων
- το άρωμα των νωπών δειγμάτων
- το χρώμα
- το άρωμα
- η υφή
- η γεύση
- η μετάγευση
- η συνολική εντύπωση των ψημένων δειγμάτων

Εικόνα 4.11 *Φούρνος Delonghi εργαστηρίου*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Μελέτη απόκρισης των TTI

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η απόκριση των φωτοχημικών χρονο – θερμοκρασιακών δεικτών OnVu B1 και των ενζυμικών χρονο – θερμοκρασιακών δεικτών M με τη χρήση εκθετικής και σιγμοειδούς συνάρτησης αντίστοιχα και προσδιορίζονται τα κινητικά τους χαρακτηριστικά. Υπολογίζεται η διάρκεια ζωής των δεικτών για κάθε θερμοκρασία και κάθε χρόνο έκθεσής τους στην υπεριώδη ακτινοβολία (B1) και για κάθε συγκέντρωση και αναλογία ενζύμου-υποστρώματος (M) και γίνεται έλεγχος της αξιοπιστίας της απόκρισής τους. Στη συνέχεια κατασκευάζονται συνολικά μαθηματικά μοντέλα για τους δείκτες. Τέλος, γίνεται επεξεργασία των δεδομένων οργανοληπτικού ελέγχου των TTI κατά την οποία αξιολογείται η ικανότητα αντίληψης του αποχρωματισμού του από τον παρατηρητή.

5.1 Επεξεργασία της απόκρισης των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών

Η διαδικασία επεξεργασίας των πειραματικών αποτελεσμάτων αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια:

5.1.1 Συνάρτηση απόκρισης φωτοχημικών TTI

Στα φωτοχημικά TTI, η αλλαγή χρώματος εκφράζεται ως :

$$\Delta E = \sqrt{\left(L - L_{\max}\right)^2 + \left(a - a_{\min}\right)^2 + \left(b - b_{\max}\right)^2} \tag{5.1}$$

όπου $\mathbf{L_{max}}$, $\boldsymbol{\alpha_{min}}$ και $\mathbf{b_{max}}$ είναι οι τιμές των παραμέτρων του χρώματος για το μη-ενεργοποιημένο TTI.

Στην περίπτωση των φωτοχημικών TTI η μεταβολή του χρώματος (ΔΕ) συναρτήσει του χρόνου απεικονίζεται με μια εκθετική καμπύλη. Το κινητικό αυτό μοντέλο αποδείχτηκε ότι περιγράφει καλύτερα την κινητική των φωτοχημικών TTI. Στην περίπτωση αυτή *η συνάρτηση απόκρισης* είναι:

$$\boxed{\Delta E = \Delta E_o \cdot \exp^{-k \cdot t}} \tag{5.2}$$

όπου

$\mathbf{\Delta E_o}$ είναι το αρχικό χρώμα των φωτοχημικών TTI.

5.1.2 Συνάρτηση απόκρισης $F(X_C)$ ενζυμικών TTI

Στα ενζυμικά TTI, η αλλαγή χρώματος εκφράζεται ως:

$$X = norm(a+b) = \frac{(a+b)-(a+b)_{\min}}{(a+b)_{\max}-(a+b)_{\min}} \tag{5.3}$$

όπου a, b είναι οι συντεταγμένες του χρώματος που ελήφθησαν με το χρωματόμετρο X-rite.

Η εξίσωση (5.3) δείχνει την απόκριση του δείκτη, X, η οποία όταν σχεδιαστεί σαν συνάρτηση του χρόνου έχει σιγμοειδή μορφή. Το κινητικό αυτό μοντέλο είναι δύο παραμέτρων και αποδείχτηκε ότι περιγράφει καλύτερα την κινητική των ενζυμικών TTI. Στην περίπτωση αυτή η συνάρτηση απόκρισης είναι:

$$\boxed{X = F(X_C) = \frac{1}{1+\exp\left(\frac{k_1 - t}{k_2}\right)}} \tag{5.4}$$

Όπου **k_1** και **k_2** είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας.

5.1.3 Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών k_A και E_A των TTI

- **<u>Κινητικά χαρακτηριστικά των ενζυμικών TTI</u>**

Για τον προσδιορισμό των κινητικών χαρακτηριστικών των ενζυμικών TTI πραγματοποιήθηκε κατάλληλη επεξεργασία της σιγμοειδούς καμπύλης $F(X_C)$ στο υπολογιστικό πρόγραμμα Sigmaplot, οπότε προέκυψαν οι σταθερές k_1, k_2 για κάθε θερμοκρασία. Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασιακής εξάρτησης της απόκρισης των ενζυμικών TTI ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

Με εφαρμογή Arrhenius η εξίσωση 5.5 γίνεται της μορφής:

$$\boxed{X = F(X_C) = \frac{1}{1+\exp\left(\frac{k_{1ref}\exp\left[\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{ref}}\right)\right]-t}{k_{2ref}\exp\left[\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{ref}}\right)\right]}\right)}} \tag{5.5}$$

Τέλος με τη βοήθεια του προγράμματος Systat 10.2 και με τη χρήση της εξίσωσης (5.5) προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης (E_A) και οι δύο σταθερές του ρυθμού απόκρισης , k_{1ref} και k_{2ref}.

- **<u>Κινητικά χαρακτηριστικά των φωτοχημικών TTI</u>**

Για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων των φωτοχημικών TTI γίνεται προσαρμογή της εκθετικής καμπύλης της συνάρτησης απόκρισης F(Xc) στο υπολογιστικό πρόγραμμα Excel, οπότε προκύπτει η σταθερά k για κάθε θερμοκρασία. Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασιακής εξάρτησης της απόκρισης των φωτοχημικών TTI υπολογίζονται οι κινητικές παράμετροι E_A και k_A της εξίσωσης Arrhenius.

5.1.4 Έλεγχος της αξιοπιστίας των κινητικών μοντέλων

Ο έλεγχος της αξιοπιστίας του κινητικού μοντέλου πραγματοποιείται μέσω της επεξεργασίας των μετρήσεων του πειράματος που πραγματοποιείται σε μεταβαλλόμενες θερμοκρασιακές συνθήκες (variable temperature conditions).

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων σε μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες επιλέχθηκε το παρακάτω θερμοκρασιακό προφίλ:

- Διατήρηση των δεικτών σε θερμοκρασία -5°C για 12 ώρες.
- Διατήρηση των δεικτών σε θερμοκρασία -8°C για 12 ώρες.
- Διατήρηση των δεικτών σε θερμοκρασία -10°C για 12 ώρες.

Αρχικά, με βάση το παραπάνω χρονο-θερμοκρασιακό προφίλ και τη σχέση (1.18) υπολογίζεται η T_{eff}, δηλαδή η θερμοκρασία που θα είχε την ίδια επίδραση στο TTI με τις προαναφερόμενες θερμοκρασίες του χρονο-θερμοκρασιακού κύκλου. Στη συνέχεια, μέσω της τιμής της T_{eff} και με χρήση της σχέσης Arrhenius υπολογίζονται οι προβλεπόμενες (θεωρητικές) σταθερές του ρυθμού απόκρισης. Με σύγκριση των προβλεπόμενων και των πειραματικών σταθερών απόκρισης των TTI γίνεται έλεγχος των κινητικών μοντέλων των διάφορων TTI.

5.2 Κινητική Μελέτη απόκρισης των φωτοχημικών TTI

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι φωτοχημικοί δείκτες ενεργοποιούνται ύστερα από έκθεση τους για ορισμένο χρόνο στην υπεριώδη ακτινοβολία. Οι φωτοχημικοί χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες που μελετήθηκαν είναι ο **OnVu B1** για τους παρακάτω χρόνους έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία:

- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 0.05 sec.
- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 0.1 sec.
- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 0.2 sec.
- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 0.3 sec.
- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 0.4 sec.

Τα πειράματα που περιγράφονται πραγματοποιήθηκαν σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες και σε μεταβαλλόμενες θερμοκρασιακές συνθήκες. Συγκεκριμένα, με βάση τη μεταβολή του χρώματος των TTI κατά τα ισοθερμοκρασιακά πειράματα, κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για κάθε θερμοκρασία, καθώς επίσης και το συνολικό διάγραμμα της απόκρισης των TTI (F(Xc)) με το χρόνο. Το μοντέλο της εκθετικής συνάρτησης αποδείχτηκε ότι περιγράφει καλύτερα την κινητική των φωτοχημικών TTI.

Στη συνέχεια έγινε προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων των TTI, (Ea, k_A) με χρήση της εξίσωσης Arrhenius για κάθε TTI,.

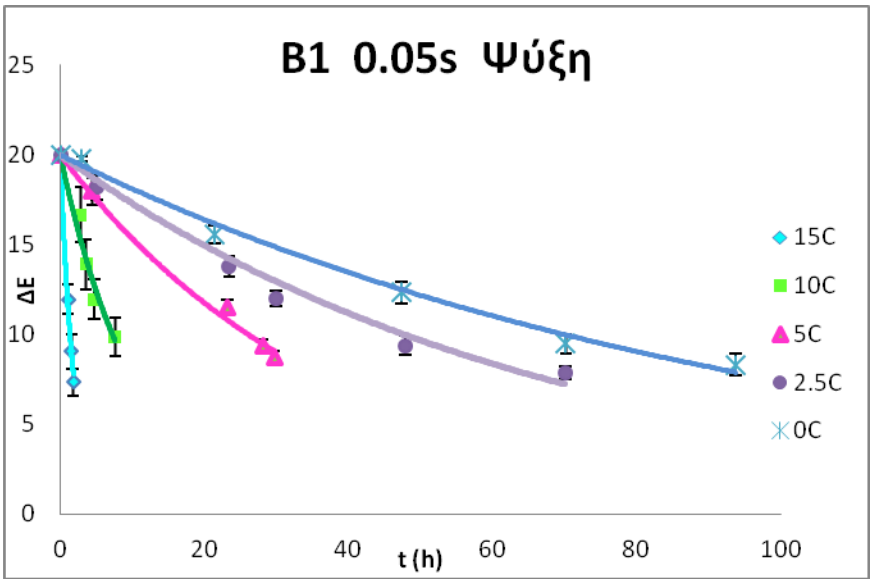
Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής της απόκρισης F(Xc) συναρτήσει του χρόνου, για κάθε θερμοκρασία και για κάθε χρόνο έκθεσης των φωτοχημικών TTI στην υπεριώδη ακτινοβολία και παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι Ea και k_A που υπολογίστηκαν με βάση την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των ισοθερμοκρασιακών και πειραμάτων.

Όσον αφορά τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε μησοθερμοκρασιακό προφίλ, για κάθε τύπο TTI, έγινε καταγραφή των κινητικών παράμετρων Ea και k που υπολογίστηκαν με βάση την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων και πραγματοποιήθηκε σύγκριση αυτών, ενώ στη συνέχεια παρουσιάστηκαν οι προβλεπόμενες πειραματικές σταθερές, οι οποίες προέκυψαν ύστερα από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων.

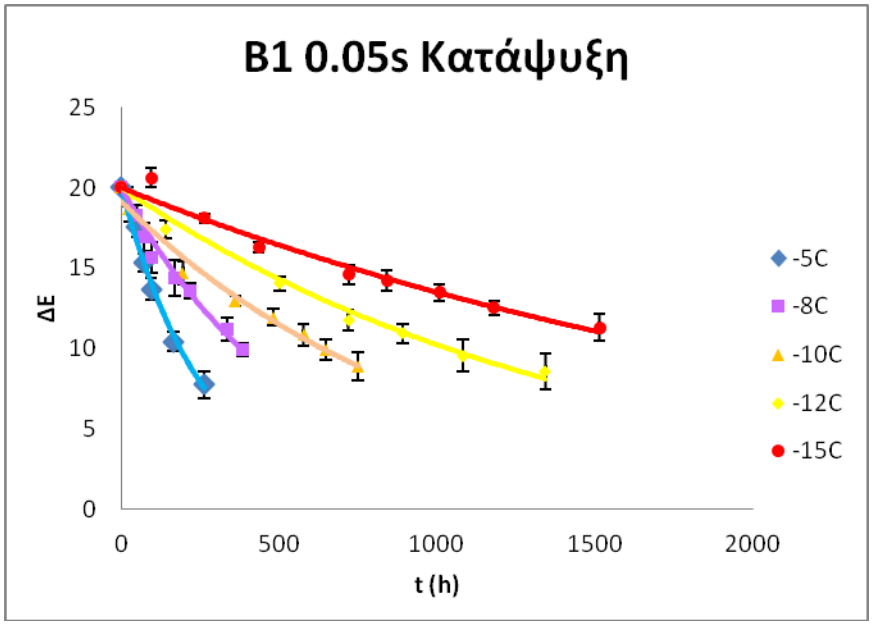
Επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων

5.2.1 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών TTI τύπου B1 0.05s UV

Παρακάτω παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για το φωτοχημικό δείκτη B1 0.05s UV.



Σχήμα 5.1 *Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1 0.05s UV και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10, 15^oC*



Σχήμα 5.2 *Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1 0.05s UV και για θερμοκρασίες -5, -8,-10, -12, -15^oC*

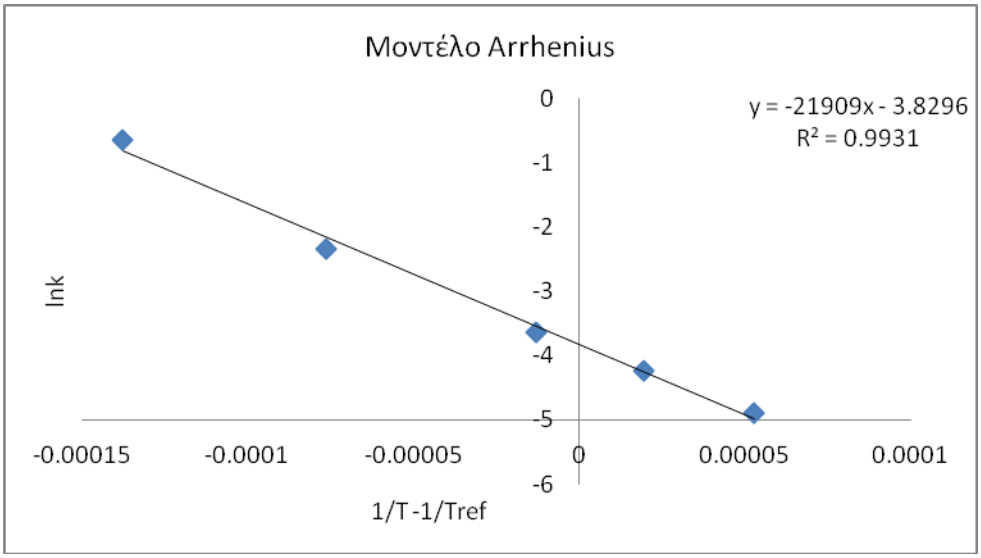
Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη OnVu B1 – 0.05s UV

Με εύρεση της μαθηματικής εκθετικής καμπύλης για κάθε θερμοκρασία χωριστά και με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Excel προέκυψε η σταθερά k για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι σταθερές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία.

Πίνακας 5.1 *Σταθερά k της συνάρτησης απόκρισης F(Xc) του δείκτη OnVu B1- 0.05s UV για κάθε θερμοκρασία*

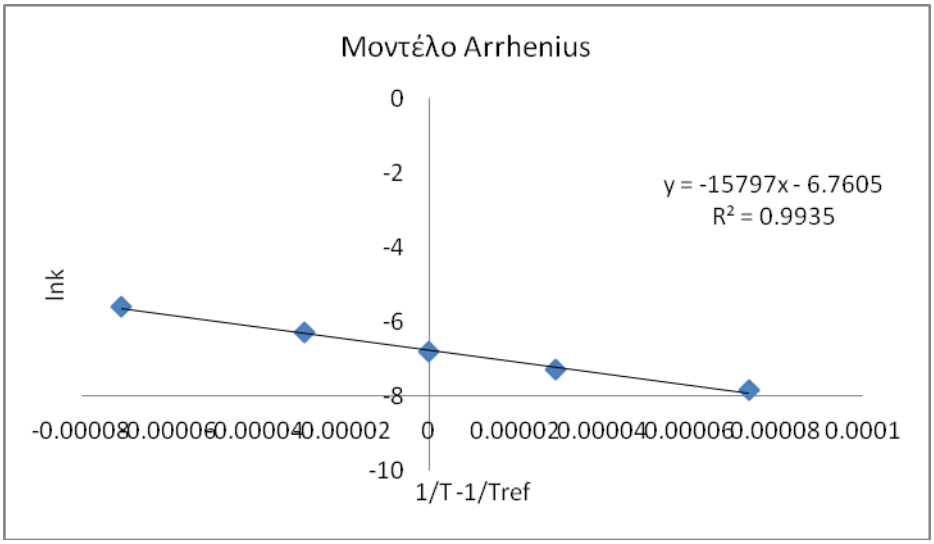
T(°C)	k(h^{-1})	R^2
15	0.5183	0.987
10	0.0957	0.958
5	0.0265	0.990
2.5	0.01451	0.973
0	0.00750	0.990
-5	0.00373	0.991
-8	0.00183	0.981
-10	0.00110	0.979
-12	0.000671	0.990
-15	0.000394	0.979

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.05s UV και για T_{ref} = 4°C.



Σχήμα 5.3 *Γραμμική προσαρμογή του lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.05s UV (T_{ref} = 4°C)*

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.05s UV και για T_{ref} = -10°C.



Σχήμα 5.4 *Γραμμική προσαρμογή του lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.05s UV (T_{ref} =-10°C)*

Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 0.05s UV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.2 *Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 0.05s UV (T_{ref} =4°C)*

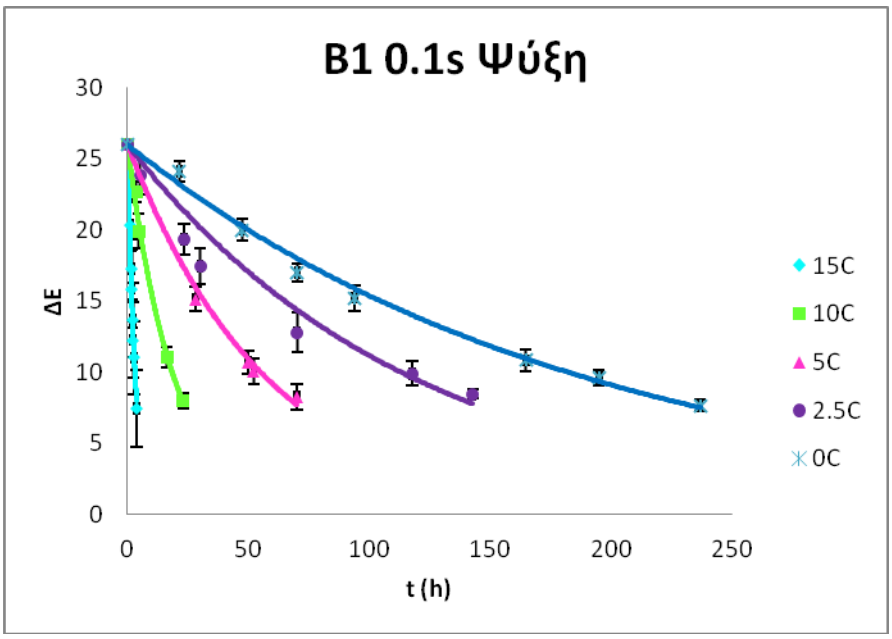
E_A(kJ/mol)	kref(h^{-1})	R^2
182.15	**0.02172**	**0.9931**

Πίνακας 5.3 *Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 0.05s UV (T_{ref} =-10°C)*

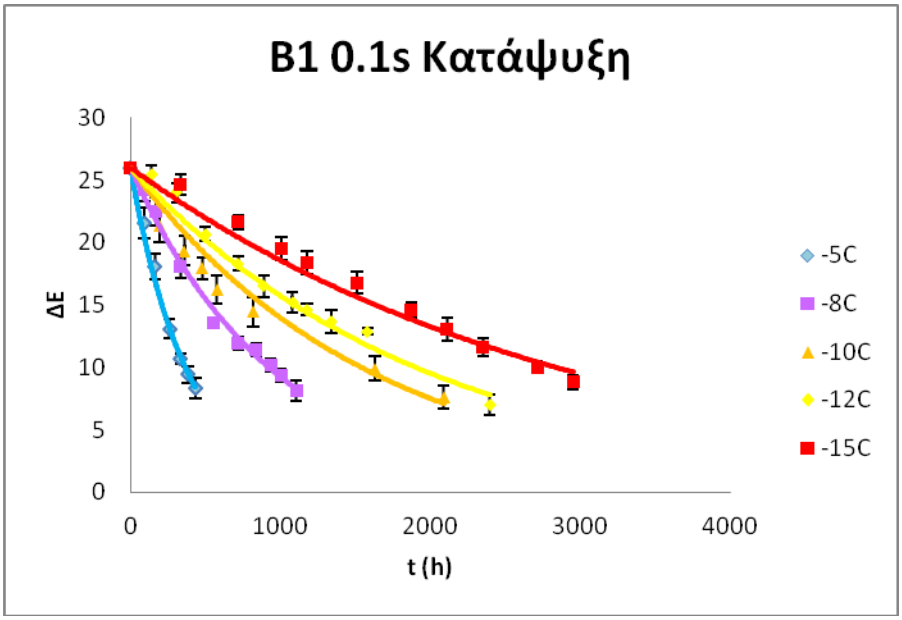
E_A(kJ/mol)	kref(h^{-1})	R^2
131.34	**0.00116**	**0.9935**

5.2.2 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών TTI τύπου B1– 0.1s UV

Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για τον φωτοχημικό δείκτη OnVu B1 – 0.1s UV.



Σχήμα 5.5 *Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1 0.1s UV και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10, 15^oC*



Σχήμα 5.6 *Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1 0.1s UV και για θερμοκρασίες -5, -8,-10, -12, -15^oC*

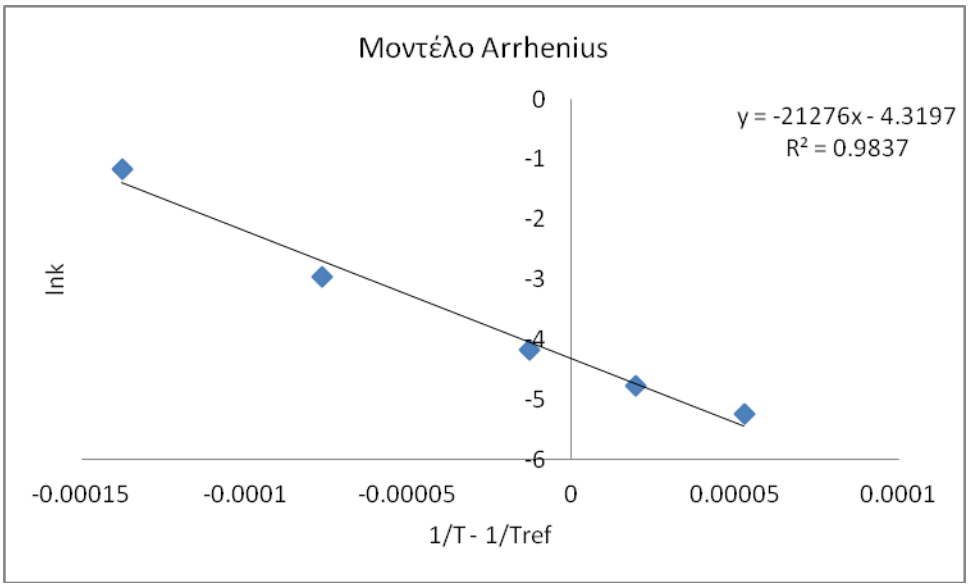
Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη OnVu B1 – 0.1s UV

Με εύρεση της μαθηματικής εκθετικής καμπύλης για κάθε θερμοκρασία χωριστά και με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Excel προέκυψε η σταθερά k για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.4 παρουσιάζονται οι σταθερές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία.

Πίνακας 5.4 *Σταθερά k της συνάρτησης απόκρισης F(Xc) του δείκτη OnVu B1- 0.1s UV για κάθε θερμοκρασία.*

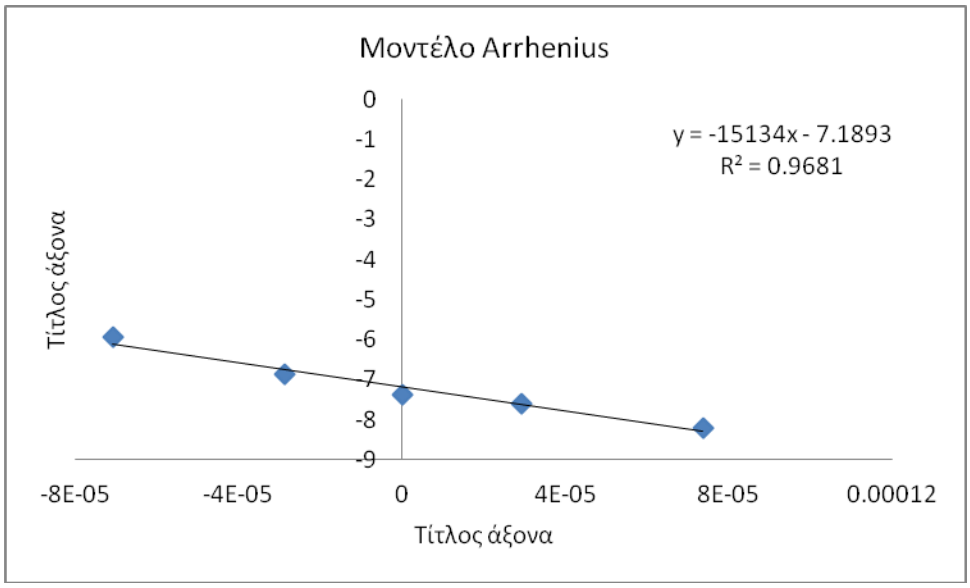
T(°C)	k(h^{-1})	R^2
15	0.31303	0.972
10	0.05193	0.997
5	0.01554	0.996
2.5	0.00845	0.952
0	0.00525	0.994
-5	0.00261	0.992
-8	0.00104	0.992
-10	0.000621	0.964
-12	0.000503	0.979
-15	0.000275	0.895

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.1s UV και για T_{ref} = 4°C.



Σχήμα 5.7 *Γραμμική προσαρμογή του lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.1s UV (T_{ref} = 4°C)*

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.1s UV και για T_{ref} = -10°C.



Σχήμα 5.8 *Γραμμική προσαρμογή του lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.1s UV (T_{ref} =-10°C)*

Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 0.1s UV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.5 *Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 0.1s UV (**T_{ref} =4°C**).*

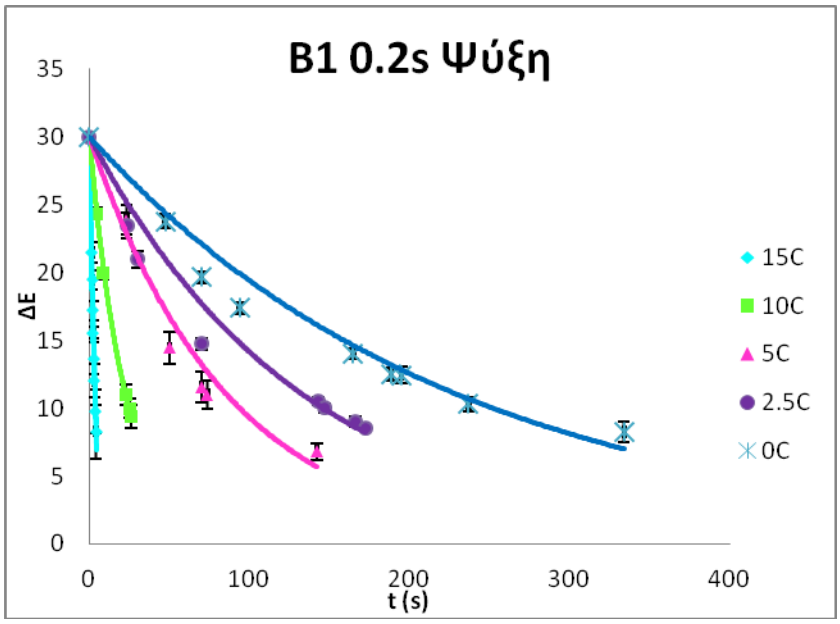
E_A(kJ/mol)	kref(h^{-1})	R^2
176.89	**0.01330**	**0.9837**

Πίνακας 5.6 *Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 0.1s UV (**T_{ref} =-10°C**).*

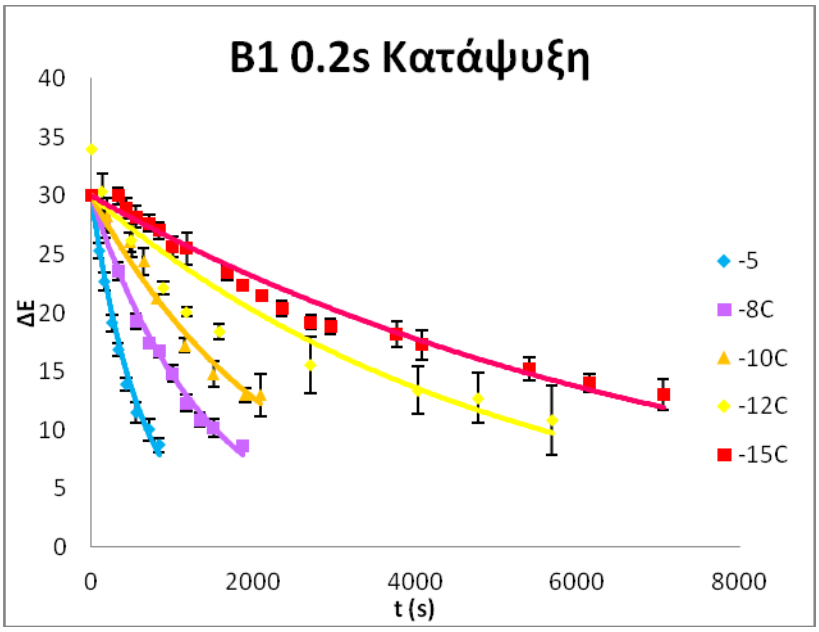
E_A(kJ/mol)	kref(h^{-1})	R^2
125.82	**0.00076**	**0.9681**

5.2.3 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών TTI τύπου B1– 0.2s UV

Στο σχήμα 5.9 παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για τον φωτοχημικό δείκτη OnVu B1 – 0.2s UV.



Σχήμα 5.9 *Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1 0.2s UV και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10, 15^oC*



Σχήμα 5.10 *Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1 0.2s UV και για θερμοκρασίες -5, -8,-10, -12, -15^oC*

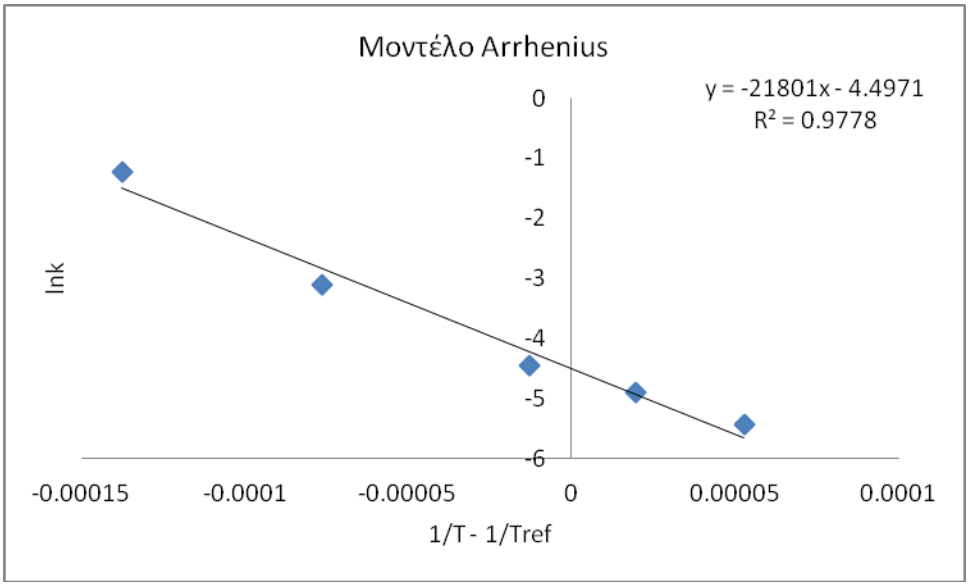
Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη OnVu B1 – 0.2s UV

Με εύρεση της μαθηματικής εκθετικής καμπύλης για κάθε θερμοκρασία χωριστά και με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Excel προέκυψε η σταθερά k για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.7 παρουσιάζονται οι σταθερές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία.

Πίνακας 5.7 *Σταθερά k της συνάρτησης απόκρισης F(Xc) του δείκτη OnVu B1- 0.2s UV για κάθε θερμοκρασία*

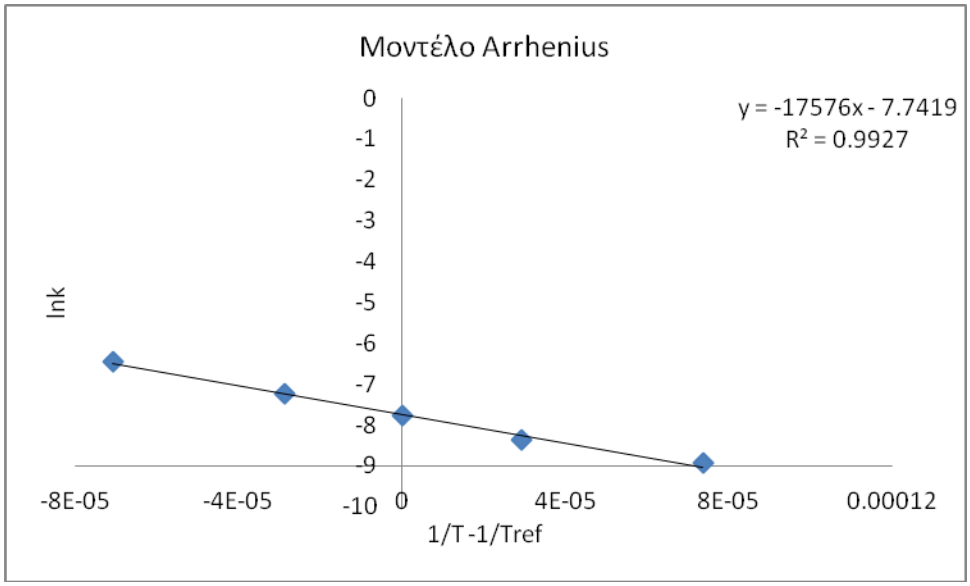
T(°C)	k(h^{-1})	R^2
15	0.29293	0.971
10	0.04443	0.998
5	0.01171	0.935
2.5	0.00753	0.963
0	0.00436	0.950
-5	0.001588	0.981
-8	0.000713	0.988
-10	0.000428	0.976
-12	0.00023	0.906
-15	0.000131	0.966

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.2s UV και για T_{ref} = 4°C.



Σχήμα 5.11 *Γραμμική προσαρμογή του lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.2s UV (T_{ref} = 4°C)*

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.2s UV και για T_{ref} = -10°C.



Σχήμα 5.12 *Γραμμική προσαρμογή του lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.2s UV (T_{ref} =-10°C)*

Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 0.2s UV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.8 *Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 0.2s UV (T_{ref} =4°C)*

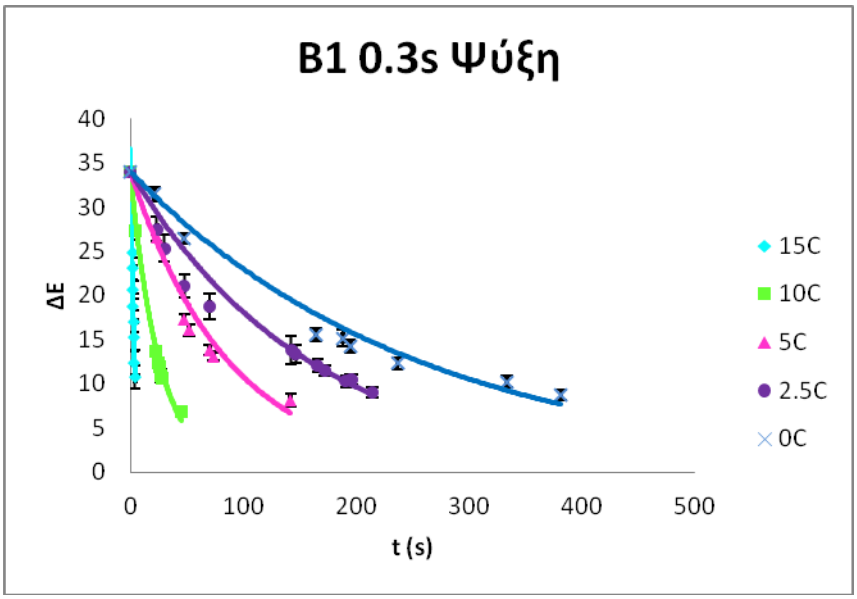
E_A(kJ/mol)	kref(h^{-1})	R^2
181.25	**0.011141**	**0.9778**

Πίνακας 5.9 *Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 0.2s UV (T_{ref} =-10°C)*

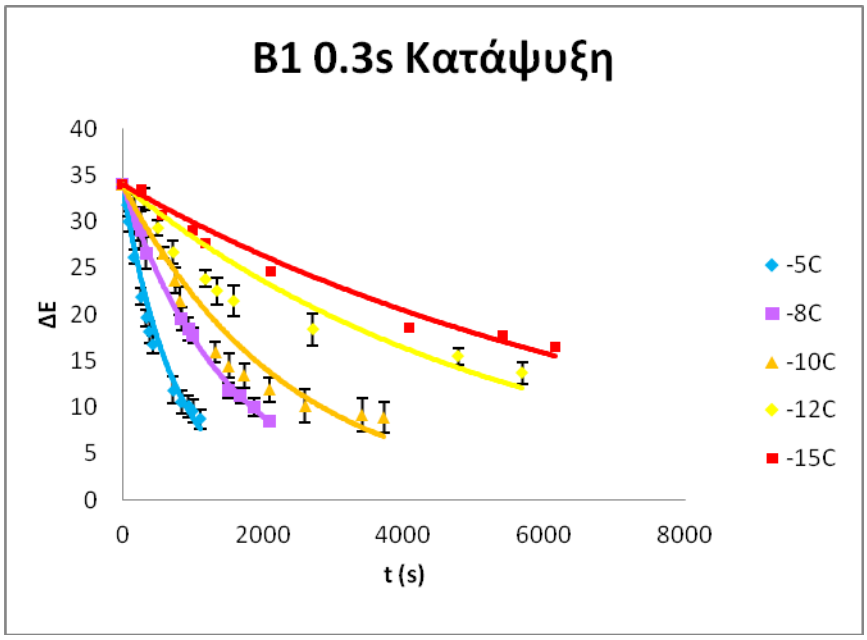
E_A(kJ/mol)	kref(h^{-1})	R^2
146.13	**0.000434**	**0.9927**

5.2.4 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών TTI τύπου B1– 0.3s UV

Στο σχήμα 5.13 παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για τον φωτοχημικό δείκτη OnVu B1 – 0.3s UV.



Σχήμα 5.13 *Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1 0.3s UV και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10, 15^oC*



Σχήμα 5.14 *Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1 0.3s UV και για θερμοκρασίες -5, -8,-10, -12, -15^oC*

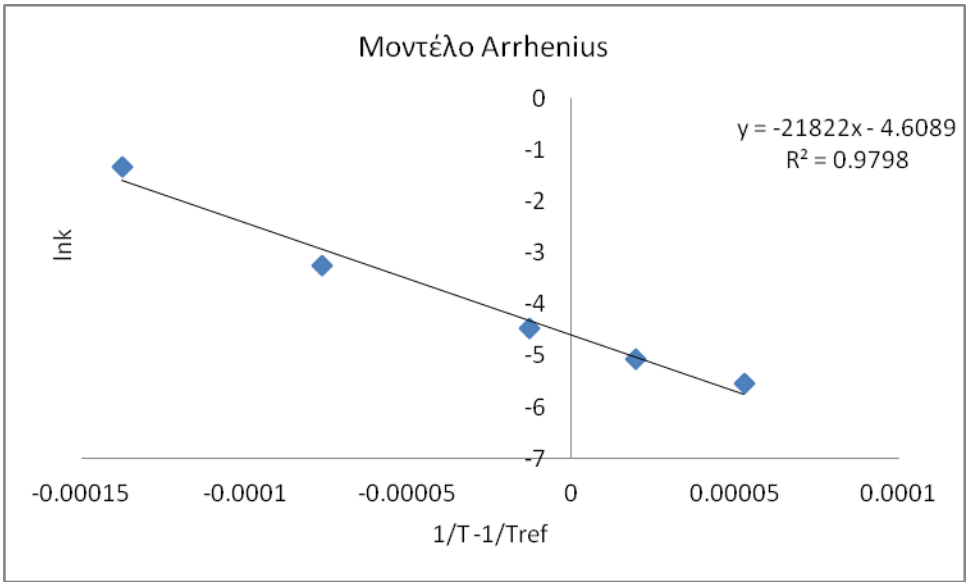
Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη OnVu B1 – 0.3s UV

Με εύρεση της μαθηματικής εκθετικής καμπύλης για κάθε θερμοκρασία χωριστά και με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Excel προέκυψε η σταθερά k για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.10 παρουσιάζονται οι σταθερές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία.

Πίνακας 5.10 *Σταθερά k της συνάρτησης απόκρισης F(Xc) του δείκτη OnVu B1- 0.3s UV για κάθε θερμοκρασία*

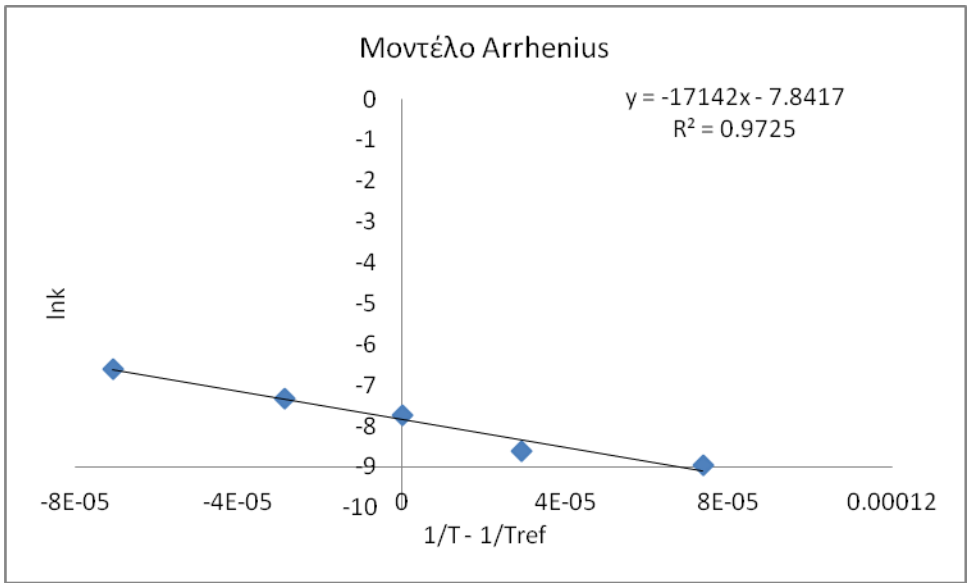
T(°C)	k(h^{-1})	R^2
15	0.26138	0.975
10	0.03894	0.977
5	0.01147	0.921
2.5	0.00630	0.966
0	0.00390	0.960
-5	0.00134	0.971
-8	0.000665	0.998
-10	0.000431	0.880
-12	0.000182	0.844
-15	0.000127	0.966

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.3s UV και για T_{ref} = 4°C.



Σχήμα 5.15 *Γραμμική προσαρμογή του lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.3s UV (T_{ref} = 4°C)*

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.3s UV και για T_{ref} = -10°C.



Σχήμα 5.16 *Γραμμική προσαρμογή του lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.3s UV (T_{ref} =-10°C)*

Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 0.3s UV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.11 *Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 0.3s UV (T_{ref} =4°C)*

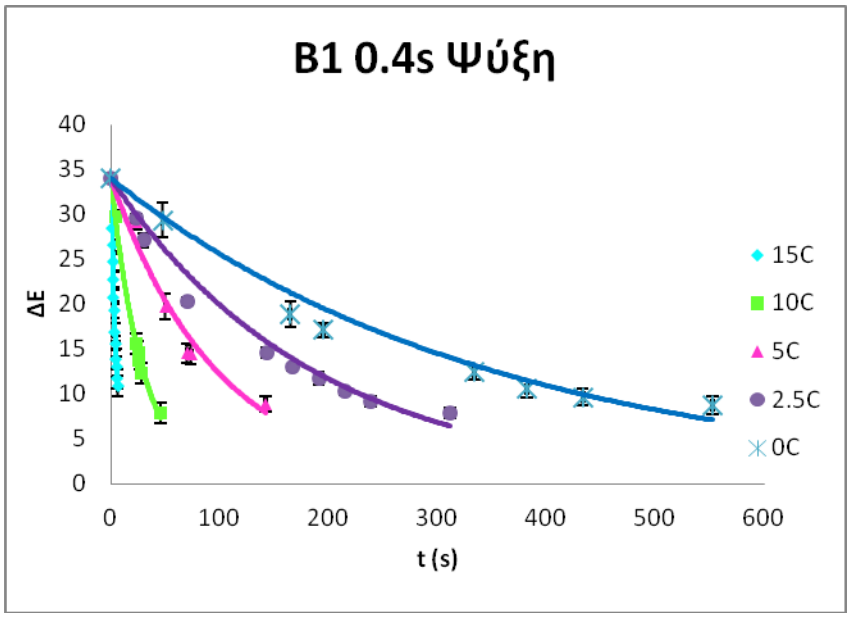
E_A(kJ/mol)	kref(h^{-1})	R^2
181.42	**0.009963**	**0.9798**

Πίνακας 5.12 *Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 0.3s UV (T_{ref} =-10°C)*

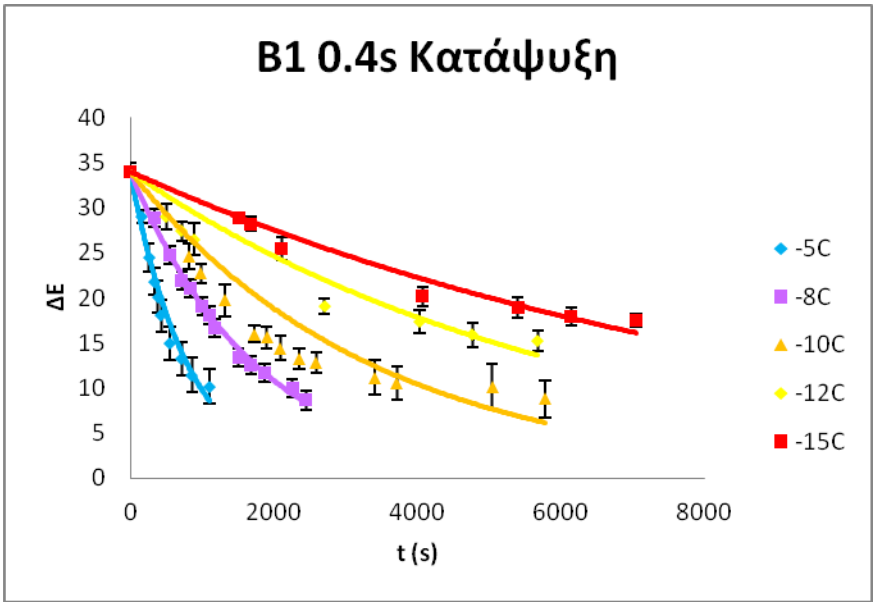
E_A(kJ/mol)	kref(h^{-1})	R^2
142.52	**0.000393**	**0.9725**

5.2.5.1 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών TTI τύπου B1– 0.4s UV

Στο σχήμα 5.17 παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για τον φωτοχημικό δείκτη OnVu B1 – 0.4s UV.



Σχήμα 5.17 *Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1 0.4s UV και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10, 15^oC*



Σχήμα 5.18 *Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1 0.4s UV και για θερμοκρασίες -5, -8,-10, -12, -15^oC*

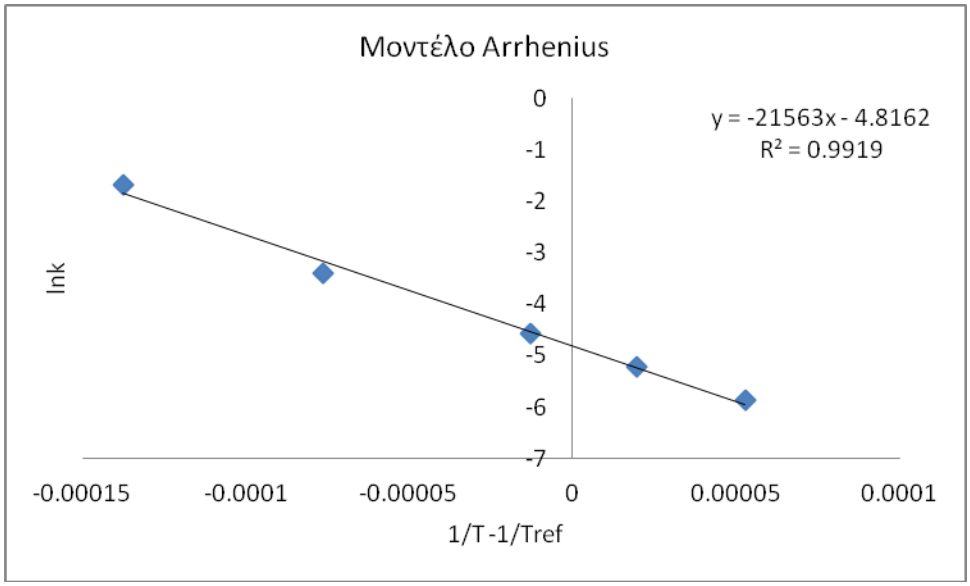
Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη OnVu B1 – 0.4s UV

Με εύρεση της μαθηματικής εκθετικής καμπύλης για κάθε θερμοκρασία χωριστά και με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Excel προέκυψε η σταθερά k για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.13 παρουσιάζονται οι σταθερές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία.

Πίνακας 5.13 *Σταθερά k της συνάρτησης απόκρισης F(Xc) του δείκτη OnVu B1- 0.4s UV για κάθε θερμοκρασία*

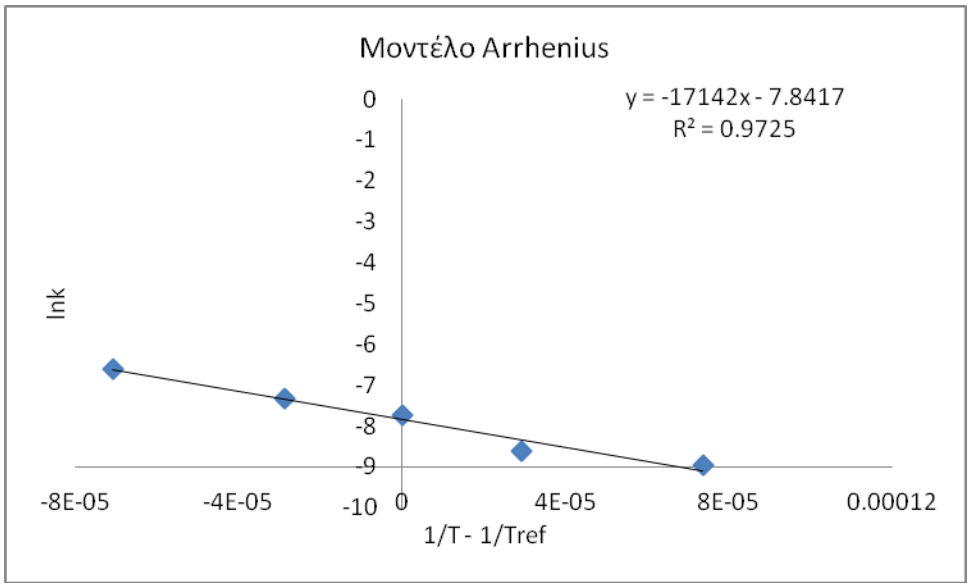
T(°C)	k(h^{-1})	R^2
15	0.18627	0.989
10	0.03362	0.992
5	0.01026	0.959
2.5	0.00536	0.966
0	0.00284	0.952
-5	0.00124	0.956
-8	0.000571	0.993
-10	0.000295	0.711
-12	0.000161	0.910
-15	0.000106	0.955

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.4s UV και για T_{ref} = 4°C.



Σχήμα 5.19 *Γραμμική προσαρμογή του lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.4s UV (T_{ref} = 4°C)*

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.4s UV και για T_{ref} = -10°C.



Σχήμα 5.20 *Γραμμική προσαρμογή του lnk ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη OnVu B1- 0.4s UV (T_{ref} =-10°C)*

Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 0.4s UV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.14 *Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 0.4s UV (T_{ref} =4°C)*

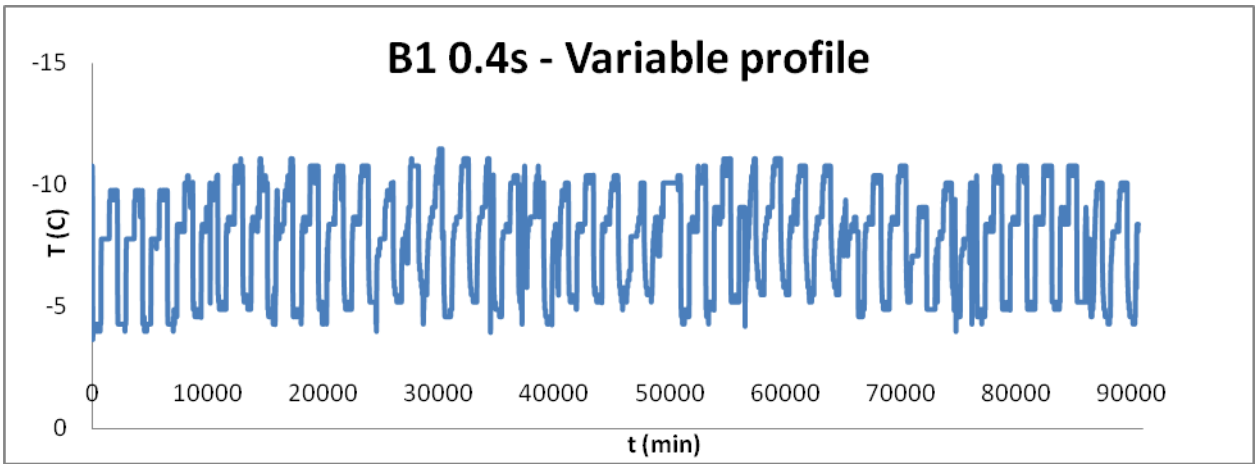
E_A(kJ/mol)	kref(h^{-1})	R^2
179.27	**0.008097**	**0.9919**

Πίνακας 5.15 *Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 0.4s UV (T_{ref} =-10°C)*

E_A(kJ/mol)	kref(h^{-1})	R^2
146.93	**0.000328**	**0.9725**

5.2.5.2 Επεξεργασία μετρήσεων εναλλασσόμενου θερμοκρασιακού προφίλ για το δείκτη B1– 0.4s UV

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μέση θερμοκρασιακή κατανομή (VAR) που κατέγραψε το καταγραφικό θερμοκρασίας (data logger) κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος εναλλασσόμενου χρονο-θερμοκρασιακού προφίλ για το δείκτη B1– 0.4s UV.



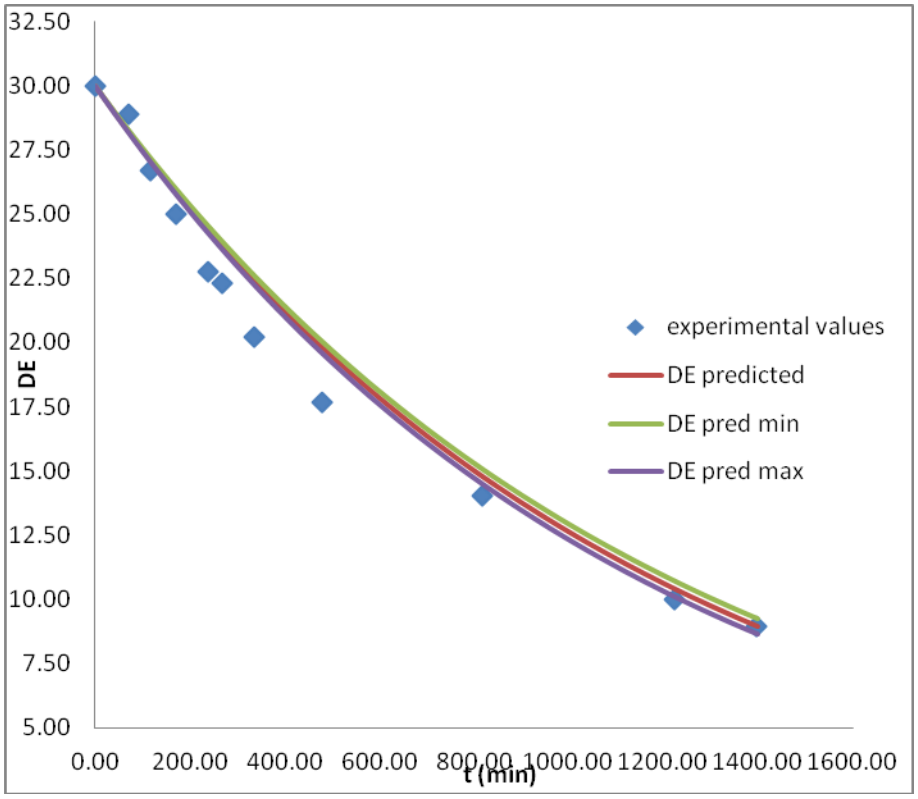
Σχήμα 5.21 *Χρονο-θερμοκρασιακό προφίλ (VAR) για το δείκτη B1– 0.4s*

Με βάση τα δεδομένα του παραπάνω χρονο-θερμοκρασιακού προφίλ υπολογίστηκε η T_{eff} και μέσω αυτής υπολογίστηκαν στη συνέχεια οι προβλεπόμενες σταθερές του ρυθμού απόκρισης (k_{pred}). Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 5.16 *Προβλεπόμενες και πειραματικές σταθερές του ρυθμού απόκρισης και μέγιστες και ελάχιστες τιμές του k_{pred} για το δείκτη Logistics 0.8s για διάστημα εμπιστοσύνης 95%*

T_{eff} (^oC)	k_{pred} (h^{-1})	k_{exp} (h^{-1})	k_{pred} min (h^{-1})	k_{pred} max (h^{-1})
-7.26	0.0008653	0.0009141	0.0008418	0.0008895

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η απόκριση του δείκτη *B1– 0.4s* για το εναλλασσόμενο χρονο-θερμοκρασιακό προφίλ VAR.



Σχήμα 5.22 *Απόκριση του δείκτη B1– 0.4s για το εναλλασσόμενο χρονο-θερμοκρασιακό προφίλ VAR για διάστημα εμπιστοσύνης 95%*

5.3 Κινητική Μελέτη απόκρισης των ενζυμικών TTI

Οι ενζυμικοί χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες που μελετήθηκαν είναι:

- M-5U
- M-10U
- M-15U
- M-20U

Αρχικά, για καθένα από τα παραπάνω TTI πραγματοποιήθηκαν ισοθερμοκρασιακά πειράματα τόσο σε θερμοκρασίες ψύξης όσο και κατάψυξης. Από τις πειραματικές μετρήσεις του χρώματος κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα της απόκρισης του δείκτη X [ή norm(a+b)] συναρτήσει του χρόνου και κατασκευάσθηκε η συνάρτηση απόκρισης F(Xc) σε κάθε μελετώμενη θερμοκρασία.

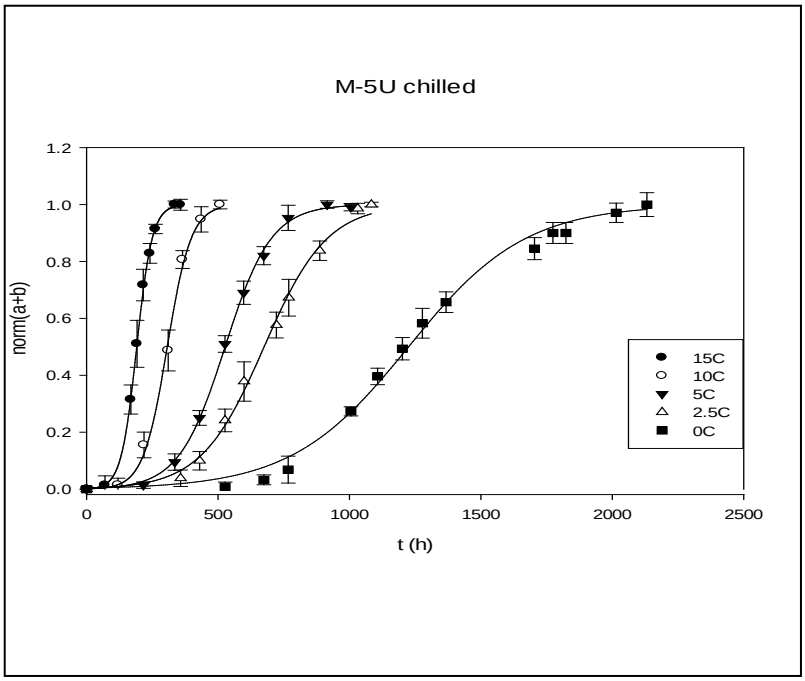
Στη συνέχεια, έγινε ο προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών Εα, k_{1ref}, k_{2ref} των TTI τόσο στις θερμοκρασίες ψύξης (T_{ref} = 4°C), όσο και στις θερμοκρασίες κατάψυξης (T_{ref} = -10°C).

Επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων.

5.3.1 Κινητική μελέτη των ενζυμικών TTI τύπου M-5U

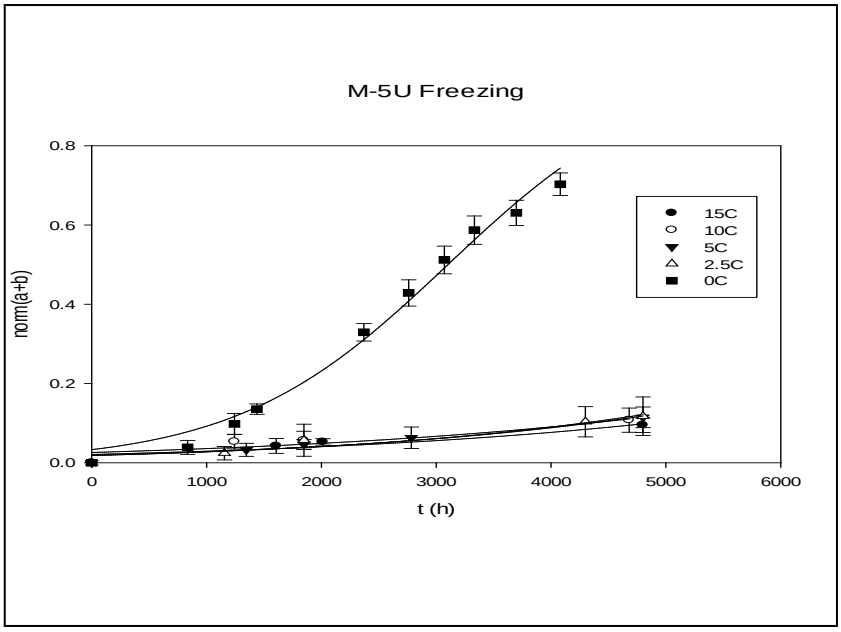
Παρουσιάζονται τα συνολικά διαγράμματα της μεταβολής της απόκρισης Xc συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασίες ψύξης και για τις συνθήκες κατάψυξης.

Για την ψύξη



Σχήμα 5.23 *Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_C με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-5U και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10 και 15°C.*

Για την κατάψυξη



Σχήμα 5.24 *Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_C με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-5U και για θερμοκρασίες -5, -8,-10, -12 και -15°C.*

<u>Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη M-5U</u>

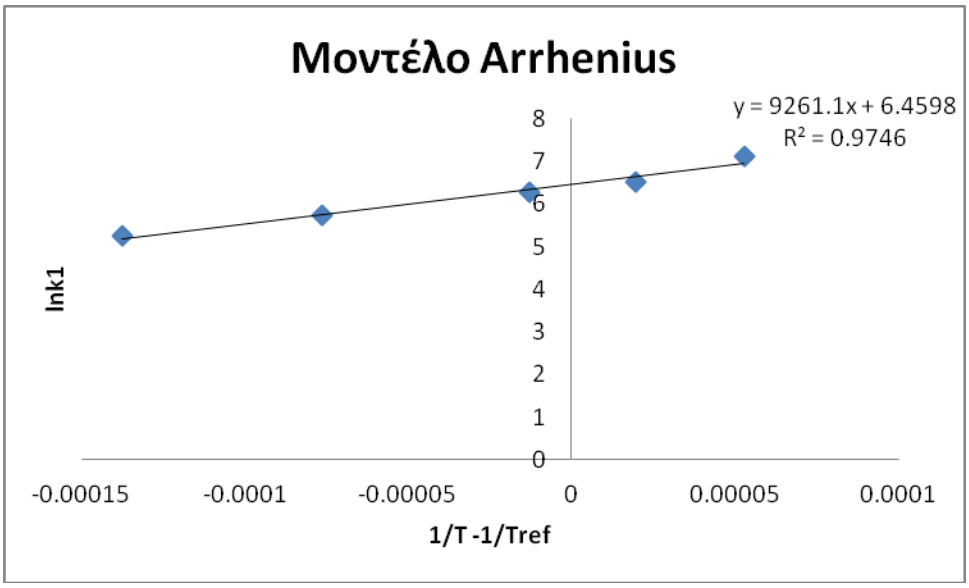
Με τη χρήση του προγράμματος Sigmaplot υπολογίσθηκαν οι σταθερές των ρυθμών απόκρισης k_1και k_2 καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.17 παρουσιάζονται οι τιμές αυτές.

Πίνακας 5.17 *Σταθερές των ρυθμών απόκρισης k1, k2 της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ του ενζυμικού δείκτη M-5U.*

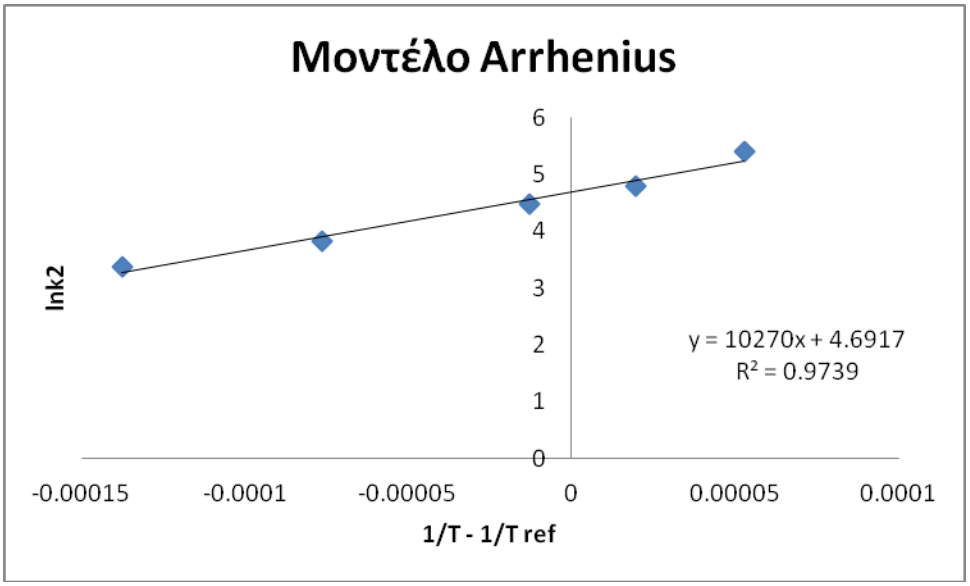
T (^{o}C)	$k_1(h^{-1})$	$k_2(h^{-1})$	R^2
15	190.4296	29.4494	0.9994
10	233.3315	31.2678	0.9937
5	526.5934	87.8771	0.9992
2.5	637.6407	85.9907	0.991
0	1224.349	222.3798	0.994
-5	3101.5774	918.808	0.9885

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των lnk1 ως προς 1/T-1/Tref και των lnk2 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-5U για την ψύξη και για την κατάψυξη.

Για την ψύξη



Σχήμα 5.25 *Γραμμική προσαρμογή του lnk1 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-5U (T_{ref} =4°C).*



Σχήμα 5.26 *Γραμμική προσαρμογή του lnk2 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-5U (T_{ref} =4°C).*

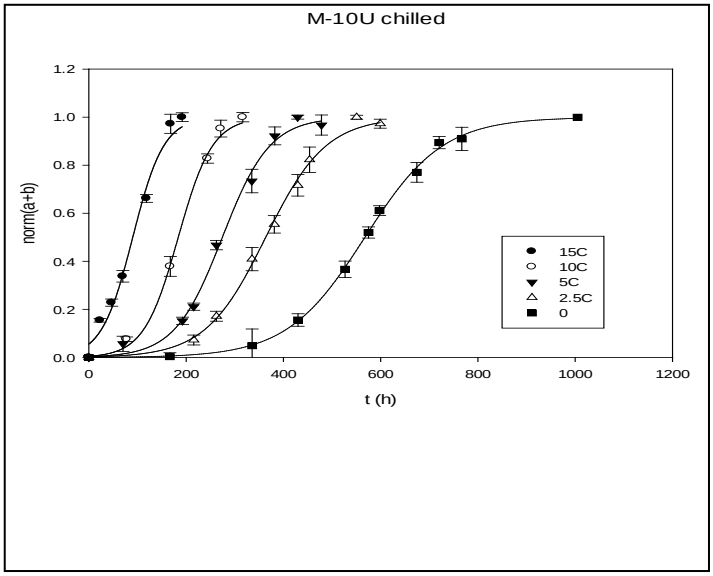
Για την κατάψυξη

Τα πειράματα του δείκτη M-5U είναι ακόμα σε αρχική φάση, με αποτέλεσμα αδυναμίας περαιτέρω επεξεργασίας τους.

5.3.2 Κινητική μελέτη των ενζυμικών TTI τύπου M-10U

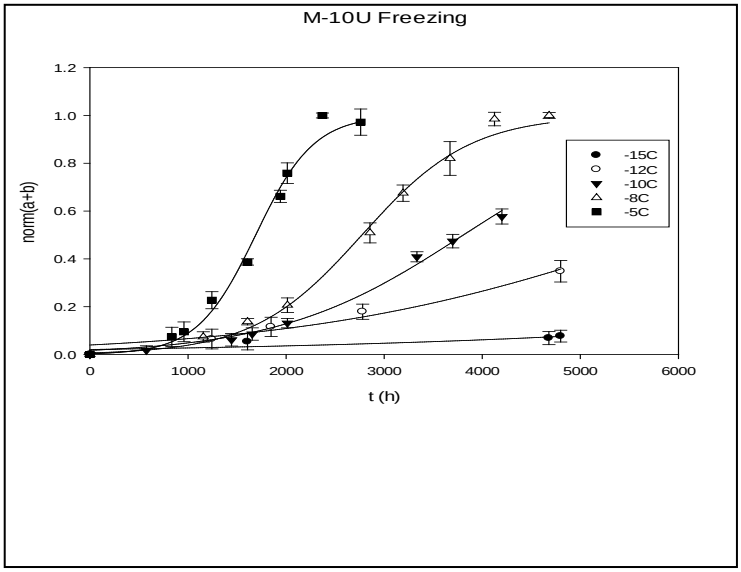
Παρακάτω παρουσιάζονται τα συνολικά διαγράμματα της μεταβολής της απόκρισης Xc συναρτήσει του χρόνου σε ισοθερμοκρασιακά πειράματα, τόσο για θερμοκρασίες ψύξης όσο και για τις συνθήκες κατάψυξης.

Για την ψύξη



Σχήμα 5.29 *Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_C με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-10U και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10 και 15°C.*

Για την κατάψυξη



Σχήμα 5.30 *Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_C με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-10U και για θερμοκρασίες -5, -8,-10, -12 και -15°C.*

<u>Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη M-10U</u>

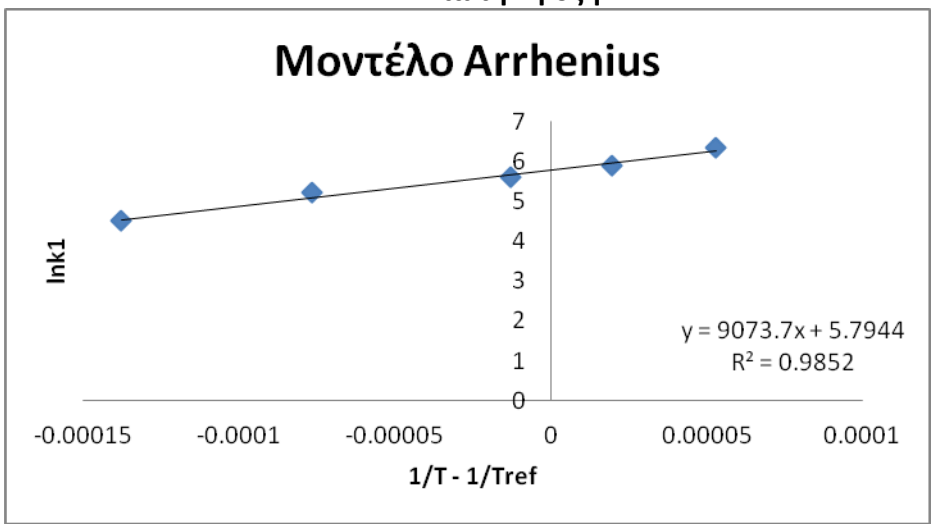
Με τη χρήση του προγράμματος Sigmaplot υπολογίσθηκαν οι σταθερές των ρυθμών απόκρισης k_1και k_2 καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.18 παρουσιάζονται οι τιμές αυτές.

Πίνακας 5.18 *Σταθερές των ρυθμών απόκρισης k1, k2 της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ του ενζυμικού δείκτη M-10U.*

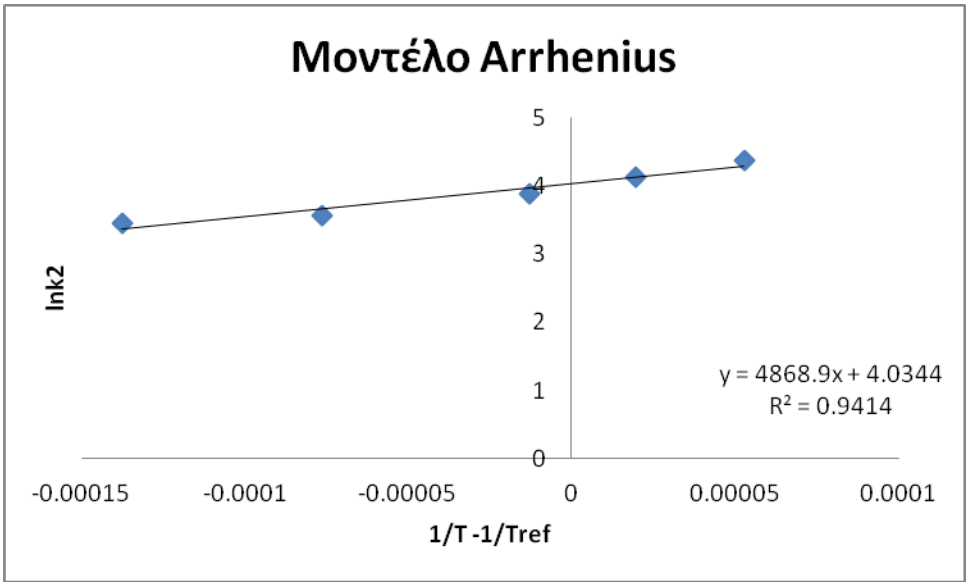
T (^{o}C)	$k_1(h^{-1})$	$k_2(h^{-1})$	R^2
15	88.6176	30.6332	0.9843
10	125.545	12.1446	0.9991
5	274.4342	48.8525	0.9947
2.5	350.4234	53.089	0.9973
0	567.438	79.963	0.9989
-5	1689.004	297.1991	0.9882
-8	2772.812	554.0831	0.994
-10	3808.012	944.9746	0.9936
-12	5887.166	1848.724	0.9651
-15	13766.05	3583.221	0.7469

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των lnk1 ως προς 1/T-1/Tref και των lnk2 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-10U για την ψύξη και για την κατάψυξη.

Για την ψύξη

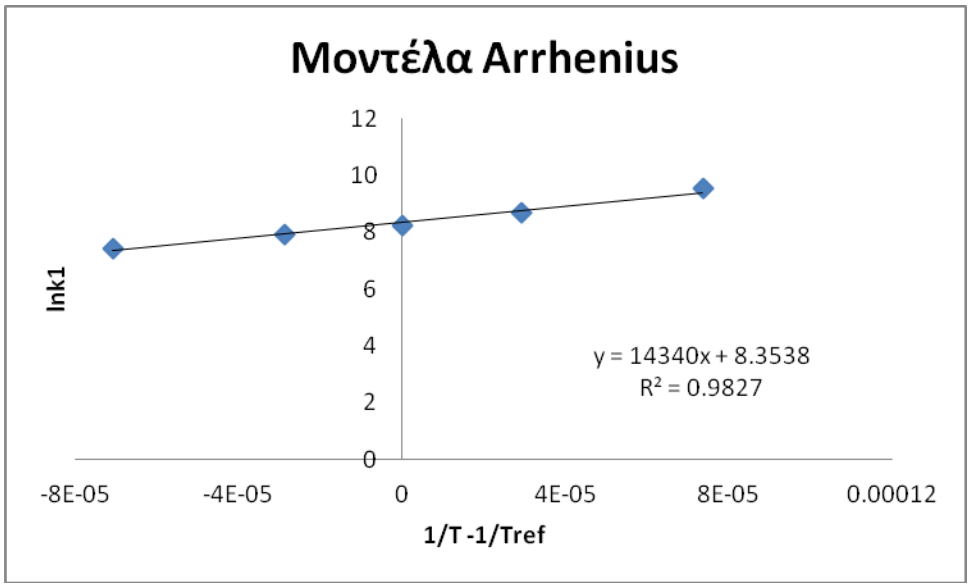


Σχήμα 5.31 *Γραμμική προσαρμογή του lnk1 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-10U (T_{ref} =4°C).*

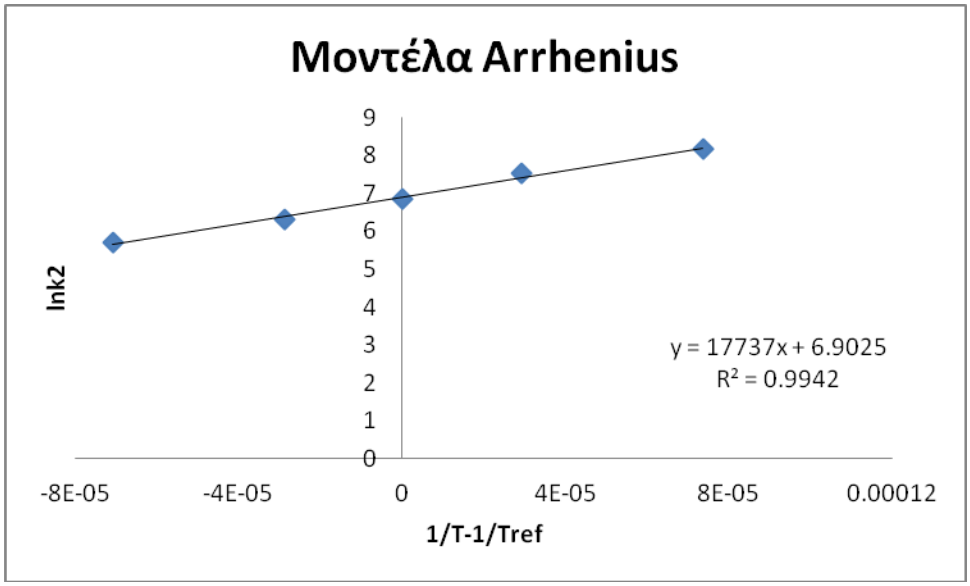


Σχήμα 5.32*Γραμμική προσαρμογή του lnk2 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-10U (T_{ref} =4°C).*

Για την κατάψυξη



Σχήμα 5.33 *Γραμμική προσαρμογή του lnk1 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-10U (T_{ref} =-10°C).*



Σχήμα 5.34 *Γραμμική προσαρμογή του lnk2 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-10U (T_{ref} =-10°C).*

Με την μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης προσδιορίστηκαν τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη M-10U που προέκυψαν από την επεξεργασία με τη χρήση του προγράμματος Systat 10.2, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 5.19 *Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-10U για την ψύξη* (**T_{ref}=4°C**).

E_A(kJ/mol)	k_{1ref} (h^{-1})	k_{2ref} (h^{-1})	R^2
66.1	307.8	64.7	0.975

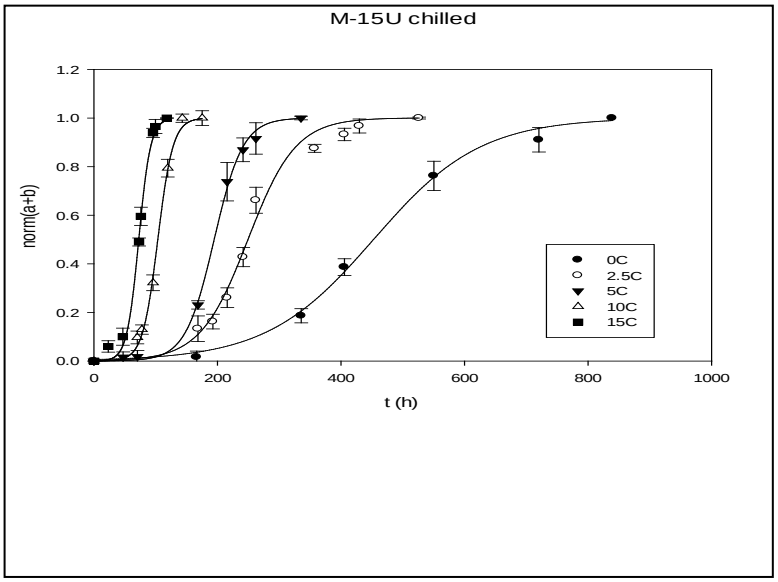
Πίνακας 5.20 *Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-10U για την κατάψυξη (**T_{ref}=-10°C**).*

E_A(kJ/mol)	k_{1ref} (h^{-1})	k_{2ref} (h^{-1})	R^2
97.6	3822.6	805.7	0.987

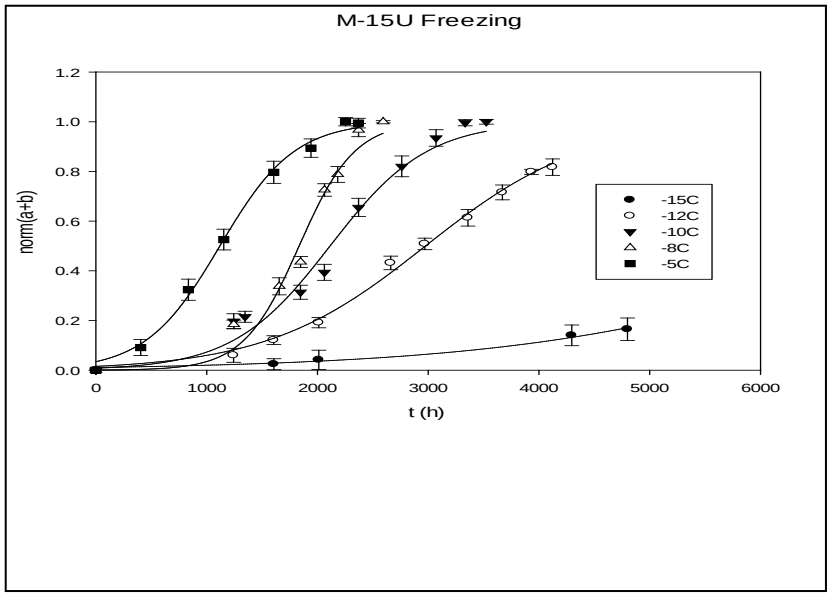
5.3.3 Κινητική μελέτη των ενζυμικών TTI τύπου M-15U

Παρακάτω παρουσιάζονται τα συνολικά διαγράμματα της μεταβολής της απόκρισης Xc συναρτήσει του χρόνου σε ισοθερμοκρασιακά πειράματα, τόσο για θερμοκρασίες ψύξης όσο και για τις συνθήκες κατάψυξης.

Για την ψύξη



Σχήμα 5.35 *Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_C με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-15U και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10 και 15°C.*



Σχήμα 5.36 *Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_C με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-15U και για θερμοκρασίες -5, -8,-10, -12 και -15°C.*

Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη M-15U

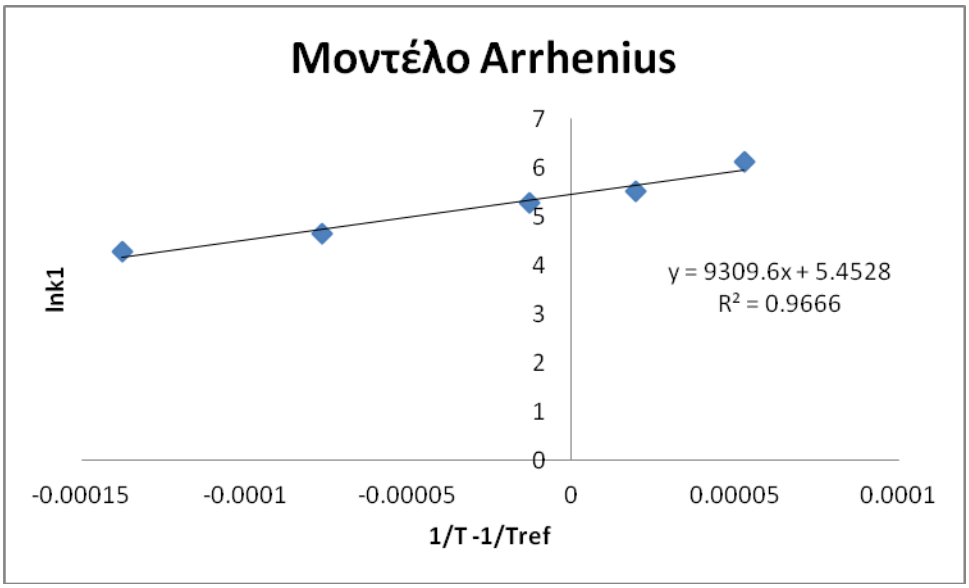
Με τη χρήση του προγράμματος Sigmaplot υπολογίσθηκαν οι σταθερές των ρυθμών απόκρισης k_1και k_2 καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.21 παρουσιάζονται οι τιμές αυτές.

Πίνακας 5.21 *Σταθερές των ρυθμών απόκρισης k1, k2 της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ του ενζυμικού δείκτη M-15U.*

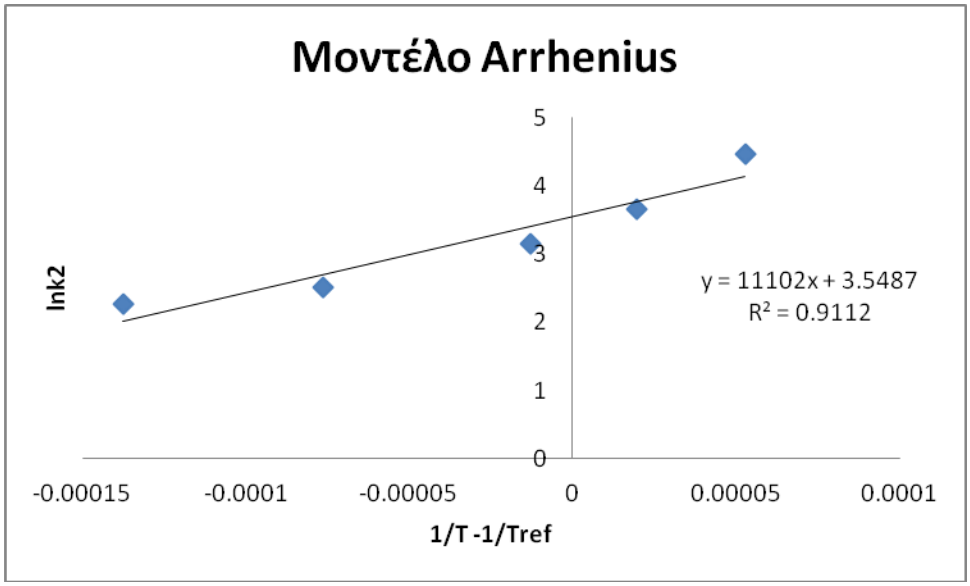
T (^oC)	$k_1(h^{-1})$	$k_2(h^{-1})$	R^2
15	72.4281	9.5774	0.9953
10	103.2394	12.2744	0.9968
5	194.5188	23.2125	0.9982
2.5	249.2184	38.6186	0.9879
0	452.6398	86.5463	0.9968
-5	1119.103	335.5323	0.9962
-8	1834.201	251.1759	0.9759
-10	2113.454	438.0366	0.981
-12	2975.624	716.4237	0.9962
-15	7390.036	1641.599	0.9873

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των lnk1 ως προς 1/T-1/Tref και των lnk2 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-15U για την ψύξη και για την κατάψυξη.

Για την ψύξη

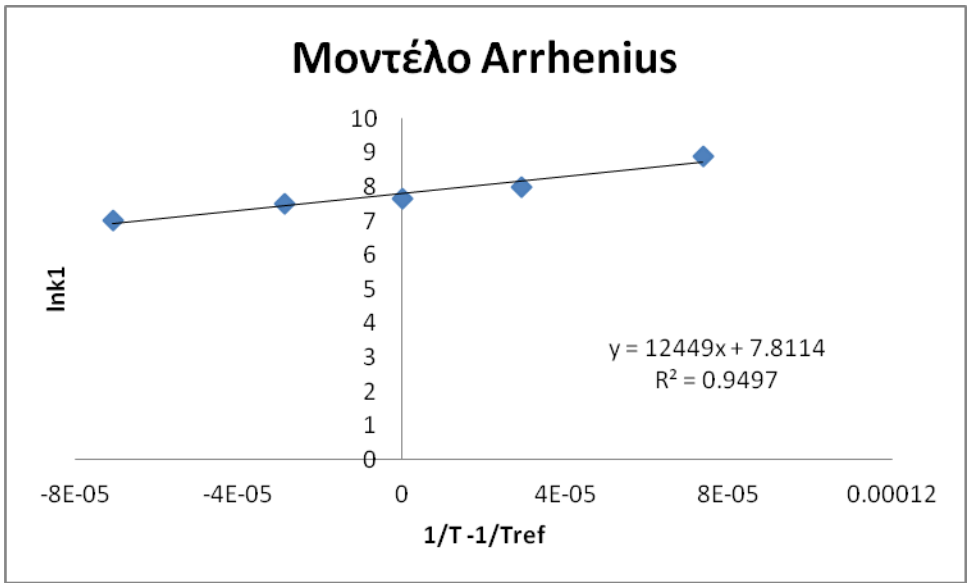


Σχήμα 5.37 *Γραμμική προσαρμογή του lnk1 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-15U (T_{ref} =4^oC)*

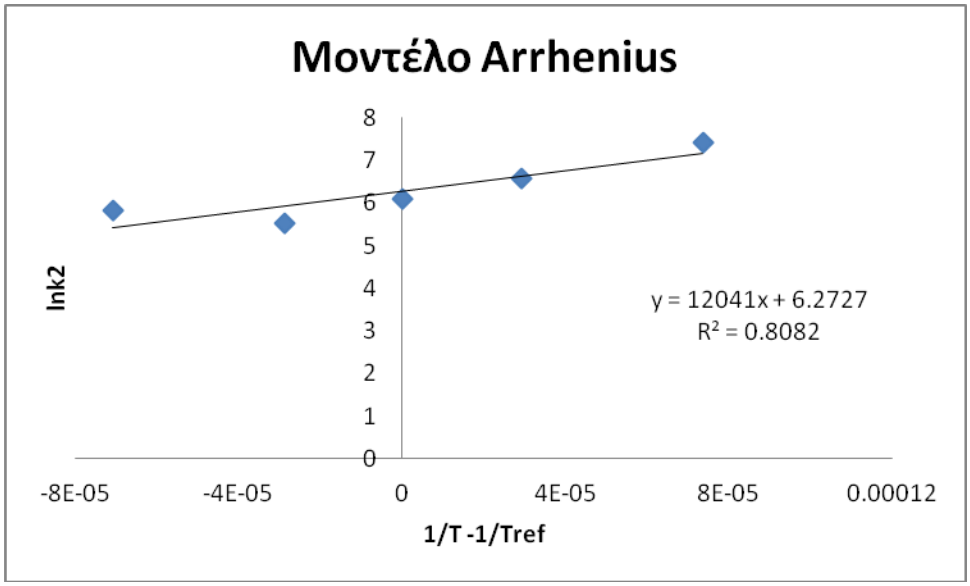


Σχήμα 5.38*Γραμμική προσαρμογή του lnk2 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-15U (T_{ref} =4°C)*

Για την κατάψυξη



Σχήμα 5.39 *Γραμμική προσαρμογή του lnk1 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-15U (T_{ref} =-10°C)*



Σχήμα 5.40 *Γραμμική προσαρμογή του lnk2 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-15U (T_{ref} =-10°C)*

Με την μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης προσδιορίστηκαν τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη M-15U που προέκυψαν από την επεξεργασία με τη χρήση του προγράμματος Systat 10.2, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 5.22 *Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-15U για την ψύξη* (**T_{ref}=4°C**)

E_A(kJ/mol)	k_{1ref} (h^{-1})	k_{2ref} (h^{-1})	R^2
76.0	225.3	39.0	0.982

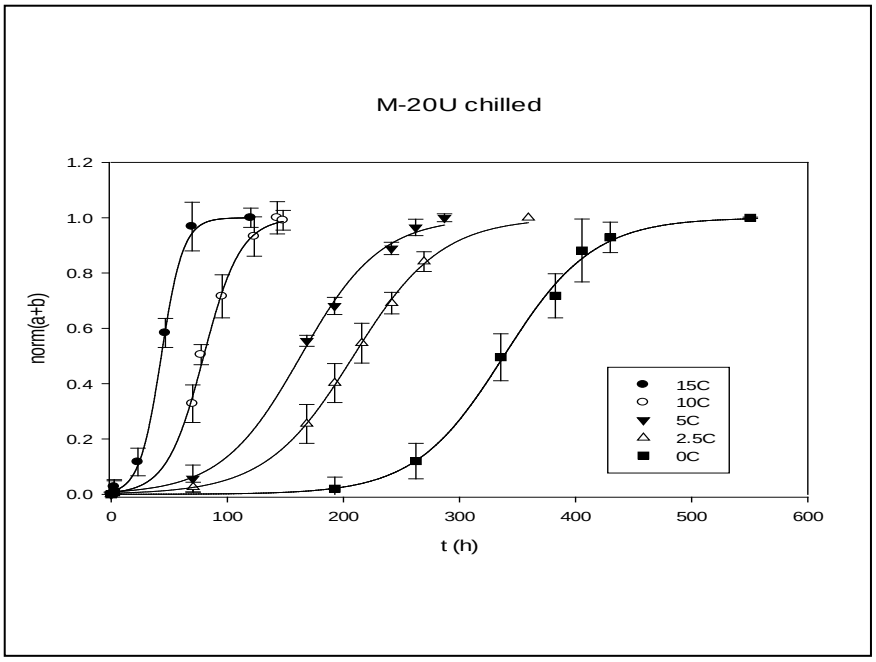
Πίνακας 5.23 *Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-15U για την κατάψυξη (**T_{ref}=-10°C**)*

E_A(kJ/mol)	k_{1ref} (h^{-1})	k_{2ref} (h^{-1})	R^2
91.3	2302.5	465.0	0.945

5.3.4 Κινητική μελέτη των ενζυμικών TTI τύπου M-20U

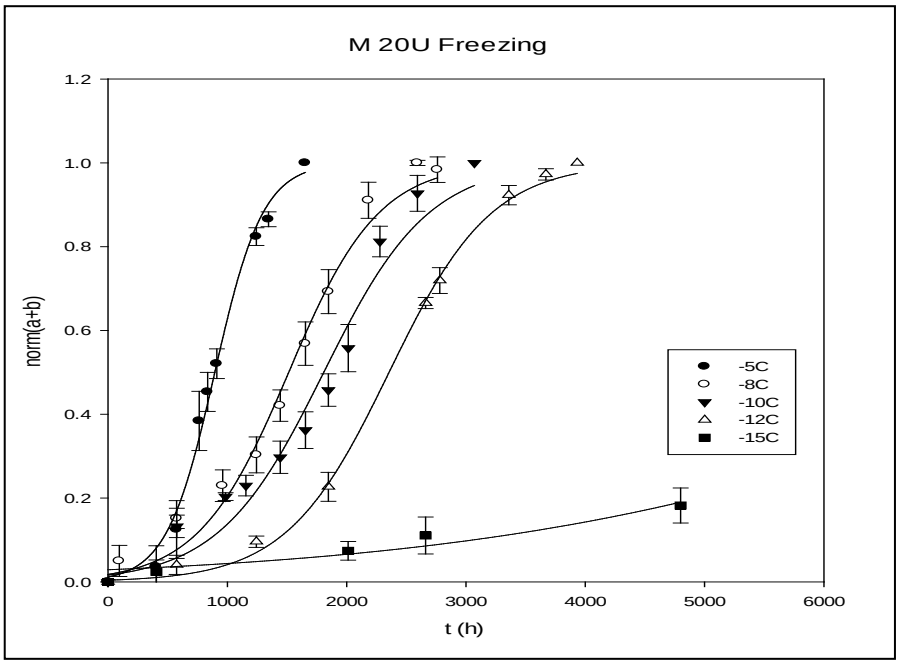
Παρακάτω παρουσιάζονται τα συνολικά διαγράμματα της μεταβολής της απόκρισης Xc συναρτήσει του χρόνου σε ισοθερμοκρασιακά πειράματα, τόσο για θερμοκρασίες ψύξης όσο και για τις συνθήκες κατάψυξης.

Για την ψύξη



Σχήμα 5.41 *Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_C με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-20U και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10 και 15°C.*

Για την κατάψυξη



Σχήμα 5.42 *Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_C με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-20U και για θερμοκρασίες -5, -8,-10, -12 και -15°C.*

Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη M-20U

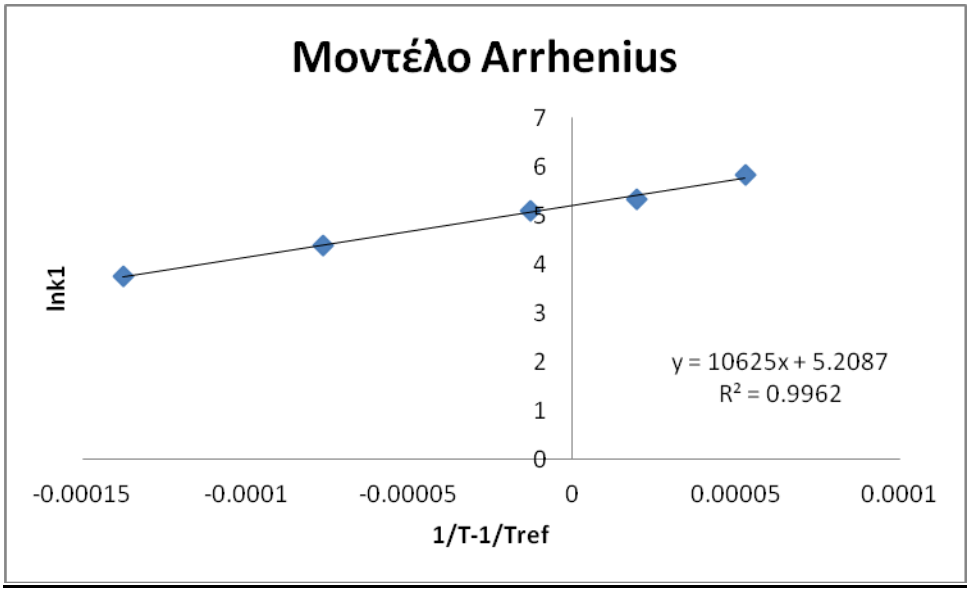
Με τη χρήση του προγράμματος Sigmaplot υπολογίσθηκαν οι σταθερές των ρυθμών απόκρισης k_1και k_2 καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.24 παρουσιάζονται οι τιμές αυτές.

Πίνακας 5.24 *Σταθερές των ρυθμών απόκρισης k1, k2 της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ του ενζυμικού δείκτη M-20U*

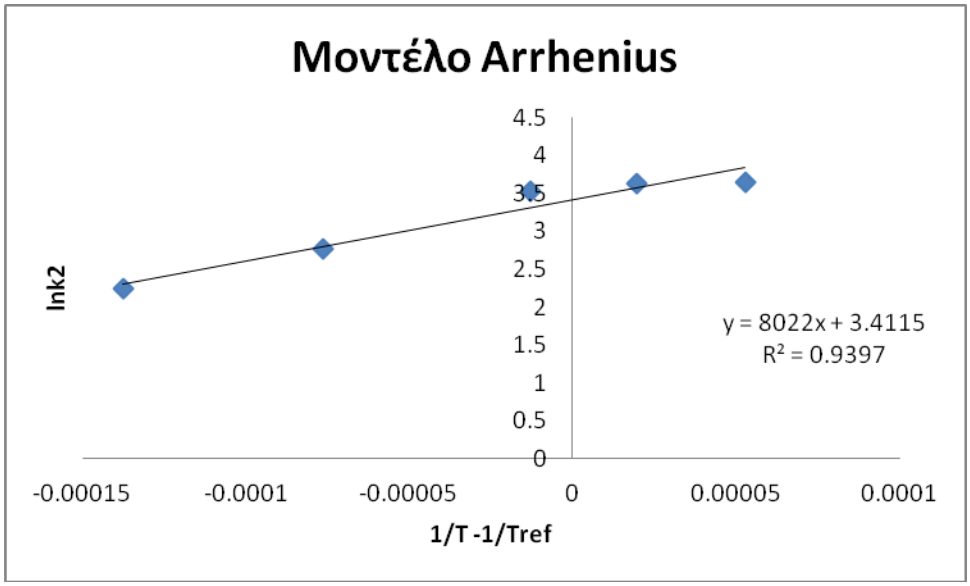
T (°C)	$k_1(h^{-1})$	$k_2(h^{-1})$	R^2
15	47.2972	12.7915	0.9968
10	79.625	15.9	0.9966
5	152.2319	32.2158	0.9995
2.5	200.8396	31.7195	0.9985
0	338.2747	38.341	0.9979
-5	894.6223	201.7519	0.9919
-8	1513.692	377.9502	0.9874
-10	1807.862	440.7452	0.9682
-12	2355.08	430.8043	0.9982
-15	7974.771	2240.164	0.9191

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των lnk1 ως προς 1/T-1/Tref και των lnk2 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-20U για την ψύξη και για την κατάψυξη.

Για την ψύξη

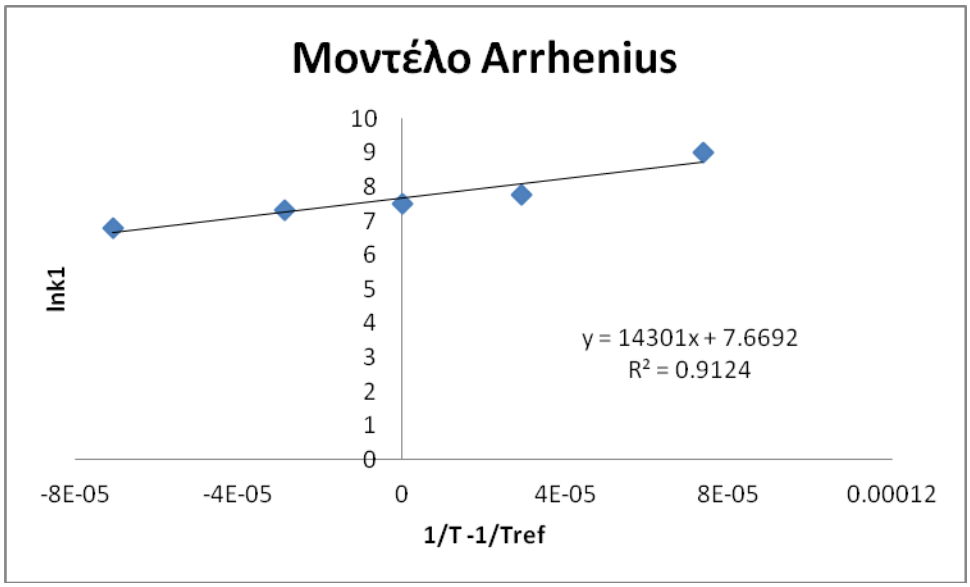


χήμα 5.43 *Γραμμική προσαρμογή του lnk1 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-20U (T_{ref} =4°C).*

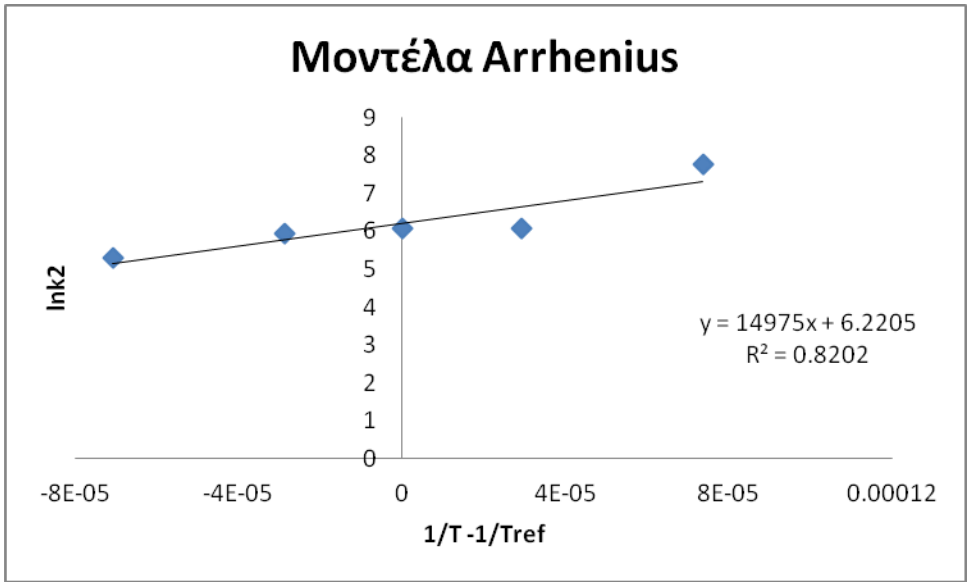


Σχήμα 5.44 *Γραμμική προσαρμογή του lnk2 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-20U (T_{ref} =4°C).*

Για την κατάψυξη



Σχήμα 5.45 *Γραμμική προσαρμογή του lnk1 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-20U (T_{ref} =-10°C).*



Σχήμα 5.46 *Γραμμική προσαρμογή του lnk2 ως προς 1/T-1/Tref για τον δείκτη M-20U (T_{ref} =-10°C).*

Με την μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης προσδιορίστηκαν τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη M-20U που προέκυψαν από την επεξεργασία με τη χρήση του προγράμματος Systat 10.2, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 5.25 *Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-20U για την ψύξη* (**T_{ref}=4°C**).

E_A(kJ/mol)	k_{1ref} (h^{-1})	k_{2ref} (h^{-1})	R^2
87.4	181.0	32.8	0.975

Πίνακας 5.26 *Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-20U για την κατάψυξη (**T_{ref}=-10°C**).*

E_A(kJ/mol)	k_{1ref} (h^{-1})	k_{2ref} (h^{-1})	R^2
91.6	1912.9	441.8	0.928

Τα κινητικά χαρακτηριστικά των ενζυμικών ΤΤΙ Μ τύπου παρουσιάζονται συνολικά στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 5.27 *Εκτίμηση των παραμέτρων του μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των ενζυμικών TTI για ψύξη και θερμοκρασία αναφοράς* T_{ref}***=4°C.***

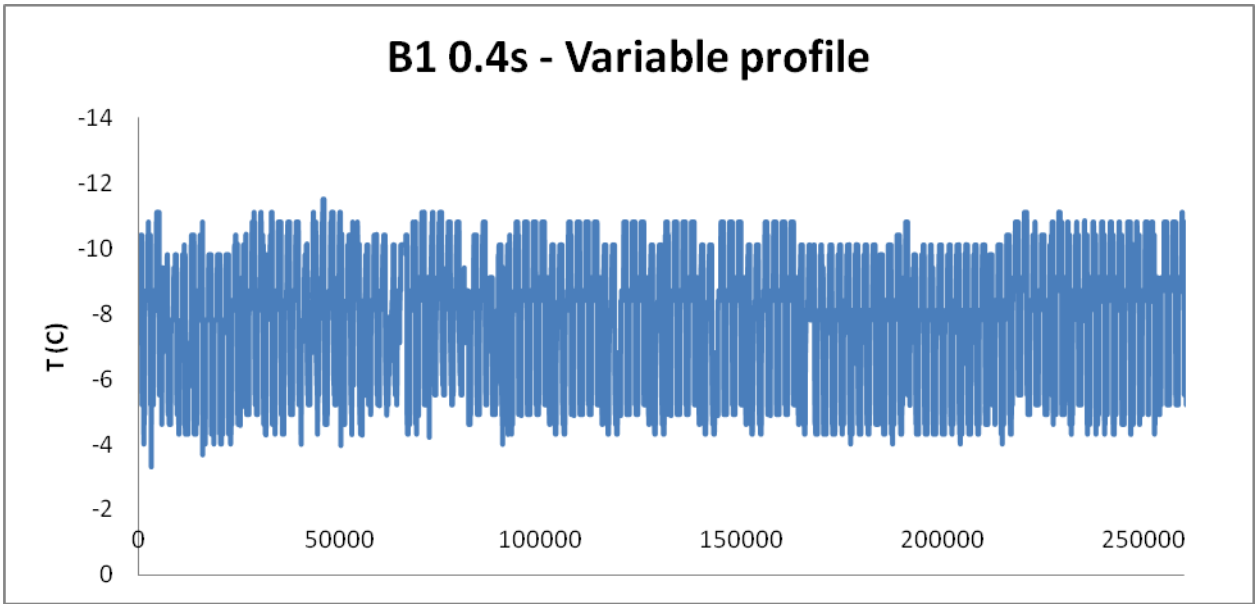
TTI	Ea (kJ/mol)	$k_{1ref}(h^{-1})$	$k_{2ref}(h^{-1})$	R^2
M-5U	78.8	642.0	122.8	0.940
M-10U	66.1	307.8	64.7	0.975
M-15U	76.0	225.3	39.0	0.982
M-20U	87.4	181.0	32.8	0.975

Πίνακας 5.28 *Εκτίμηση των παραμέτρων του μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των ενζυμικών TTI για κατάψυξη και θερμοκρασία αναφοράς* T_{ref}***=-10°C.***

TTI	Ea (kJ/mol)	$k_{1ref}(h^{-1})$	$k_{2ref}(h^{-1})$	R^2
M-10U	97.6	3822.6	805.7	0.987
M-15U	91.3	2302.5	465.0	0.945
M-20U	91.6	1912.9	441.8	0.928

5.3.5 Επεξεργασία μετρήσεων εναλλασσόμενου θερμοκρασιακού προφίλ για το δείκτη M-10U

Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μέση θερμοκρασιακή κατανομή (VAR) που κατέγραψε το καταγραφικό θερμοκρασίας (data logger) κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος εναλλασσόμενου χρονο-θερμοκρασιακού προφίλ για το δείκτη M-10U.



Σχήμα 5.47 *Χρονο-θερμοκρασιακό προφίλ (VAR) για το δείκτη M-10U*

Με βάση τα δεδομένα του παραπάνω χρονο-θερμοκρασιακού προφίλ υπολογίστηκε η T_{eff} και μέσω αυτής υπολογίστηκαν στη συνέχεια οι προβλεπόμενες σταθερές του ρυθμού απόκρισης (k_{1pred}, k_{2pred}). Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

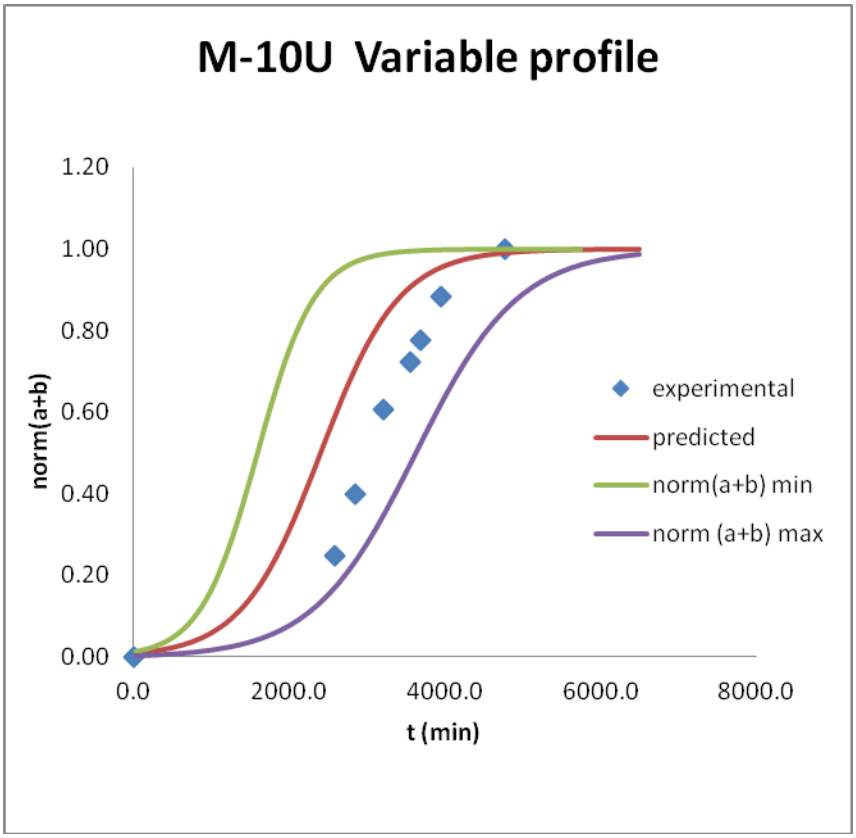
Πίνακας 5.29 *Προβλεπόμενες και πειραματικές σταθερές του ρυθμού απόκρισης και μέγιστες και ελάχιστες τιμές του k_{1pred} για το δείκτη M-10U για διάστημα εμπιστοσύνης 95%*

T_{eff} (^oC)	k_{1pred} (h^{-1})	k_{1exp} (h^{-1})	k_{1pred} min (h^{-1})	k_{1pred} max (h^{-1})
-7.215	2400.29	3063.19	1135.18	1135.18

Πίνακας 5.30 *Προβλεπόμενες και πειραματικές σταθερές του ρυθμού απόκρισης και μέγιστες και ελάχιστες τιμές του k_{2pred} για το δείκτη M-10U για διάστημα εμπιστοσύνης 95%*

T_{eff} (^oC)	k_{2pred} (h^{-1})	k_{2exp} (h^{-1})	k_{2pred} min (h^{-1})	k_{2pred} max (h^{-1})
-7.215	0.0008653	0.0009141	0.0008418	0.0008895

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η απόκριση του δείκτη *M-10U* για το εναλλασσόμενο χρονο-θερμοκρασιακό προφίλ VAR.



Σχήμα 5.48 *Απόκριση του δείκτη M-10U για το εναλλασσόμενο χρονο-θερμοκρασιακό προφίλ VAR για διάστημα εμπιστοσύνης 95%*

5.4 Χρόνος απόκρισης των TTI (Response time)

Εκτός από τον υπολογισμό των διαφορων κινητικών χαρακτηριστικών των TTI, προσδιορίζεται και ο χρόνος απόκρισης σε ημέρες των διαφόρων δεικτών σε θερμοκρασίες ψύξης και κατάψυξης.

Στους επόμενους πίνακες παρουσιάζονται συνοπτικά οι πειραματικοί χρόνοι απόκρισης τόσο των ενζυμικών, όσο και των φωτοχημικών TTI στις διάφορες θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων.

Πίνακας 5.31 *Πειραματικός χρόνος απόκρισης σε **ώρες** των ενζυμικών TTI για θερμοκρασίες ψύξης.*

	Είδος Ενζυμικού TTI			
T(°C)	**M-5U**	**M-10U**	**M-15U**	**M-20U**
15	217.43	131.08	85.71	65.03
10	389.59	142.38	120.26	101.67
5	712.86	342.16	226.70	196.89
2.5	972.23	424.02	302.76	244.81
0	1333.54	678.29	572.62	391.43

Πίνακας 5.32 *Πειραματικός χρόνος απόκρισης σε **ώρες** των ενζυμικών TTI για θερμοκρασίες κατάψυξης.*

	Είδος Ενζυμικού TTI		
T(°C)	**M-10U**	**M-15U**	**M-20U**
-5	2101.01	1584.25	1174.31
-8	3540.93	2182.40	2037.64
-10	5118.02	2720.70	2418.86
-12	8450.04	3968.80	2952.30
-15	18733.45	9665.78	11080.30

Πίνακας 5.33 *Πειραματικός χρόνος απόκρισης σε **ώρες** των φωτοχημικών On –Vu B1 TTI's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες ψύξης.*

T(°C)	B1-0.05sUV	B1-0.1s UV	B1-0.2s UV	B1-0.3s UV	B1-0.4s UV
15	1.54	3.39	4.11	5.09	7.14
10	8.34	20.43	27.10	34.13	39.53
5	30.09	68.27	102.82	115.88	129.55
2.5	55.03	125.55	159.89	210.97	247.97
0	106.47	202.15	276.14	340.54	468.01

Πίνακας 5.34 *Πειραματικός χρόνος απόκρισης σε **ώρες** των φωτοχημικών On –Vu B1 TTI's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες κατάψυξης.*

T(°C)	B1-0.05sUV	B1-0.1s UV	B1-0.2s UV	B1-0.3s UV	B1-0.4s UV
-5	214.08	406.46	758.17	991.89	1071.88
-8	436.10	1020.07	1688.60	1998.70	2327.73
-10	725.92	1708.33	2813.02	3083.84	4505.55
-12	1190.03	2109.09	5234.66	7302.94	8255.50
-15	2026.67	3147.99	9190.63	10465.64	12539.02

5.5 Προσδιορισμός συνολικών μαθηματικών μοντέλων της απόκρισης των ενζυμικών και φωτοχημικών TTI.

Λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των αποτελεσμάτων των ενζυμικών και φωτοχημικών TTI προσδιορίστηκε ένα συνολικό μαθηματικό μοντέλο για τα ενζυμικά TTI τύπου M, καθώς και για τα φωτοχημικά TTI τύπου OnVu B1. Το μαθηματικό αυτό μοντέλο περιγράφει την εξάρτηση της απόκρισης των TTI από τη θερμοκρασία και το χρόνο.

5.5.1 Προσδιορισμός συνολικού μαθηματικού μοντέλου των M-ενζυμικών TTI

Για τα ενζυμικά TTI τύπου M το συνολικό μαθηματικό μοντέλο που προσδιορίστηκε περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$X = F(X_C) = \frac{1}{1+\exp\left(\dfrac{k_{1ref\,(c=1)} * C^{-a} * \exp\left[\dfrac{E_A}{R}\left(\dfrac{1}{T}-\dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right] - t}{k_{2ref\,(c=1)} * C^{-b} * \exp\left[\dfrac{E_A}{R}\left(\dfrac{1}{T}-\dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]}\right)} \tag{5.6}$$

Το συγκεκριμένο μοντέλο περιγράφει την εξάρτηση της απόκρισης των ενζυμικών TTI τύπου M από το χρόνο αποθήκευσης, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση ενζύμου των TTI. Με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SYSTAT 10.2 Statistics 2002, SPCC Inc., Chicago, III, USA) υπολογίστηκαν οι παράμετροι της εξίσωσης 5.6 για τη ψύξη και για την κατάψυξη όπως παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 5.35 *Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των ενζυμικών TTI τύπου **M** συναρτήσει της συγκέντρωσης υποστρώματος για την ψύξη (**T_{ref}=4°C**).*

Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
Εα (kJ/mol)	79.1
$k_{1ref(c=1)}$ (h^{-1})	2816.48
$k_{2ref(c=1)}$ (h^{-1})	576.34
a	0.928
b	0.947
R2	0.947

Πίνακας 5.36 *Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των ενζυμικών TTI τύπου **M** συναρτήσει της συγκέντρωσης υποστρώματος για την κατάψυξη (**T_{ref}=-10°C**).*

Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
Εα (kJ/mol)	94.2
$k_{1ref(c=1)}$ (h^{-1})	36436.60
$k_{2ref(c=1)}$ (h^{-1})	5694.15
a	0.996
b	0.855
R2	0.915

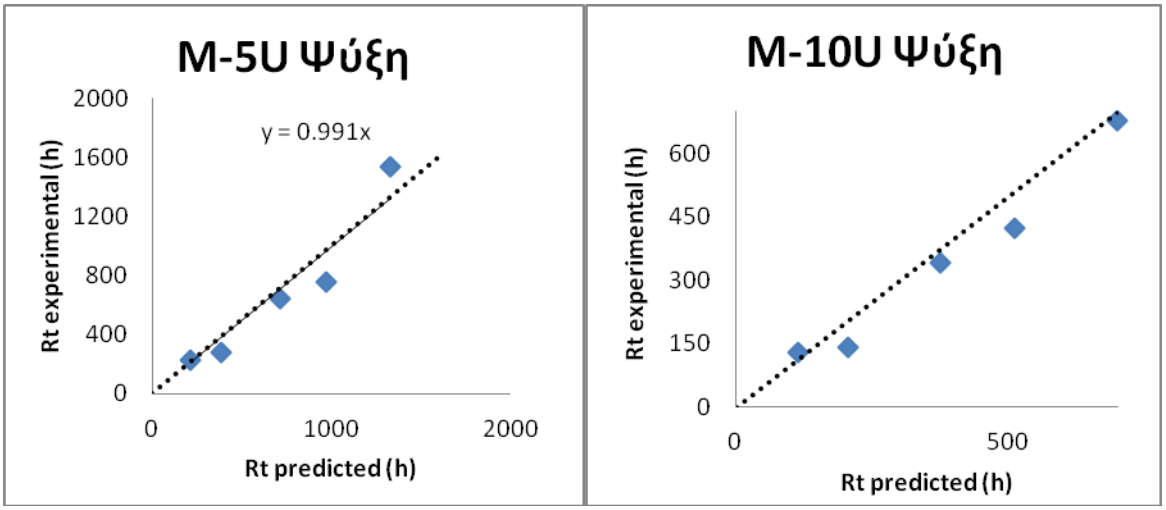
Εναλλάσσοντας, λοιπόν, τις συγκεντρώσεις του υποστρώματος στην εξίσωση 5.6, για κάθε θερμοκρασία ψύξης, και κατάψυξης προέκυψαν με τη βοήθεια του προγράμματος solver του excel οι παρακάτω θεωρητικοί χρόνοι ζωής.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται αναλυτικά οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής των TTI με βάση τα μοντέλα που προέκυψαν.

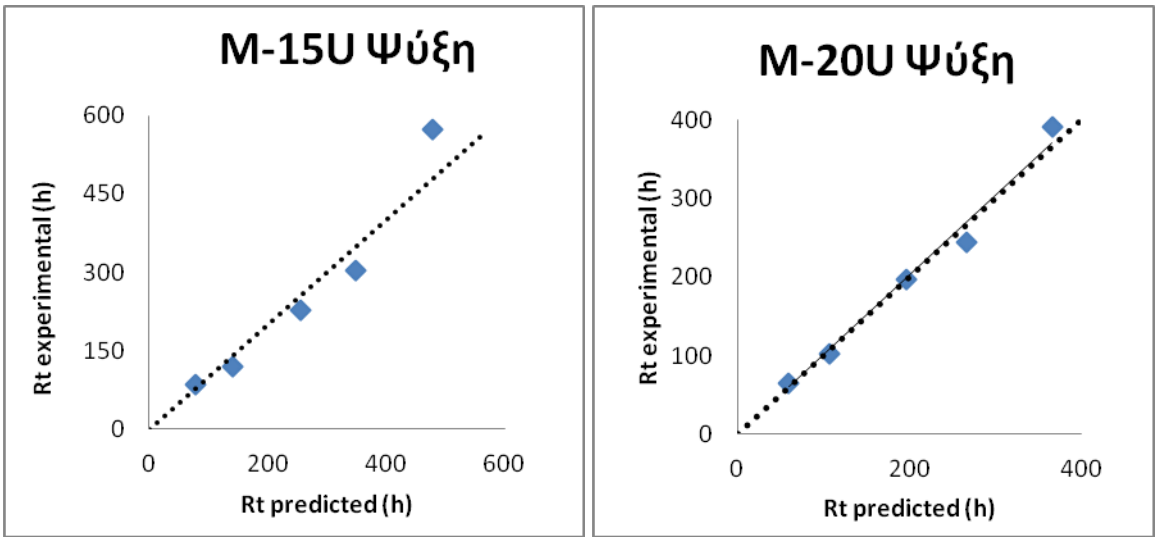
Πίνακας 5.37 *Θεωρητικοί χρόνοι απόκρισης σε ώρες των ενζυμικών TTI για θερμοκρασίες ψύξης .*

Είδος Ενζυμικού TTI				
T(^{o}C)	**M-5U**	**M-10U**	**M-15U**	**M-20U**
15	217.43	113.96	78.09	59.73
10	389.59	204.19	139.93	107.02
5	712.86	373.61	256.03	195.82
2.5	972.23	509.55	349.19	267.06
0	1333.54	698.91	478.96	366.31

Για να παρατηρηθούν με μεγαλύτερη ευκολία οι διαφορές στις πειραματικές και στις υπολογισμένες από το μοντέλο τιμές, κατασκευάζονται κατάλληλα διαγράμματα τόσο για την ψύξη, όσο και για την κατάψυξη.

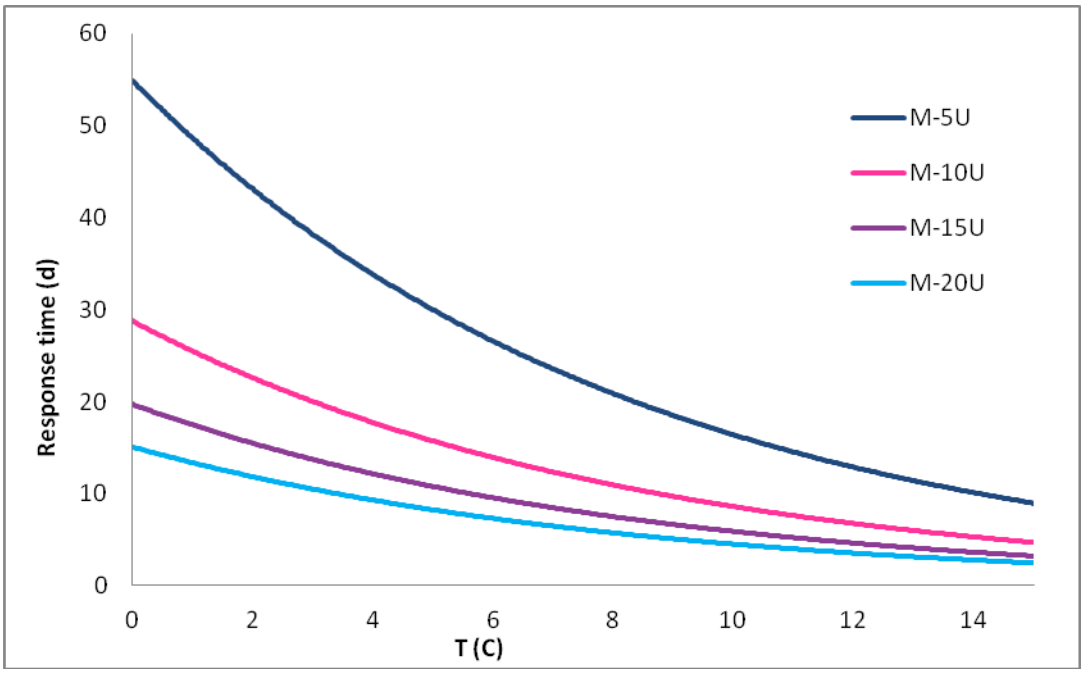


Σχήμα 5.49 *Γραμμική απεικόνιση πειραματικών και θεωρητικών χρόνων ζωής ενζυμικού TTI τύπου M-5U και 10U σε θερμοκρασίες ψύξης.*

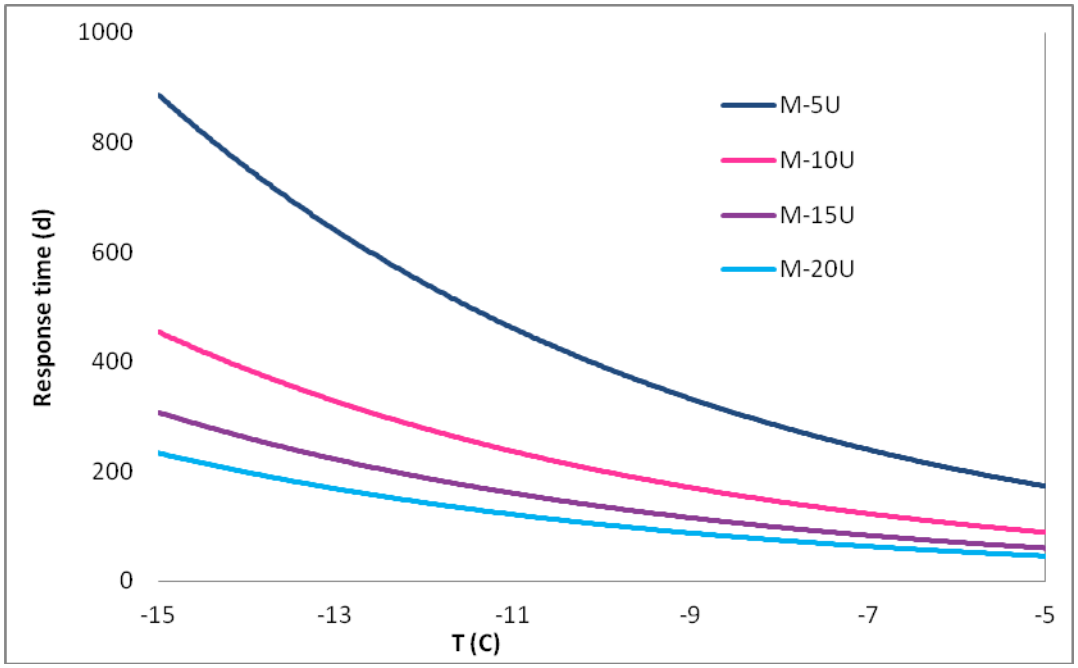


Σχήμα 5.50 *Γραμμική απεικόνιση πειραματικών και θεωρητικών χρόνων ζωής ενζυμικού TTI τύπου M-15U και 20U σε θερμοκρασίες ψύξης.*

Στο διάγραμμα 5.51 παρουσιάζονται συνολικά οι χρόνοι ζωής των ενζυμικών TTI τύπου M σε κάθε μια από τις μελετώμενες θερμοκρασίες.



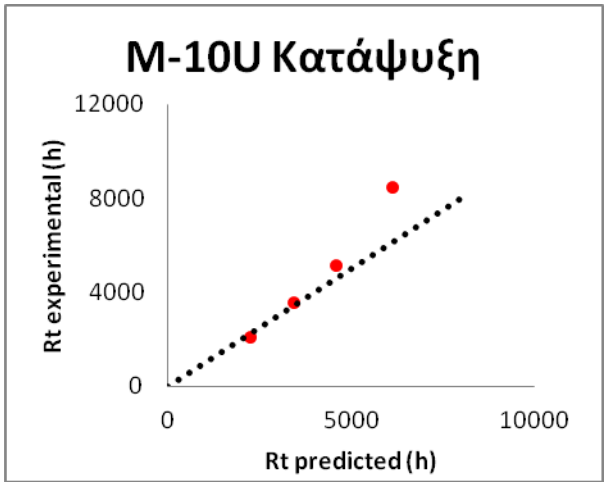
Σχήμα 5.51 *Χρόνοι ζωής των ενζυμικών TTI τύπου M σε κάθε μια από τις μελετώμενες θερμοκρασίες ψύξης*



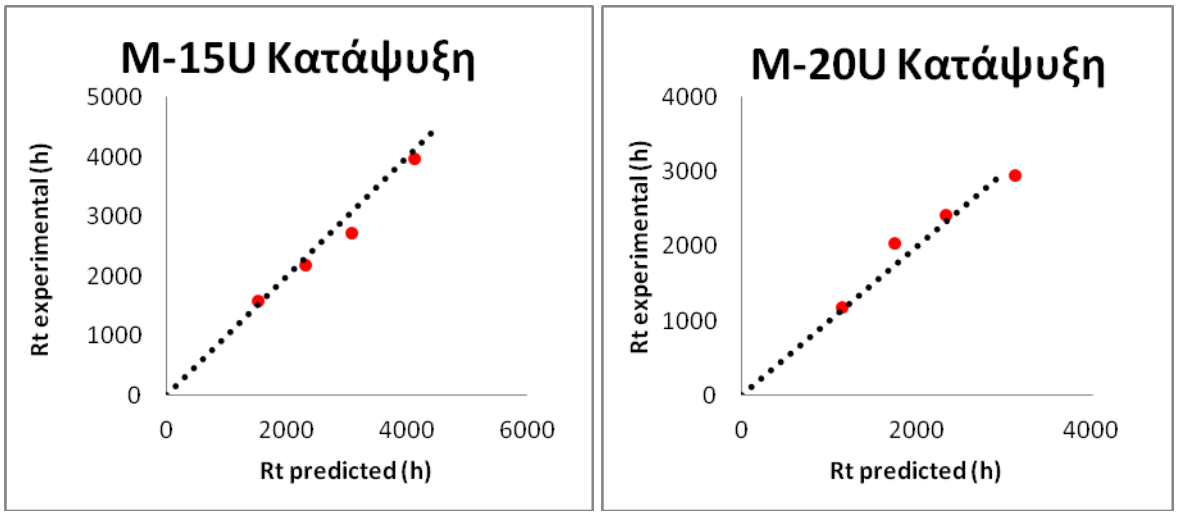
Σχήμα 5.52 *Χρόνοι ζωής των ενζυμικών TTI τύπου M σε κάθε μια από τις μελετώμενες θερμοκρασίες κατάψυξης*

Πίνακας 5.38 *Θεωρητικοί χρόνοι απόκρισης σε ώρες των ενζυμικών TTI για θερμοκρασίες κατάψυξης*

Είδος Ενζυμικού TTI				
T(°C)	**M-5U**	**M-10U**	**M-15U**	**M-20U**
-5	4435.56	2255.06	1518.11	1146.50
-8	6763.87	3438.78	2315.00	1748.32
-10	9009.07	4580.25	3083.45	2328.66
-12	12052.35	6127.47	4125.04	3115.28
-15	18807.55	9561.84	6437.06	4861.36



Σχήμα 5.53 *Γραμμική απεικόνιση πειραματικών και θεωρητικών χρόνων ζωής ενζυμικού TTI τύπου M- 10U σε θερμοκρασίες κατάψυξης.*



Σχήμα 5.54 *Γραμμική απεικόνιση πειραματικών και θεωρητικών χρόνων ζωής ενζυμικού TTI τύπου M-15U και 20U σε θερμοκρασίες κατάψυξης*

5.5.2 Προσδιορισμός μαθηματικού μοντέλου των φωτοχημικών TTI OnVu- B1

Για τα φωτοχημικά TTI το μαθηματικό μοντέλο που προσδιορίστηκε περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\Delta E = \Delta E_{0,t_c=1} \cdot t_c^b \cdot \exp\left[-\left(k_{ref,t_c=1} \cdot t_c^{\beta} \exp\left[\left(k_{ref} \cdot exp\left(-\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \cdot t\right)\right]\right.\right. \quad (5.7)$$

Το συγκεκριμένο μαθηματικό μοντέλο περιγράφει την εξάρτηση της απόκρισης των φωτοχημικών TTI από τη θερμοκρασία και το χρόνο αποθήκευσης του TTI,καθώς και από το χρόνο έκθεσης του TTI στην υπεριώδη ακτινοβολία (t_c).

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων της παραπάνω εξίσωσης για τα TTI τύπου OnVu- B1 έγινε χρήση του συνόλου των αποτελεσμάτων που προέκυψαν ύστερα από έκθεση τους στην υπεριώδη ακτινοβολία σε χρόνους 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 και 0.4s. Με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SYSTAT 10.2 Statistics 2002, SPCC Inc., Chicago, III, USA) προσδιορίστηκαν οι παράμετροι της παραπάνω εξίσωσης (5.7) .

Πίνακας 5.39 *Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των φωτοχημικών TTI On-Vu B1 για θερμοκρασία αναφοράς T_{ref}=4°C.*

OnVu- *B1*	
Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
$\Delta E_{0,t_c=1}$	42.7
b	0.244
$k_{ref,t_c=1}$	0.00595
β	0.405
Ea (kJ/mol)	177.2
R^2	0.936

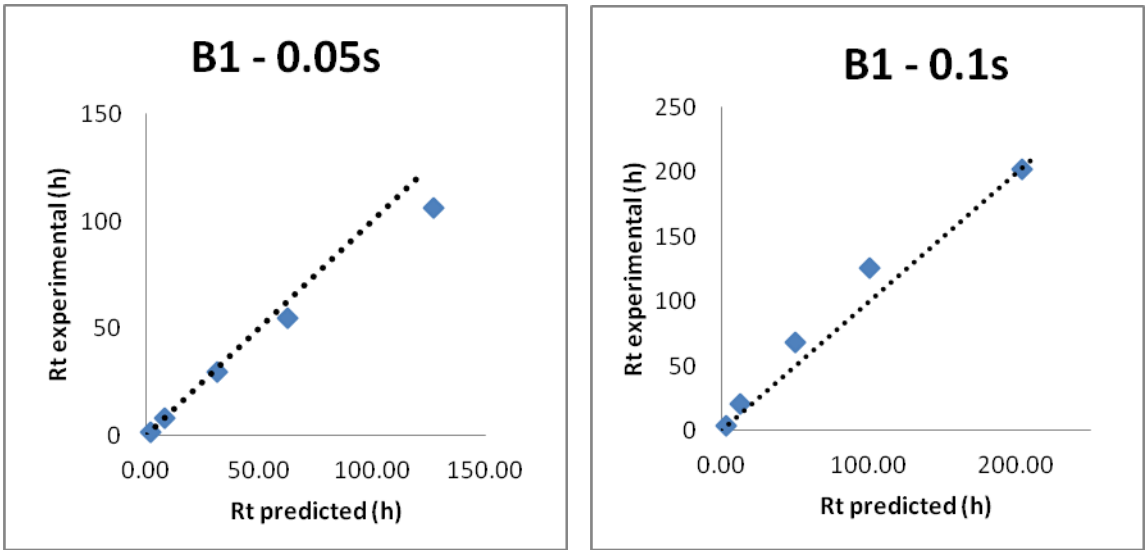
Πίνακας 5.40 *Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των φωτοχημικών TTI On-Vu B1 για θερμοκρασία αναφοράς T_{ref}=-10°C.*

OnVu- *B1*	
Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
$\Delta E_{0,t_c=1}$	43.8
b	0.252
$k_{ref,t_c=1}$	0.00021
β	0.522
Ea (kJ/mol)	142.4
R^2	0.940

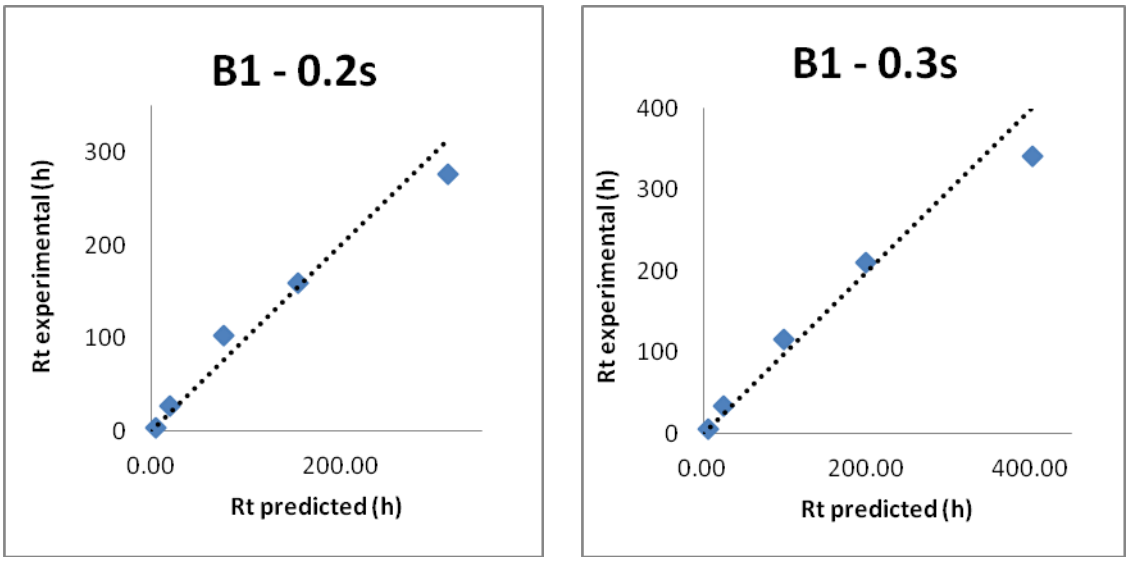
Σύμφωνα με το μοντέλο των φωτοχημικών TTI On-Vu B1 όπως φαίνεται στον τύπο 5.7 εναλλάσσοντας το χρόνο έκθεσης του TTI στην υπεριώδη ακτινοβολία (t_c) για κάθε θερμοκρασία ψύξης και κατάψυξης προέκυψαν οι παρακάτω θεωρητικοί χρόνοι απόκρισης στους πίνακες.

Πίνακας 5.41*Θεωρητικοί χρόνοι ζωής σε ώρες των φωτοχημικών On –Vu B1 TTI's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες ψύξης.*

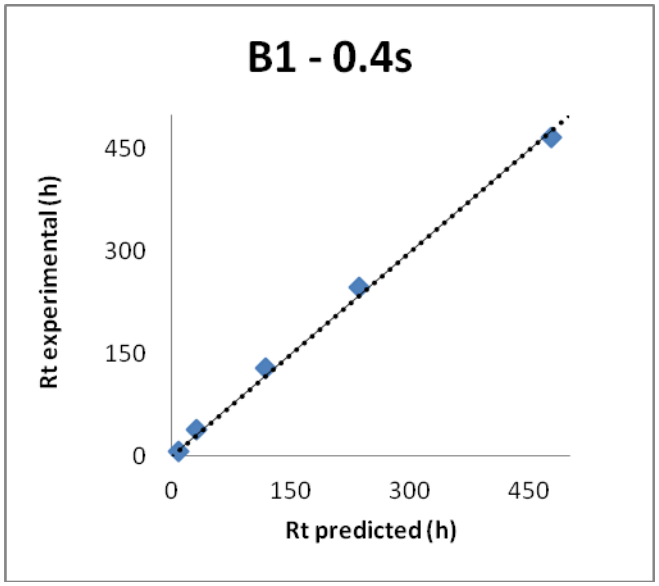
T(^{o}C)	B1-0.05sUV	B1-0.1s UV	B1-0.2s UV	B1-0.3s UV	B1-0.4s UV
15	2.19	3.50	5.41	6.92	8.21
10	8.09	12.91	19.99	25.56	30.32
5	31.31	49.95	77.37	98.92	117.31
2.5	62.74	100.08	155.02	198.20	235.06
0	127.32	203.09	314.59	402.22	477.03



Σχήμα 5.55 *Γραμμική απεικόνιση πειραματικών και θεωρητικών χρόνων απόκρισης των φωτοχημικών TTI τύπου B1-0.05s και 0.1s UV σε θερμοκρασίες ψύξης.*



Σχήμα 5.56*Γραμμική απεικόνιση πειραματικών και θεωρητικών χρόνων απόκρισης των φωτοχημικών TTI τύπου B1-0.2s και 0.3s UV σε θερμοκρασίες ψύξης.*

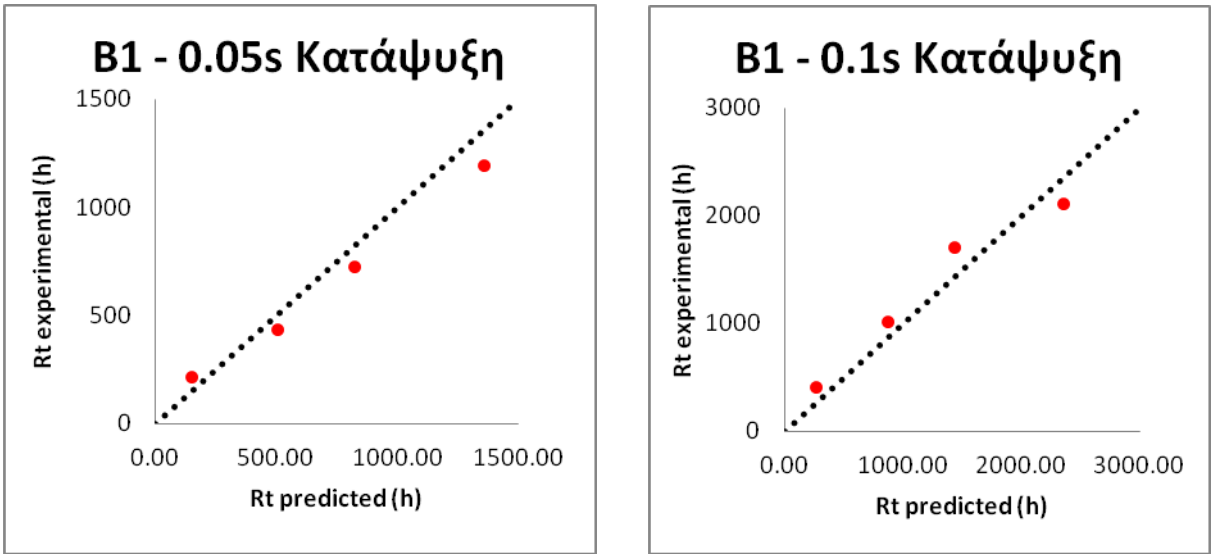


Σχήμα 5.57 *Γραμμική απεικόνιση πειραματικών και θεωρητικών χρόνων απόκρισης του φωτοχημικού TTI τύπου B1-0.4s UV σε θερμοκρασίες ψύξης.*

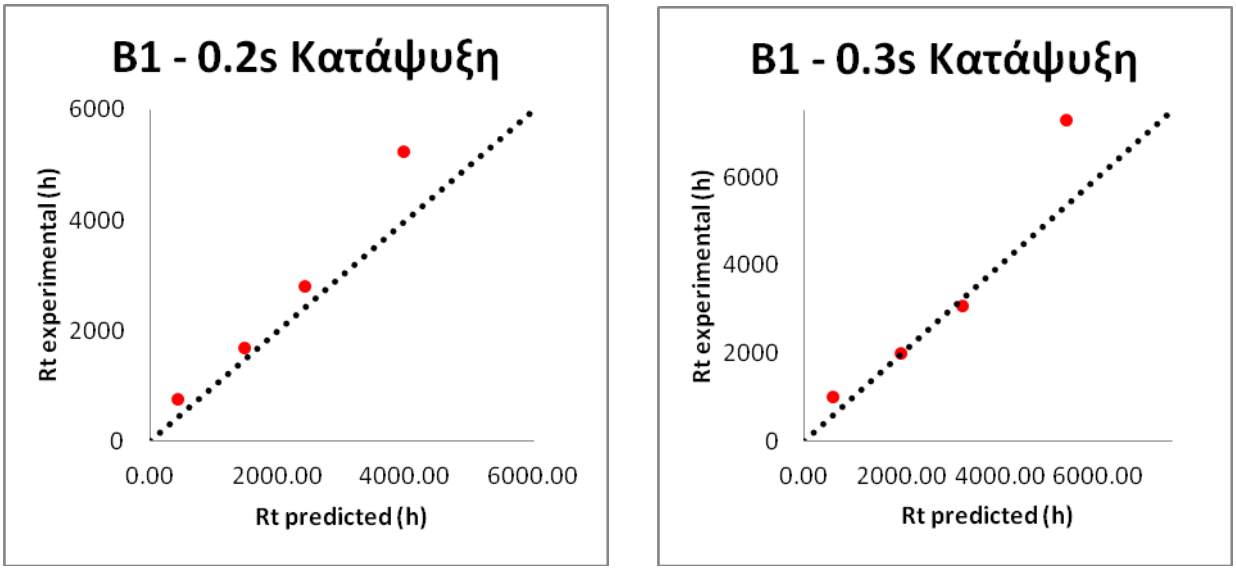
Στον επόμενο πίνακα περιέχονται οι θεωρητικοί χρόνοι απόκρισης των φωτοχημικών TTI B1 σε θερμοκρασίες κατάψυξης.

Πίνακας 5.42 *Διάρκεια ζωής σε ώρες των φωτοχημικών On –Vu B1 TTI's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες κατάψυξης.*

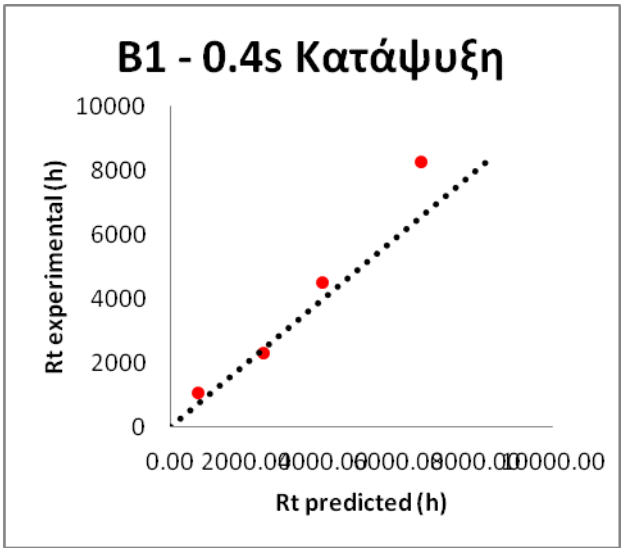
T(°C)	B1-0.05sUV	B1-0.1s UV	B1-0.2s UV	B1-0.3s UV	B1-0.4s UV
-5	152.81	265.74	448.11	601.81	738.97
-8	504.91	878.08	1480.66	1988.55	2441.74
-10	824.83	1434.46	2418.84	3248.54	3988.88
-12	1357.64	2361.05	3981.30	5346.94	6565.51
-15	2908.69	5058.46	8529.79	11455.63	14066.38



Σχήμα 5.58 *Γραμμική απεικόνιση πειραματικών και θεωρητικών χρόνων απόκρισης των φωτοχημικών TTI τύπου B1-0.05s και 0.1s UV σε θερμοκρασίες κατάψυξης.*

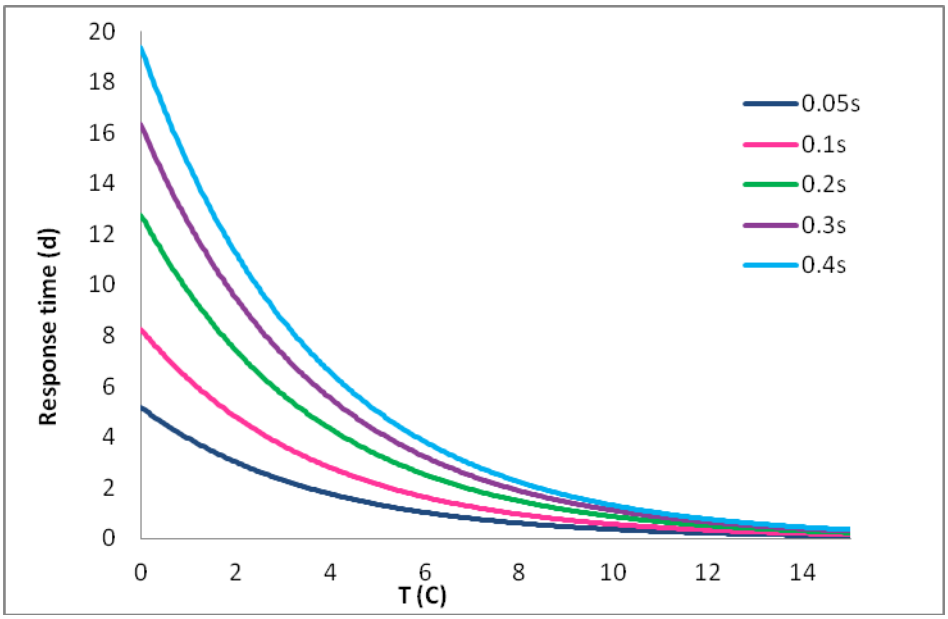


Σχήμα 5.59*Γραμμική απεικόνιση πειραματικών και θεωρητικών χρόνων απόκρισης των φωτοχημικών TTI τύπου B1-0.2s και 0.3s UV σε θερμοκρασίες κατάψυξης.*

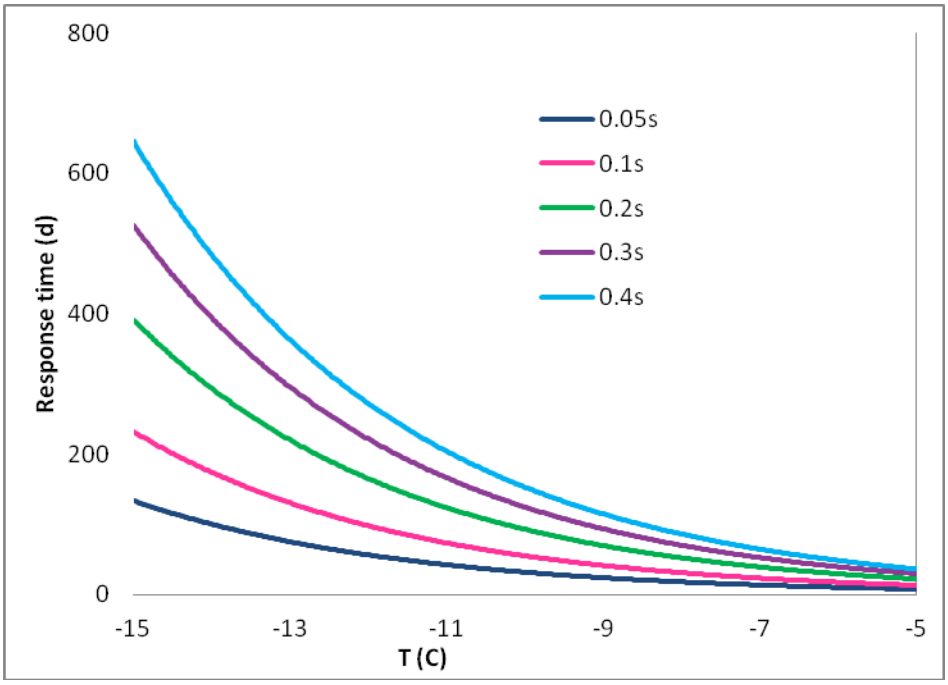


Σχήμα 5.60 *Γραμμική απεικόνιση πειραματικών και θεωρητικών χρόνων απόκρισης των φωτοχημικών TTI τύπου B1-0.4s UV σε θερμοκρασίες κατάψυξης.*

Παρατηρείται ότι οι πειραματικοί χρόνοι απόκρισης των φωτοχημικών TTI On-Vu B1 και των ενζυμικών TTI M έχουν ελάχιστη απόκλιση από τους χρόνους απόκρισης που πρόεκυψαν από τα κινητικά *μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε τύπο TTI.*
Στα διαγράμματα 5.61 και 5.62 παρουσιάζονται συνολικά οι χρόνοι ζωής των φωτοχημικών TTI τύπου B1 σε κάθε μια από τις μελετώμενες θερμοκρασίες.



Σχήμα 5.61 *Χρόνοι ζωής των φωτοχημικών TTI τύπου B1 σε κάθε μια από τις μελετώμενες θερμοκρασίες ψύξης*



Σχήμα 5.62 *Χρόνοι ζωής των φωτοχημικών TTI τύπου B1 σε κάθε μια από τις μελετώμενες θερμοκρασίες κατάψυξης*

5.6 Επεξεργασία αποτελεσμάτων οργανοληπτικού ελέγχου

Όπως αναφέρθηκε στην πειραματική διαδικασία, στην προσπάθεια αξιολόγησης της ικανότητας του καταναλωτή να αντιληφθεί τον αποχρωματισμό των δεικτών, έλαβε χώρα οργανοληπτικός έλεγχος για τους δείκτες B1 και M για όλες τις θερμοκρασιακές συνθήκες.

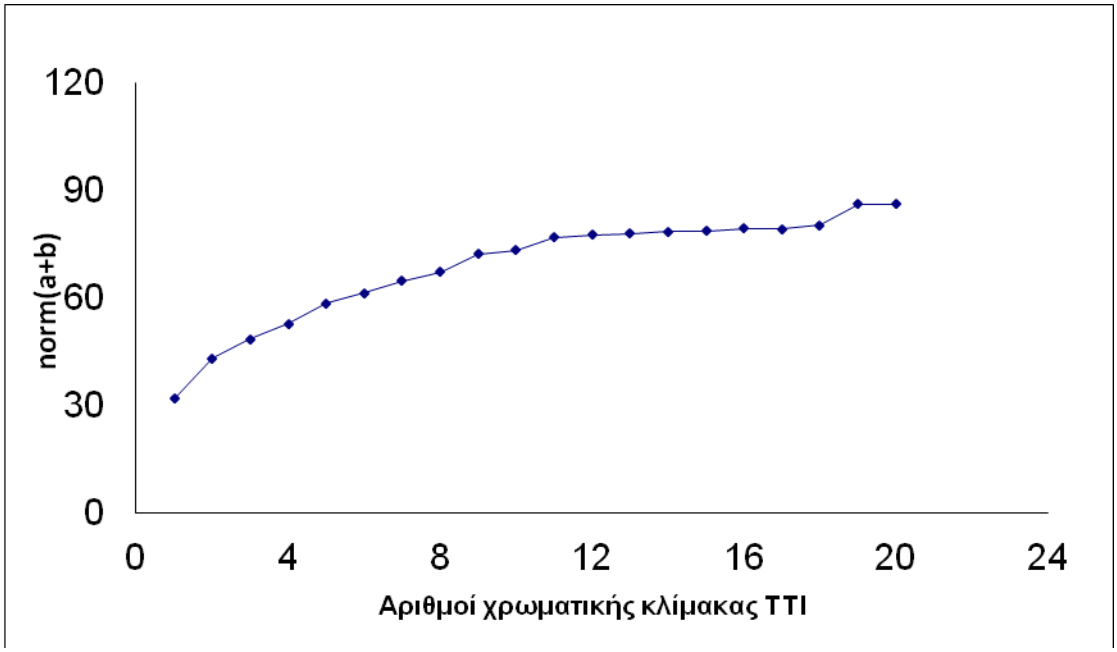
Σε κάθε μέτρηση με το χρωματόμετρο, οι δοκιμαστές αξιολογούσαν το χρώμα του εσωτερικού του δείκτη συγκρίνοντάς το με την κλίμακα που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο. Για την κατασκευή της κλίμακας αυτής αρχικά ενεργοποιήθηκε ορισμένος αριθμός TTI. Μετά την ενεργοποίησή τους λήφθηκε μέτρηση με το χρωματόμετρο σε ένα TTI και αυτό τοποθετήθηκε σε πλάκα που στη συνέχεια τοποθετήθηκε στην κατάψυξη (-40°C). Καθώς εξελισσόταν ο αποχρωματισμός των TTI σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ανά τακτά χρονικά διαστήματα λάμβανε χώρα μέτρηση ενός TTI με το χρωματόμετρο και αυτό τοποθετούνταν στην πλάκα που ακολούθως τοποθετούνταν ξανά στην κατάψυξη. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργήθηκαν χρωματικές κλίμακες τόσο για τον φωτοχημικό δείκτη B1, όσο και για τον ενζυμικό δείκτη M. Οι τιμές της κάθε χρωματικής κλίμακας παρουσιάζονται στους πίνακες 5.42 και 5.43. Κατά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων του οργανοληπτικού ελέγχου, έγινε αντιστοίχιση των απαντήσεων των δοκιμαστών με τιμές norm(a+b) (norm(a+b)obs) για τους ενζυμικούς δείκτες και ΔEobs για τους φωτοχημικούς δείκτες με χρήση των τιμών των πινάκων 5.42 και 5.43, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η αριθμητική συσχέτιση αυτών με τις πειραματικές τιμές του χρωματόμετρου.

- **Χρωματική κλίμακα ενζυμικών TTI τύπου M:**

Εικόνα 5.1 *Η χρωματική κλίμακα των TTI τύπου M*

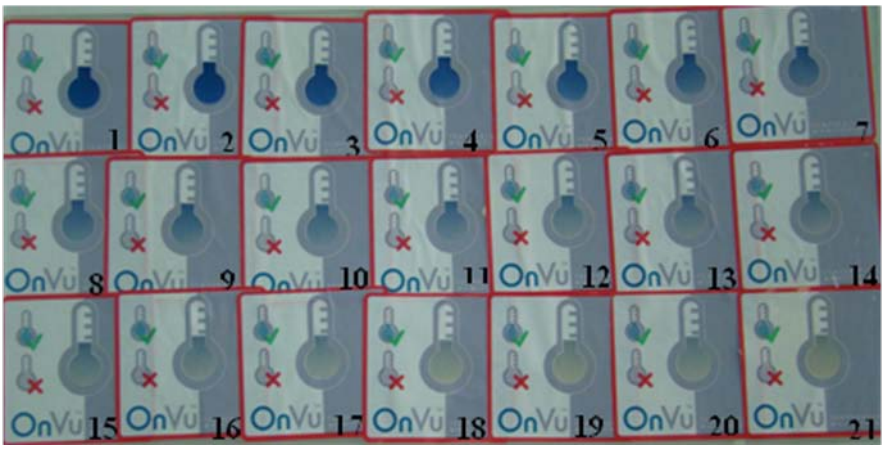
Πίνακας 5.42 *Τιμές L, a, b και norm(a+b) που αντιστοιχούν σε κάθε αριθμημένο TTI της κατασκευασθείσας χρωματικής κλίμακας των TTI τύπου M*

Χρωματική κλίμακα				
Αριθμοί	**L**	**a**	**b**	**norm(a+b)**
1	51,39	-6,95	38,76	0,000
2	46,88	-6,42	49,59	0,209
3	54,59	-5,64	54,12	0,306
4	56,31	-4,02	56,85	0,386
5	56,57	-1,28	59,74	0,490
6	55,86	-0,68	61,95	0,541
7	57,31	2,75	62,02	0,605
8	57,80	8,05	59,15	0,650
9	57,20	9,31	62,89	0,742
10	54,94	13,44	59,93	0,763
11	55,50	14,72	62,28	0,785
12	49,18	29,03	48,57	0,841
13	55,86	16,73	61,35	0,850
14	52,68	18,17	60,42	0,859
15	51,59	20,48	58,19	0,861
16	49,62	25,81	53,59	0,874
17	50,40	26,85	52,36	0,871
18	51,07	31,97	48,41	0,892
19	48,67	39,39	46,83	0,999
20	47,66	39,39	46,86	1,000



Σχήμα 5.63 *Μεταβολή της απόκρισης norm(a+b) των TTI τύπου Μ της χρωματικής κλίμακας συναρτήσει του αριθμού τους στην χρωματική κλίμακα*

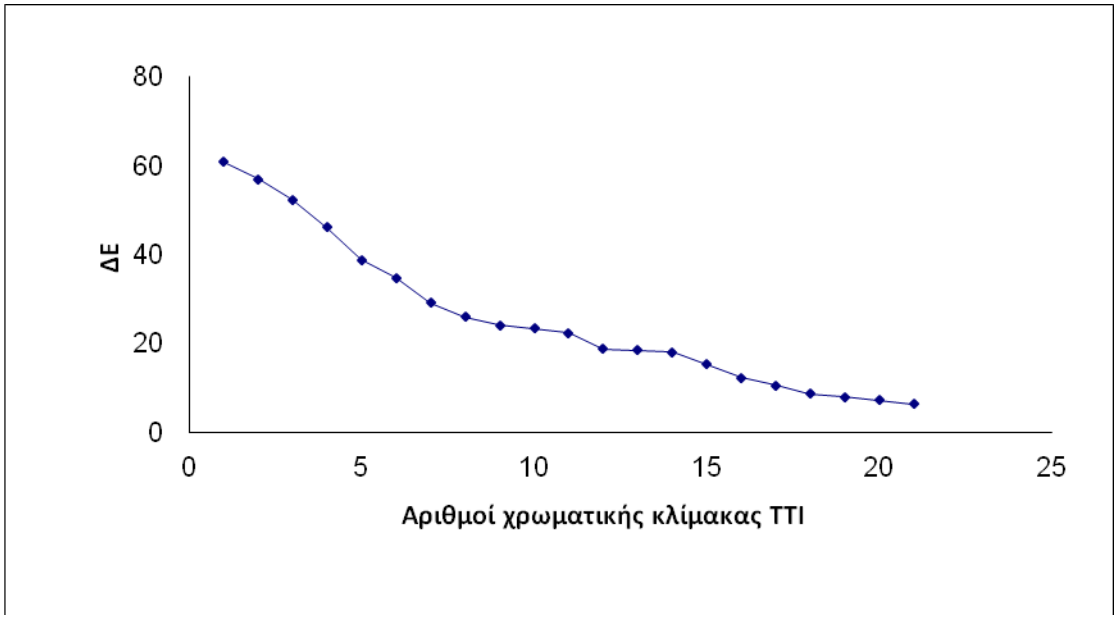
- **Χρωματική κλίμακα φωτοχημικών TTI τύπου Β1:**



Εικόνα 5.2 *Η χρωματική κλίμακα των TTI τύπου Β1*

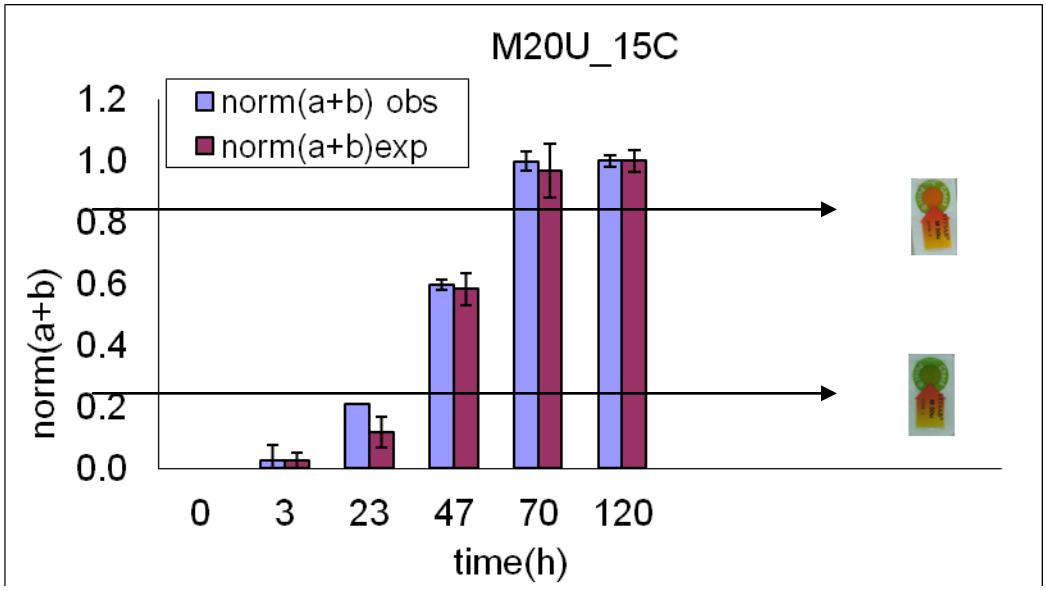
Πίνακας 5.43 *Τιμές L, a, b και norm(a+b) που αντιστοιχούν σε κάθε αριθμημένο TTI της κατασκευασθείσας χρωματικής κλίμακας των TTI τύπου B1*

Χρωματική κλίμακα				
Αριθμοί	**L**	**a**	**b**	**ΔΕ**
1	31,49	-5,78	-38,51	60,76
2	34,93	-5,55	-36,57	56,87
3	38,54	-6,53	-33,62	52,28
4	43,30	-5,39	-29,66	46,03
5	45,25	-4,65	-20,27	38,80
6	50,60	-6,00	-20,53	34,65
7	52,96	-3,72	-14,13	29,01
8	57,31	-3,78	-15,18	25,96
9	58,70	-3,96	-13,70	23,97
10	59,43	-3,46	-13,67	23,36
11	59,80	-3,65	-12,37	22,30
12	62,17	-4,26	-9,45	18,73
13	62,43	-3,68	-9,25	18,38
14	62,84	-3,86	-9,27	18,05
15	64,37	-3,93	-6,36	15,27
16	66,83	-3,54	-4,39	12,20
17	67,96	-3,63	-2,54	10,50
18	69,46	-3,73	0,17	8,57
19	70,10	-3,49	0,92	7,91
20	72,33	-3,80	4,90	7,20
21	74,30	-3,26	5,59	6,29

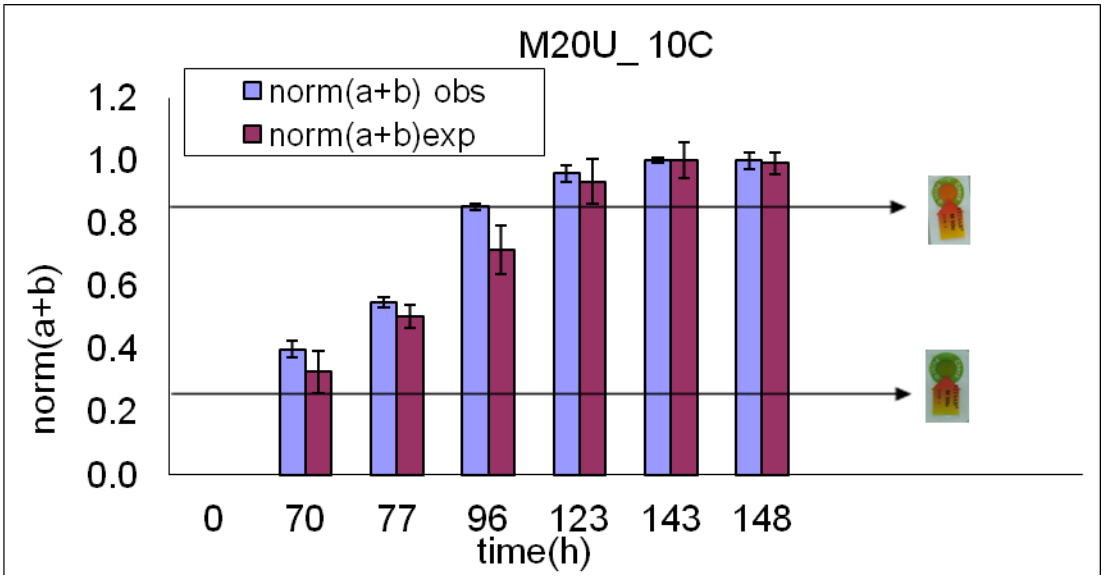


Σχήμα 5.64 *Μεταβολή της απόκρισης ΔΕ των TTI τύπου B1 της χρωματικής κλίμακας συναρτήσει του αριθμού τους στην χρωματική κλίμακα*

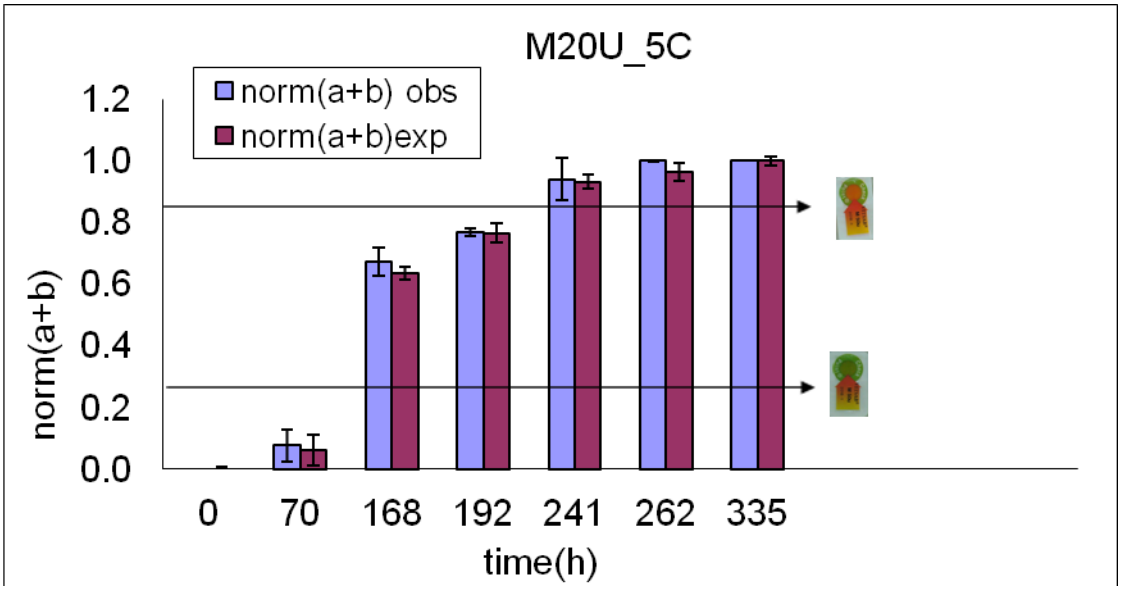
Στα επόμενα διαγράμματα απεικονίζονται η μεταβολή της πειραματικής απόκρισης norm(a+b)exp και της παρατηρούμενης απόκρισης norm(a+b)obs συναρτήσει του χρόνου για το δείκτη M-20U για θερμοκρασίες 15, 10, 5, 2.5, 0, -5, -8, -10, -12 και -15°C.



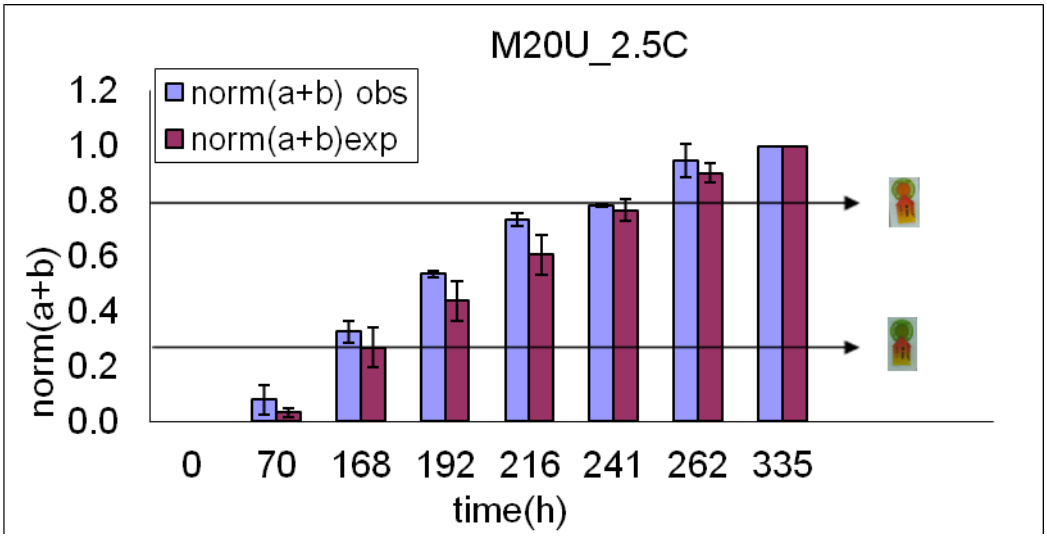
Σχήμα 5.64 *Μεταβολή της πειραματικής απόκρισης norm(a+b)exp και της παρατηρούμενης απόκρισης norm(a+b)obs συναρτήσει του χρόνου για το δείκτη M-20U για T=15°C*



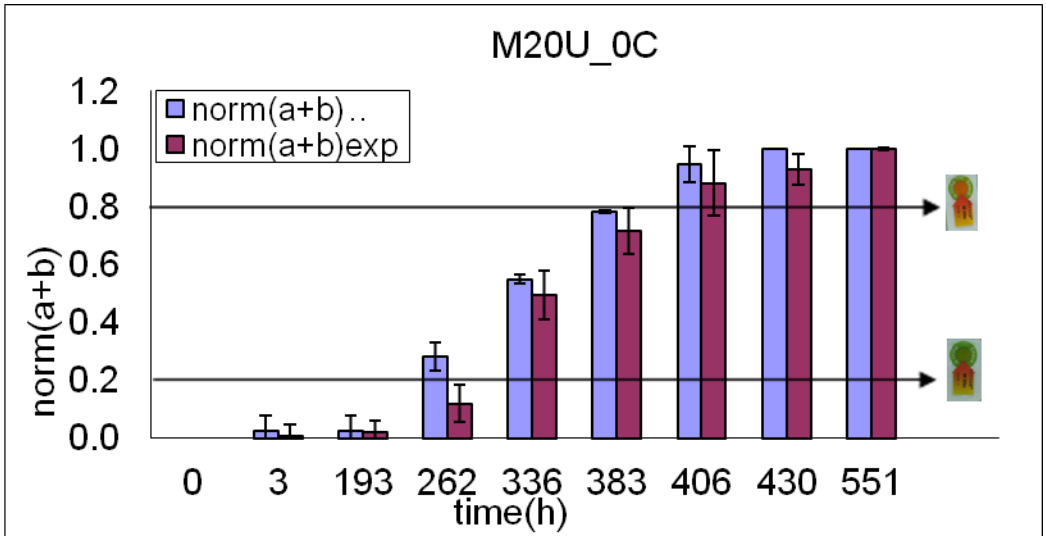
Σχήμα 5.65 *Μεταβολή της πειραματικής απόκρισης norm(a+b)exp και της παρατηρούμενης απόκρισης norm(a+b)obs συναρτήσει του χρόνου για το δείκτη M-20U για T=10°C*



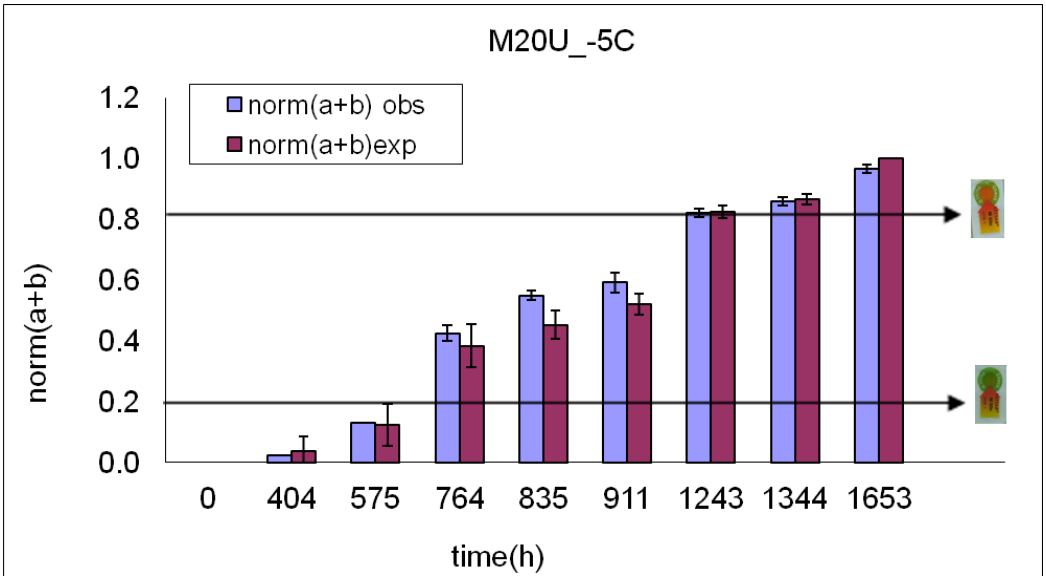
Σχήμα 5.66 *Μεταβολή της πειραματικής απόκρισης norm(a+b)exp και της παρατηρούμενης απόκρισης norm(a+b)obs συναρτήσει του χρόνου για το δείκτη M-20U για T=5 ^{o}C*



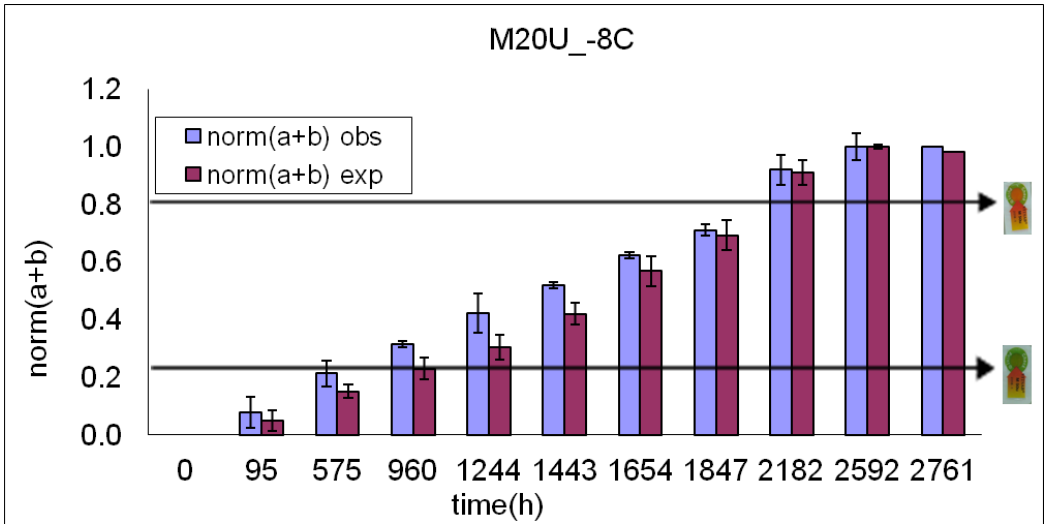
Σχήμα 5.67 *Μεταβολή της πειραματικής απόκρισης norm(a+b)exp και της παρατηρούμενης απόκρισης norm(a+b)obs συναρτήσει του χρόνου για το δείκτη M-20U για T=2.5 ^{o}C*



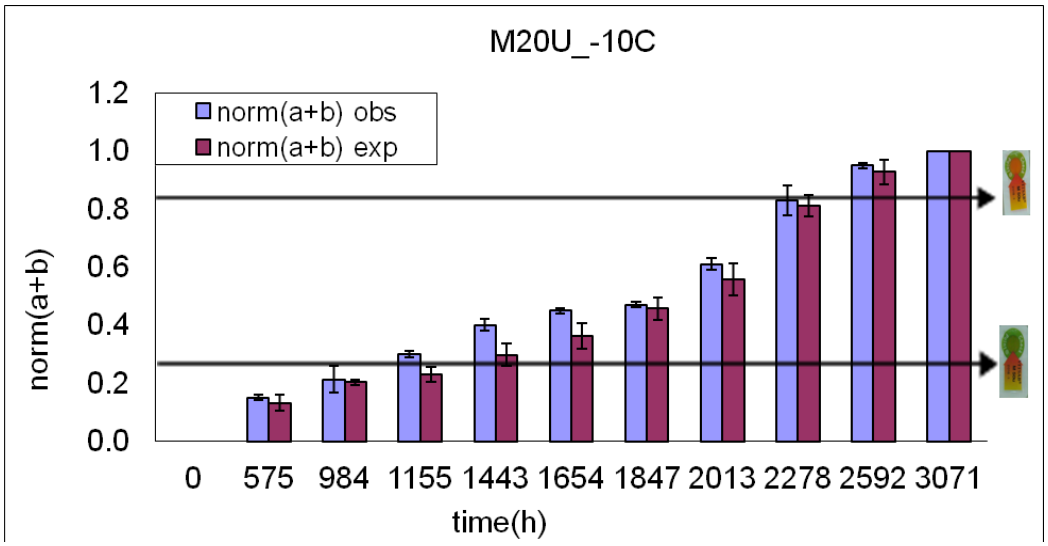
Σχήμα 5.68 *Μεταβολή της πειραματικής απόκρισης norm(a+b)exp και της παρατηρούμενης απόκρισης norm(a+b)obs συναρτήσει του χρόνου για το δείκτη M-20U για T=0 ^{o}C*



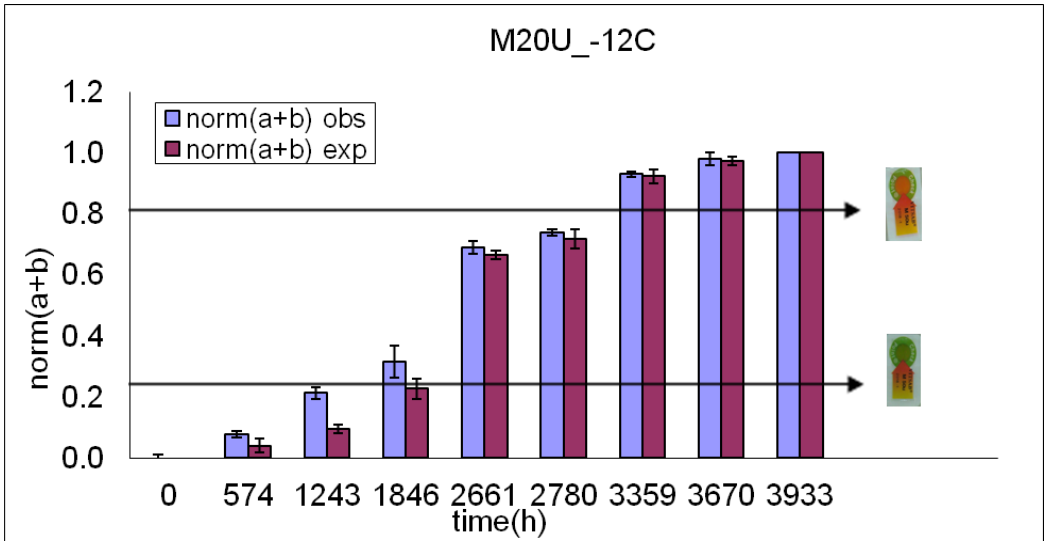
Σχήμα 5.69 *Μεταβολή της πειραματικής απόκρισης norm(a+b)exp και της παρατηρούμενης απόκρισης norm(a+b)obs συναρτήσει του χρόνου για το δείκτη M-20U για T=-5 ^{o}C*



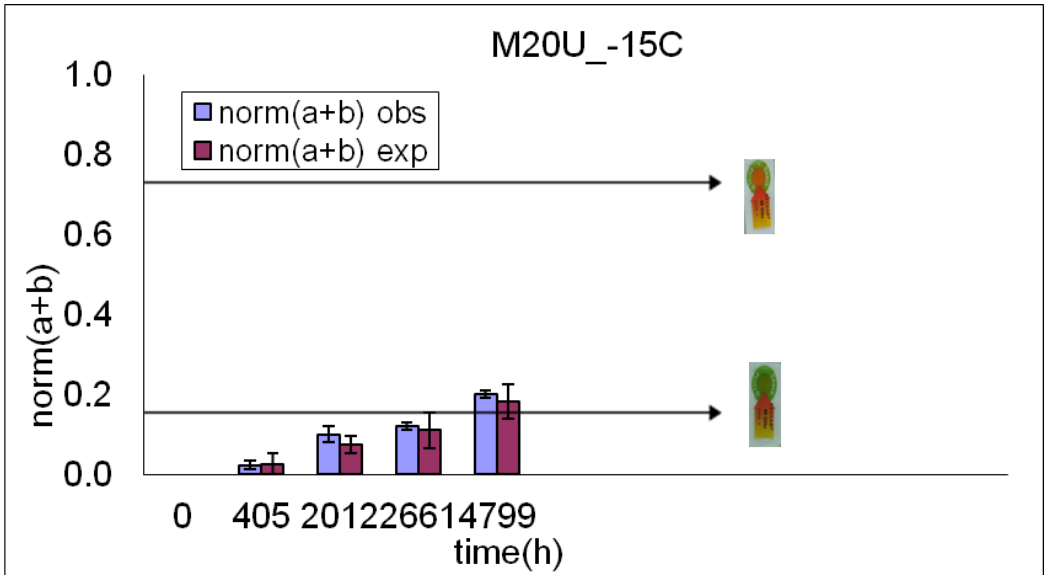
Σχήμα 5.70 *Μεταβολή της πειραματικής απόκρισης norm(a+b)exp και της παρατηρούμενης απόκρισης norm(a+b)obs συναρτήσει του χρόνου για το δείκτη M-20U για T=-8°C*



Σχήμα 5.71 *Μεταβολή της πειραματικής απόκρισης norm(a+b)exp και της παρατηρούμενης απόκρισης norm(a+b)obs συναρτήσει του χρόνου για το δείκτη M-20U για T=-10°C*



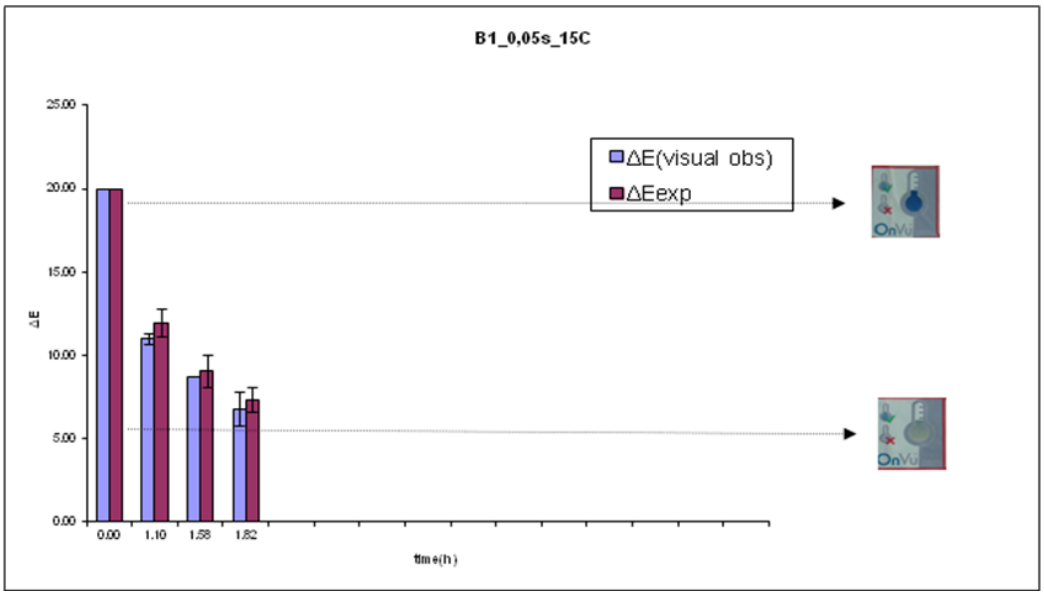
Σχήμα 5.72 *Μεταβολή της πειραματικής απόκρισης norm(a+b)exp και της παρατηρούμενης απόκρισης norm(a+b)obs συναρτήσει του χρόνου για το δείκτη M-20U για T=-12°C*



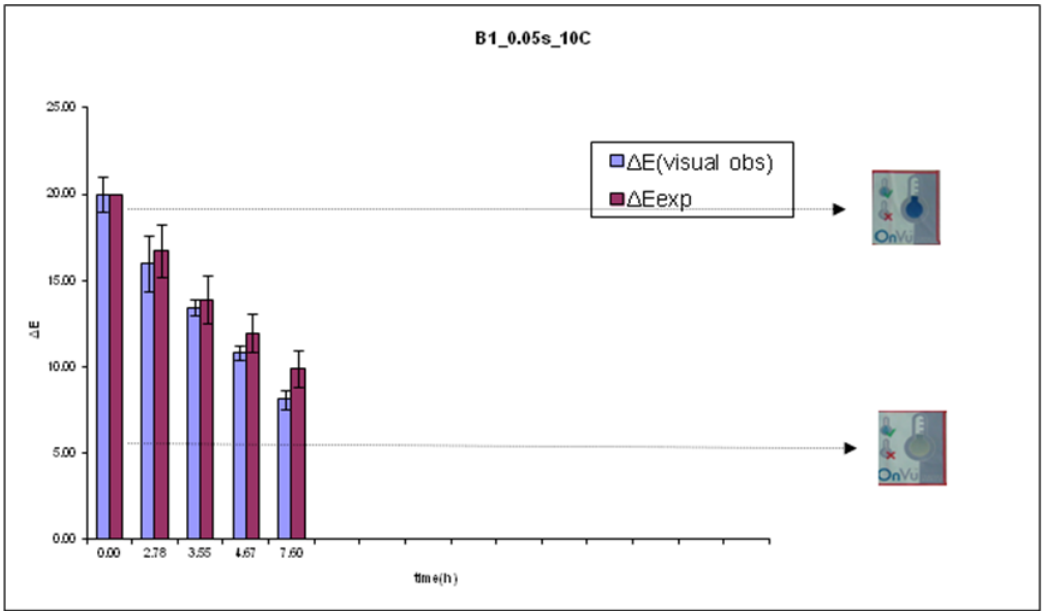
Σχήμα 5.73 *Μεταβολή της πειραματικής απόκρισης norm(a+b)exp και της παρατηρούμενης απόκρισης norm(a+b)obs συναρτήσει του χρόνου για το δείκτη M-20U για T=-15°C*

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι οι τιμές των norm(a+b)obs είναι μεγαλύτερες από τις τιμές των norm(a+b)exp. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι οι καταναλωτές αντιλαμβάνονται την χρωματική διαφοροποίηση των TTI πιο γρήγορα από ότι πραγματικά εξελίσσεται η διαδικασία μεταβολής του χρώματος από πράσινο σε κόκκινο. Επομένως, αντιλαμβάνονται πιο σύντομα το σημείο λήξης του TTI και κατ' επέκταση του τροφίμου

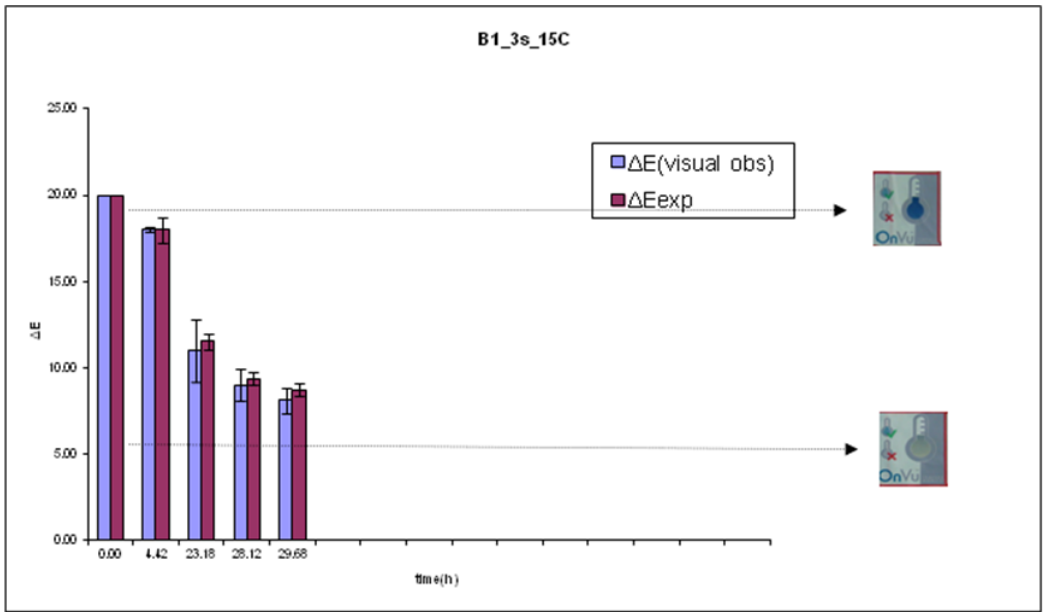
Στα επόμενα διαγράμματα απεικονίζονται η μεταβολή της πειραματικής απόκρισης ΔEexp και της παρατηρούμενης απόκρισης ΔEobs συναρτήσει του χρόνου για το δείκτη B1-0.05s για θερμοκρασίες 15, 10, 5, 2.5, 0, -5, -8, -10, -12 και -15°C.



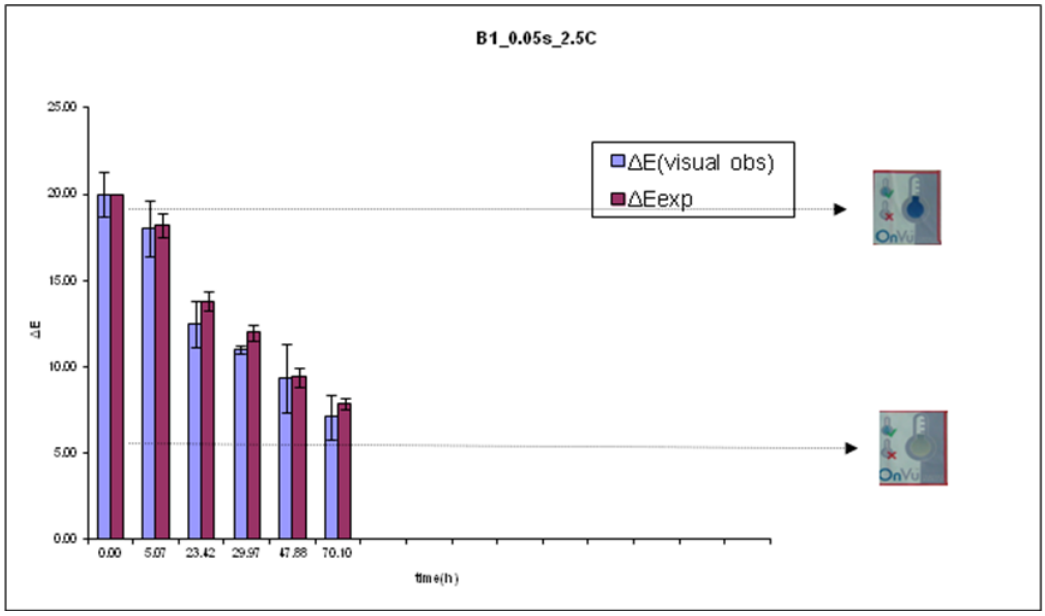
Σχήμα 5.74 *Διάγραμμα τιμών ΔEexp και ΔEobs για το δείκτη B1-0.05s για θερμοκρασία 15°C*



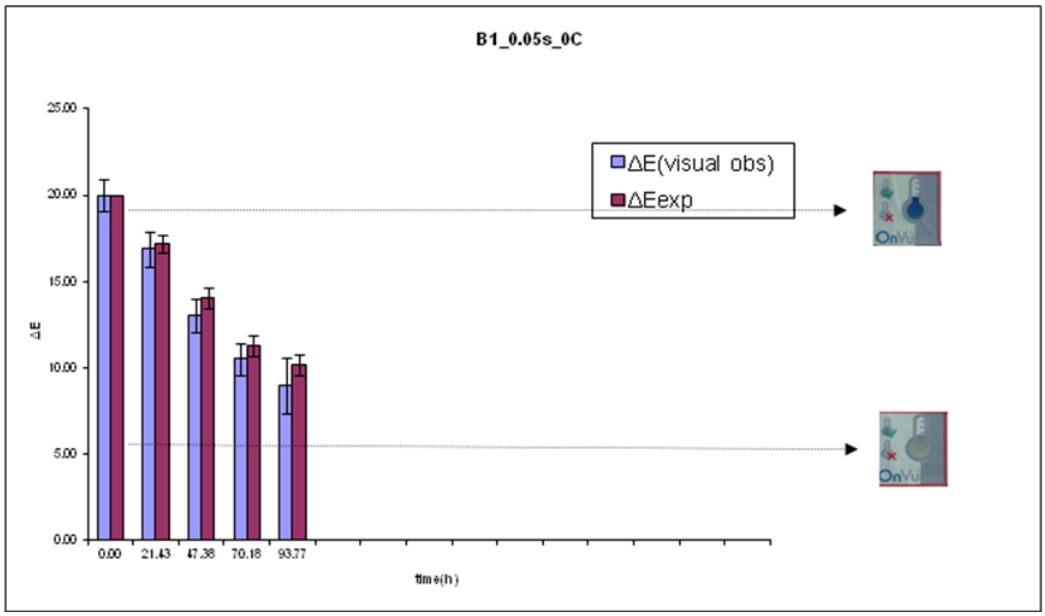
Σχήμα 5.75 *Διάγραμμα τιμών ΔEexp και ΔEobs για το δείκτη B1-0.05s για θερμοκρασία 10°C*



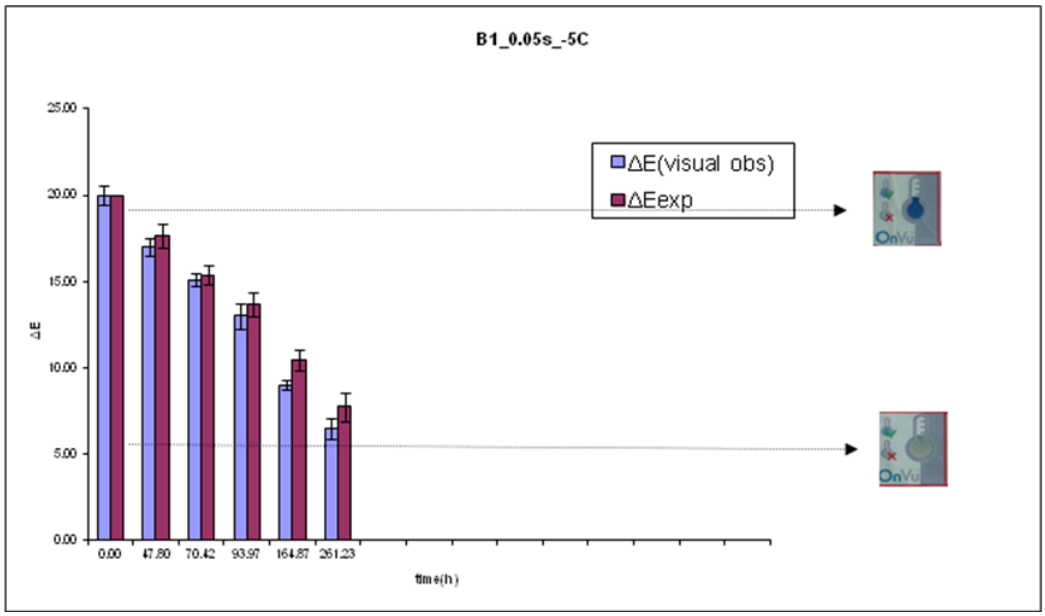
Σχήμα 5.76 *Διάγραμμα τιμών ΔEexp και ΔEobs για το δείκτη B1-0.05s για θερμοκρασία 5°C*



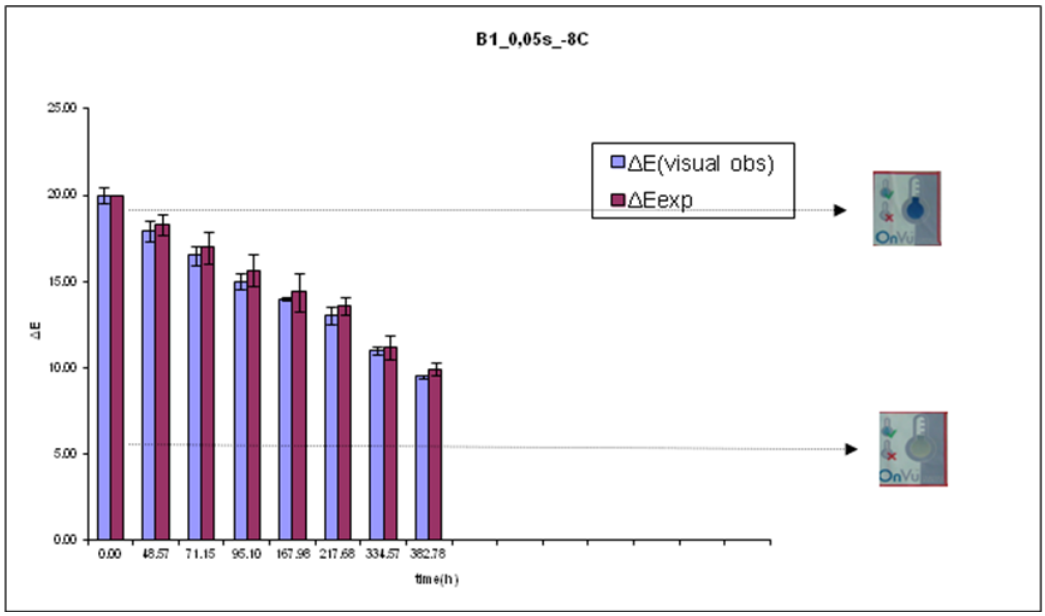
Σχήμα 5.77 *Διάγραμμα τιμών ΔEexp και ΔEobs για το δείκτη B1-0.05s για θερμοκρασία 2.5^{o}C*



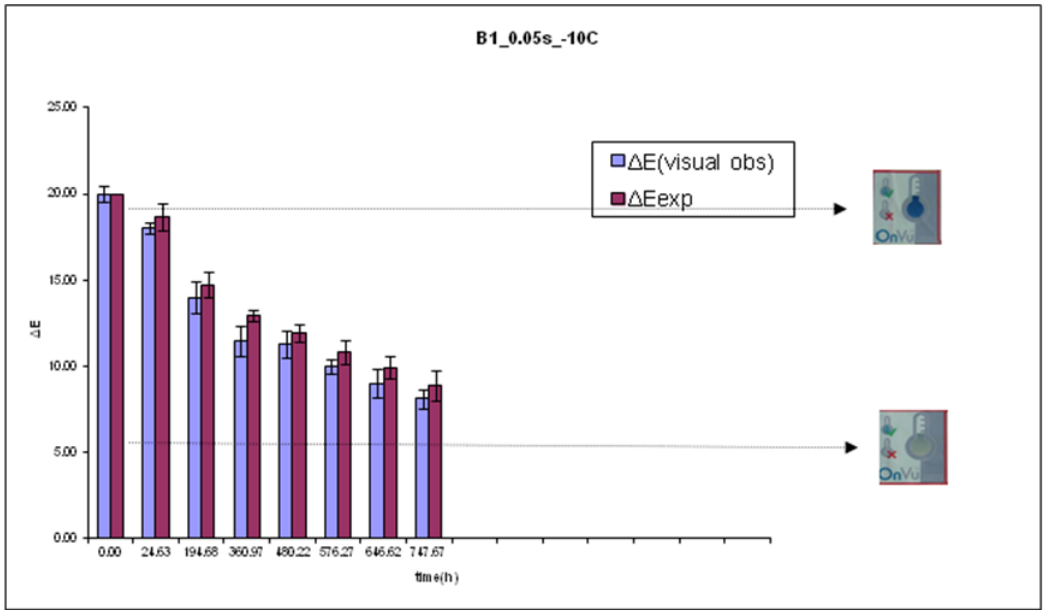
Σχήμα 5.78 *Διάγραμμα τιμών ΔEexp και ΔEobs για το δείκτη B1-0.05s για θερμοκρασία 0°C*



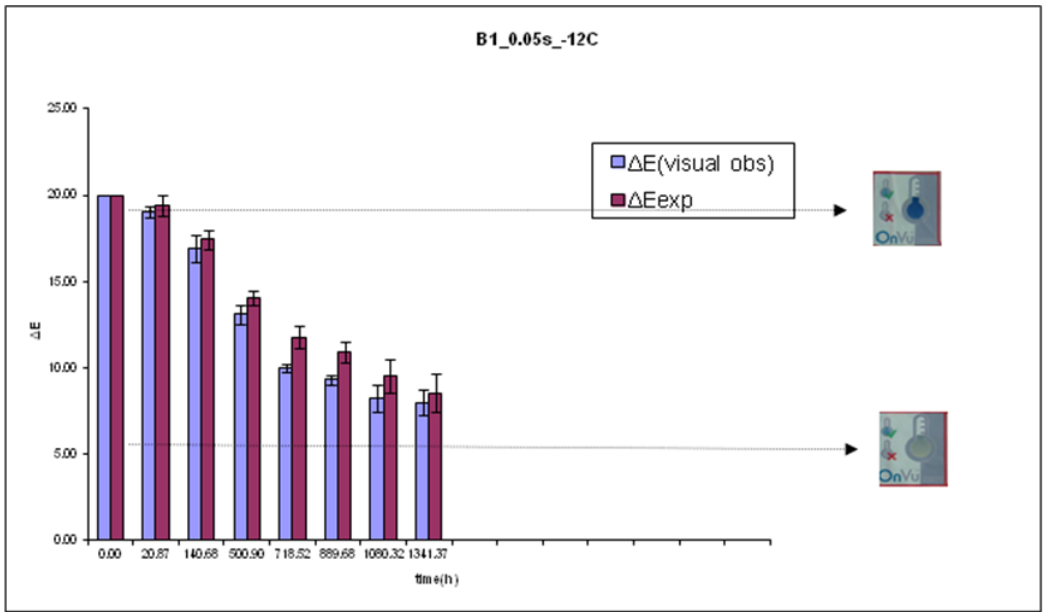
Σχήμα 5.79 *Διάγραμμα τιμών ΔEexp και ΔEobs για το δείκτη B1-0.05s για θερμοκρασία -5°C*



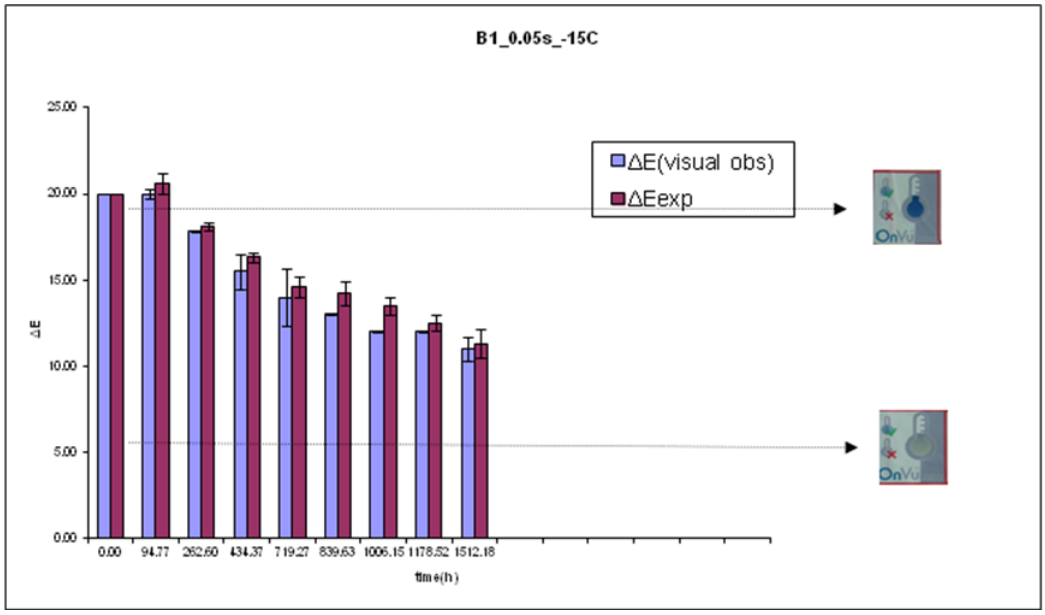
Σχήμα 5.80 *Διάγραμμα τιμών ΔEexp και ΔEobs για το δείκτη B1-0.05s για θερμοκρασία -8°C*



Σχήμα 5.81 *Διάγραμμα τιμών ΔEexp και ΔEobs για το δείκτη B1-0.05s για θερμοκρασία -10°C*



Σχήμα 5.82 *Διάγραμμα τιμών ΔEexp και ΔEobs για το δείκτη B1-0.05s για θερμοκρασία -12°C*



Σχήμα 5.83 *Διάγραμμα τιμών ΔEexp και ΔEobs για το δείκτη B1-0.05s για θερμοκρασία -15°C*

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι για όλους τους χρόνους ενεργοποίησης οι τιμές των ΔEobs είναι μικρότερες από τις τιμές των ΔEexp. Συμπεραίνεται, λοιπόν, ότι οι καταναλωτές αντιλαμβάνονται τον αποχρωματισμό των TTI πιο γρήγορα από ότι πραγματικά εξελίσσεται η διαδικασία αποχρωματισμού του, επομένως, θα αντιλαμβάνονται πιο σύντομα το σημείο λήξης του TTI και κατ' επέκταση του τροφίμου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Εφαρμογή των TTI για την πρόβλεψη της εναπομένουσας διάρκειας ζωής κατά τη συντήρηση κατεψυγμένων θαλασσινών

6.1 Εισαγωγή

Αντικείμενο του κεφαλαίου αποτέλεσε αρχικά, όπως προαναφέρθηκε, η μελέτη για την επιλογή των κατάλληλων TTI για την παρακολούθηση της ποιότητας κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου. Ακολούθησε μελέτη επαλήθευσης των αποτελεσμάτων που προέκυψαν μέσω πειραμάτων προσομοίωσης της αλυσίδας κατάψυξης των συγκεκριμένων προϊόντων εργαστηριακά, η διαχείριση της οποίας πραγματοποιούνταν με τη χρήση των επιλεγμένων TTI.

Για τη συγκεκριμένη μελέτη αρχικά με χρήση συνολικών μαθηματικών μοντέλων βάσει των οποίων προσδιορίστηκαν τα κινητικά χαρακτηριστικά καθώς και οι χρόνοι ζωής τόσο των TTI, όσο και των κατεψυγμένων προϊόντων, πραγματοποιήθηκε συσχέτιση των χρόνων απόκρισης των μελετηθέντων εζυμικών και φωτοχημικών δεικτών με το χρόνο ζωής των προϊόντων για την εύρεση του κατάλληλου TTI ανά περίπτωση.

Οι κυριότεροι παράγοντες προσδιορισμού της υποβάθμισης της ποιότητας των θαλασσινών σε θερμοκρασίες κατάψυξης θεωρήθηκαν οι ολικές πτητικές αζωτούχες ενώσεις (TVB-N), η οξείδωση των λιπαρών (TBA) και τα αποτελέσματα του οργανοληπτικού ελέγχου του τροφίμου (sensory test).

Βάσει των πειραμάτων προσομοίωσης που ακολούθησαν, κατά τη διάρκεια των οποίων μελετούνταν η κυριότεροι παράγοντες υποβάθμισης της ποιότητας των προϊόντων καθώς και η απόκριση των επισυναπτόμενων σε κάθε περίπτωση TTI, έγινε προσπάθεια επαλήθευσης των μαθηματικών μοντέλων προσδιορισμου της ποιότητας των προϊόντων που είχαν προκύψει πειραματικά.

Τέλος, στόχο αποτέλεσε η μετάφραση της ένδειξης του TTI σε ποιότητα και σε εναπομένουσα διάρκεια ζωής του τροφίμου.

6.2 Συσχέτιση των ενζυμικών και φωτοχημικών TTI με το χρόνο ζωής κατεψυγμένων τροφίμων

Όπως έχει αναφερθεί ήδη, κύριο σκοπό της διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε, εκτός από τη μελέτη της απόκρισης διαφόρων τύπων TTI, η επιλογή κατάλληλων δεικτών για τη παρακολούθηση του χρόνο-θερμοκρασιακού προφίλ του τροφίμου, και κατά συνέπεια της ποιότητάς του. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η ποιότητα κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου κατά τη συντήρηση και διακίνηση τους σε πραγματικές συνθήκες.

Για το σκοπό αυτό έγινε χρήση των πειραματικων χρόνων ζωής των συγκεκριμένων θαλασσινών, οι οποίοι παρουσιάζονται στους πίνακες 6.1 και 6.2 που ακολουθούν (Giannoglou *et al*, 2013).

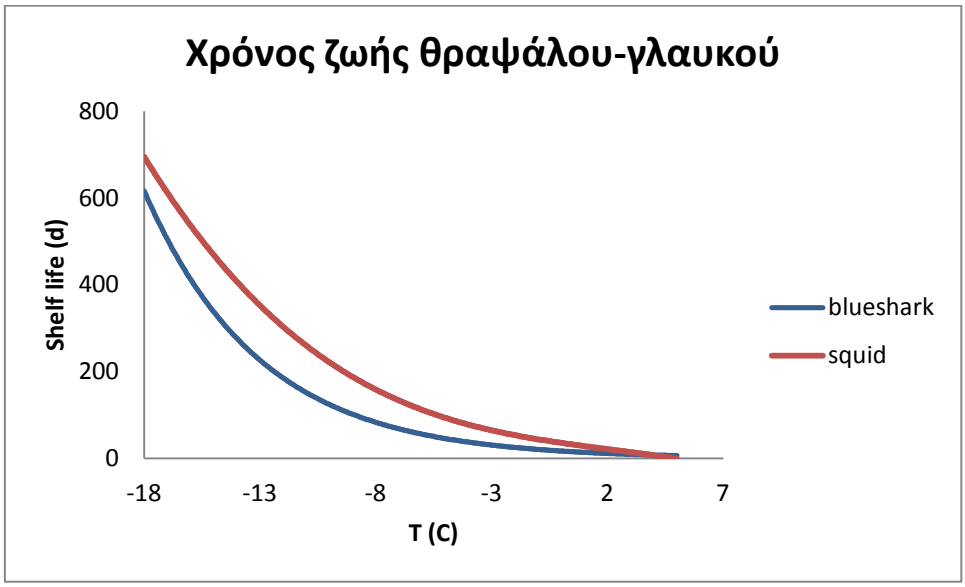
Πίνακας 6.1 *Χρόνοι ζωής φιλέτων γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασίες 5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*

Shelf life φιλέτων γλαυκοκαρχαρία	
T (^{o}C)	**SL (days)**
5	8
0	11
-5	48
-8	86
-12	187
-15	342
-18	633

Πίνακας 6.2 *Χρόνοι ζωής θραψάλου σε θερμοκρασίες 5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*

Shelf life θραψάλου	
T (^{o}C)	**SL (days)**
5	6
0	12
-5	112
-8	169
-12	295
-15	454
-18	705

Στο επόμενο διάγραμμα παρουσιάζεται ο χρόνος ζωής των φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου για θερμοκρασίες 5, 0, -5, -8, -10,-12 ,-15 και -18°C.



Σχήμα 6.1 *Χρόνος ζωής (shelf life) φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου σε θερμοκρασίες 5, 0, -5, -8, -10,-12 ,-15 και -18°C*

6.2.1 Συσχέτιση του χρόνου ζωής φιλέτων γλαυκοκαρχαρία με την απόκριση των ενζυμικών TTI τύπου M

Στο προηγούμενο κεφάλαιο υπολογίστηκαν οι θεωρητικοί χρόνοι απόκρισης των ενζυμικών TTI τύπου M με συγκεντρώσεις 5, 10, 15 και 20U.

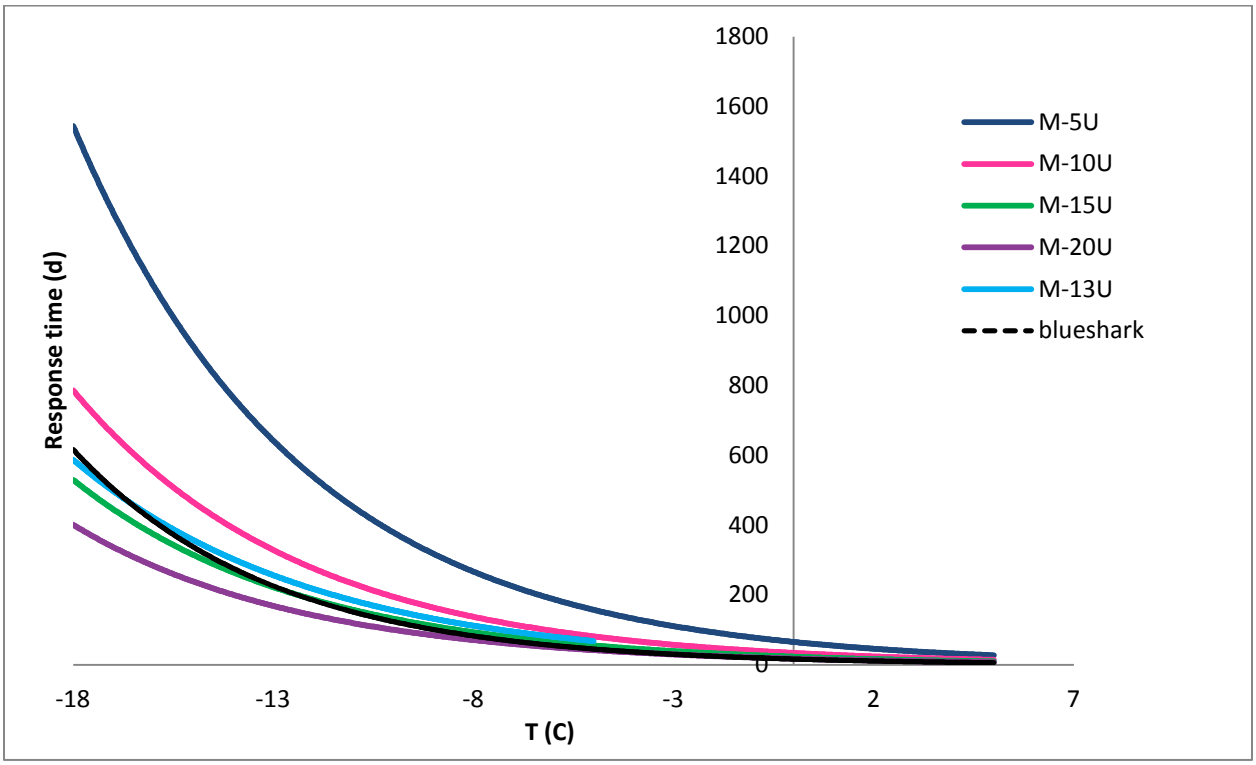
Στην προσπάθεια εύρεσης της κατάλληλης συγκέντρωσης υποστρώματος ενζυμικού δείκτη M για την παρακολούθηση της υποβάθμισης της ποιότητας των κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία χρησιμοποιήθηκαν τα συνολικά μαθηματικά μοντέλα, που προσδιορίστηκαν σε συνθήκες ψύξης και κατάψυξης, για τον υπολογισμό του χρόνου λήξης νέων δεικτών, εφόσον ο χρόνος λήξης των ήδη μελετηθέντων δεικτών ήταν μεγαλύτερος ή μικρότερος από αυτόν του τροφίμου. Ο δείκτης τύπου M-13U κρίθηκε ο καταλληλότερος.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής των ενζυμικών δεικτών M-5U, M-10U, M-13U, M-15U και M-20U υπολογισμένοι από τα μαθηματικά μοντέλα που προσδιορίστηκαν για θερμοκρασίες 5, 0, -5, -8, -10, -12, -15 και -18^{0}C.

Πίνακας 6.3 *Θεωρητικοί χρόνοι απόκρισης σε ημέρες των ενζυμικών TTI τύπου M για θερμοκρασίες* 5, 0, -5, -8, -10, -12, -15 και -18^{0}C.

	Είδος Ενζυμικού TTI				
T(^{o}C)	**M-5U**	**M-10U**	**M-13U**	**M-15U**	**M-20U**
5	29.7	15.6	12.2	10.7	8.2
2.5	40.5	21.2	16.6	14.5	11.1
0	55.6	29.1	22.8	20.0	15.3
-5	174.2	89.2	69.3	60.4	45.8
-8	280.9	143.9	111.8	97.4	73.9
-10	388.6	199.1	154.7	134.8	102.2
-12	540.3	276.8	215.0	187.4	142.1
-15	894.4	458.3	356.0	310.2	235.2
-18	1498.1	767.6	596.2	519.5	394.0

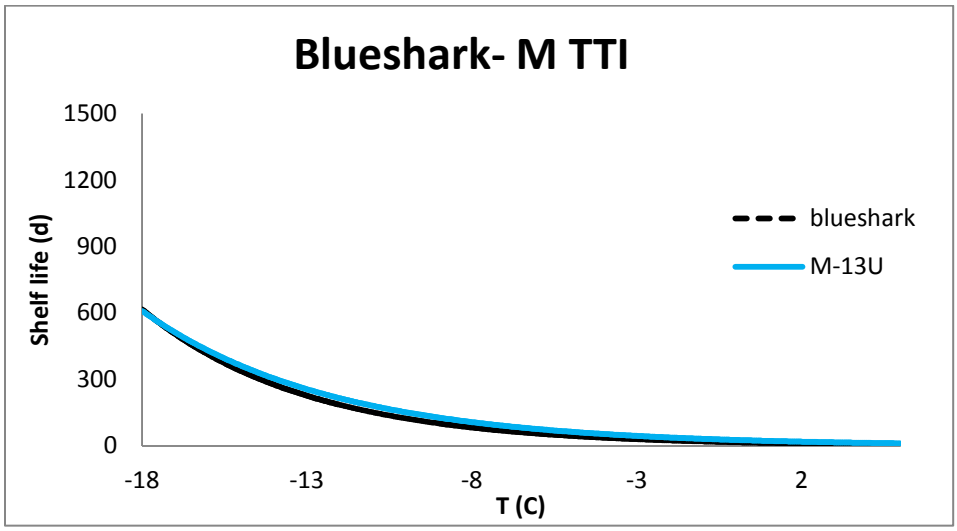
Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η απεικόνιση αυτών διαγραμματικά.



Σχήμα 6.2 *Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης ενζυμικών TTI με το χρόνο ζωής φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για τις θερμοκρασίες 5, 2.5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι το ενζυμικό TTI M-13U θα μπορούσε να συσχετιστεί με τα δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία, καθώς παρουσιάζει την καλύτερη δυνατή προσέγγιση για τις διάφορες μελετούμενες θερμοκρασίες.

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η συσχέτιση του συγκεκριμένου TTI με το τρόφιμο.



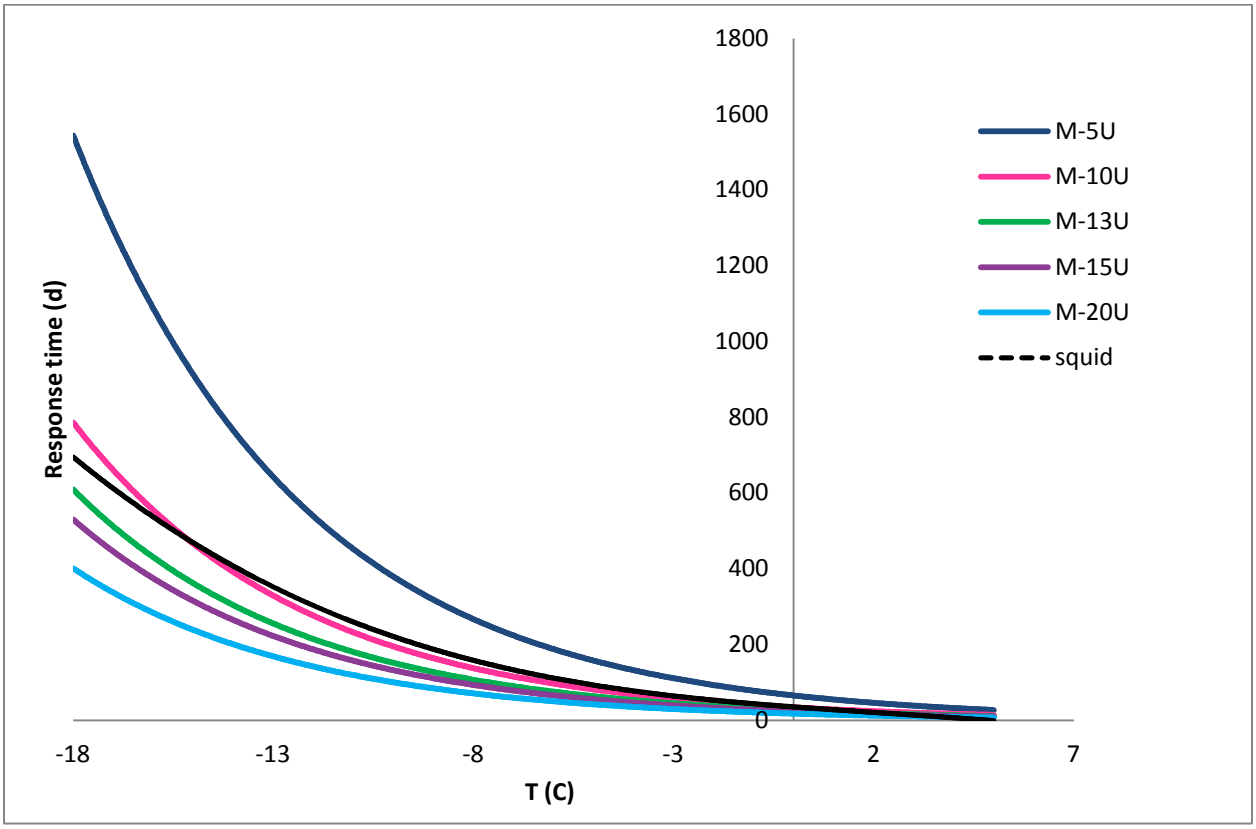
Σχήμα 6.3 *Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης ενζυμικού δείκτη M-13U με το χρόνο ζωής φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για τις θερμοκρασίες 5, 2.5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*

Παρατηρείται μάλιστα οτι το TTI M-13U ακολουθεί αρκετά καλά τη καμπύλη του χρόνου ζωής του τροφίμου.

6.2.2 Συσχέτιση του χρόνου ζωής θραψάλου με την απόκριση των ενζυμικών TTI τύπου M

Στη προσπάθεια εύρεσης της κατάλληλης συγκέντρωσης υποστρώματος ενζυμικού δείκτη M για τα δείγματα θραψάλου, όπως και για τα δείγματα των φιλέτων γλαυκοκαρχαρία, χρησιμοποιήθηκαν τα συνολικά μαθηματικά μοντέλα, που προσδιορίστηκαν σε συνθήκες ψύξης και κατάψυξης, για τον υπολογισμό του χρόνου λήξης νέων δεικτών. Ο δείκτης τύπου M-10U κρίθηκε ο καταλληλότερος.

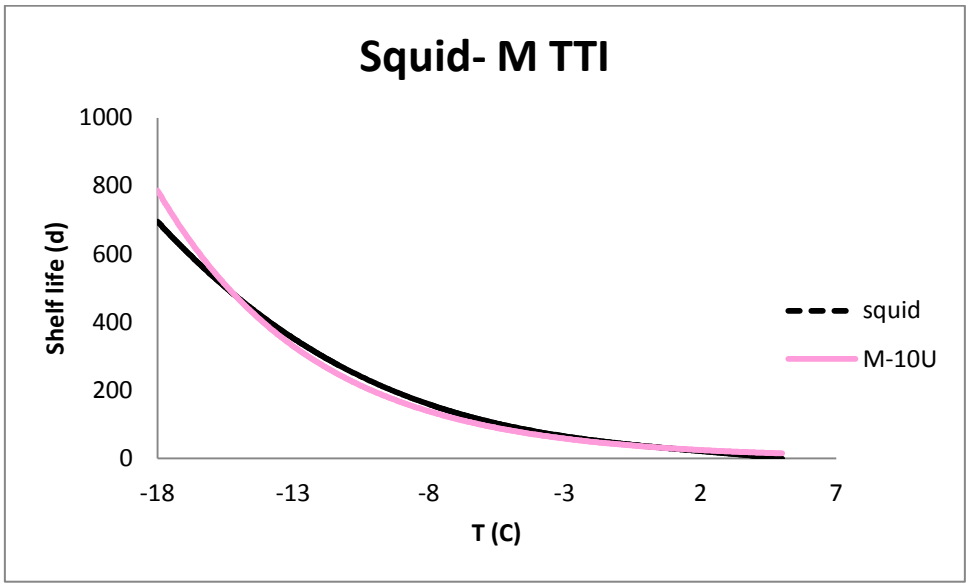
Τα δεδομένα των πlνάκων 6.2 και 6.3 χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του σχήματος που ακολουθεί και συσχετίζει τους θεωρητικούς χρόνους απόκρισης των ενζυμικών TTI τύπου M με το χρόνο ζωής δειγμάτων θραψάλου.



Σχήμα 6.4 *Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης ενζυμικών TTI τύπου M με το χρόνο ζωής δειγμάτων θραψάλου για τις θερμοκρασίες 5, 2.5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι το ενζυμικό TTI M-10U θα μπορούσε να συσχετιστεί με τα δείγματα θραψάλου, καθώς παρουσιάζει τη καλύτερη δυνατή προσέγγιση για τις διάφορες μελετούμενες θερμοκρασίες.

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η συσχέτιση του συγκεκριμένου TTI με το τρόφιμο.



Σχήμα 6.5 *Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης ενζυμικού δείκτη M-10U με το χρόνο ζωής δειγμάτων θραψάλου για τις θερμοκρασίες 5, 2.5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*

Παρατηρείται μάλιστα οτι το TTI M-10U ακολουθεί τη καμπύλη του χρόνου ζωής του τροφίμου για τις περισσότερες θερμοκρασιες που μελετήθηκαν. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των *-15°C* το TTI εμφανίζεται να λήγει ελάχιστα γρηγορότερα προστατεύοντας τον καταναλωτή από πιθανή κατανάλωση μη αποδεκτής ποιότητας προϊόντος. 0 δείκτης λήγει πιο αργά απο το τρόφιμο στις συνιστώμενες θερμοκρασίες κατάψυξης (T<-15°C), όπου η ημερομηνία λήξης ορίζεται από την ημερομηνία *"ανάλωσης εώς.."* που αναγράφεται στο προϊόν.

6.2.3 Συσχέτιση του χρόνου ζωής φιλέτων γλαυκοκαρχαρία με την απόκριση των φωτοχημικών TTI τύπου B1

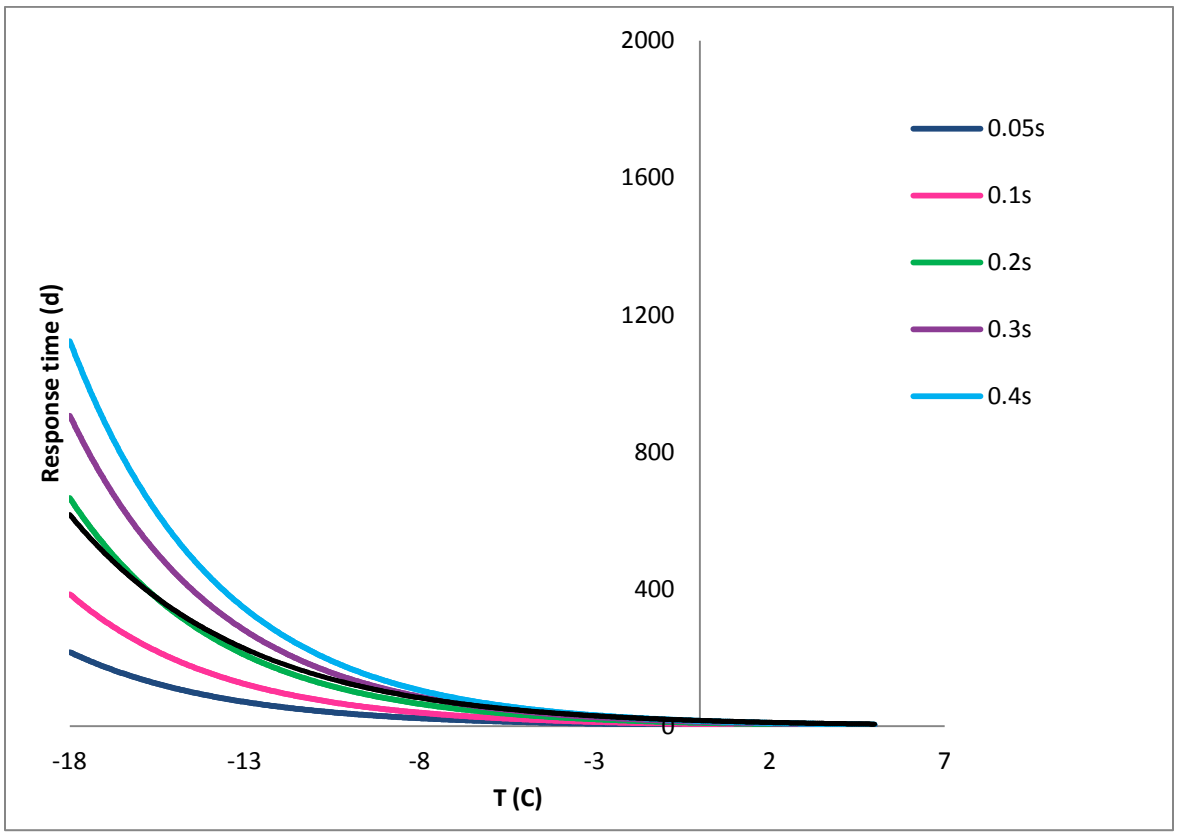
Στην προσπάθεια εύρεσης του κατάλληλου χρόνου ενεργοποίησης του φωτοχημικού δείκτη B1, ώστε να ταιριάζει με το χρονο-θερμοκρασιακό προφίλ του γλαυκοκαρχαρία, χρησιμοποιήθηκαν τα συνολικά μαθηματικά μοντέλα, που προσδιορίστηκαν σε συνθήκες ψύξης και κατάψυξης. Ο δείκτης τύπου B1 με χρόνο ενεργοποίησης 0.3s κρίθηκε ο καταλληλότερος για τα δείγματα των φιλέτων γλαυκού.

Στο πέμπτο κεφάλαιο υπολογίστηκαν οι θεωρητικοί χρόνοι απόκρισης των φωτοχημικών TTI τύπου B1 με χρόνους ενεργοποίησης 0.05s, 0.1s, 0.2s, 0.3s και 0.4s. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής των φωτοχημικών αυτών δεικτών για θερμοκρασίες 5, 0, -5, -8, -10, -12, -15 και -18^{0}C.

Πίνακας 6.4 *Θεωρητικοί χρόνοι απόκρισης σε ημέρες των φωτοχημικών TTI τύπου B1 για θερμοκρασίες* 5, 0, -5, -8, -10, -12, -15 και -18^{0}C.

	Είδος Φωτοχημικού TTI				
T(^{o}C)	**B1-0.05s**	**B1-0.1s**	**B1-0.2s**	**B1-0.3s**	**B1-0.4s**
5	1.3	2.1	3.2	4.1	4.9
2.5	2.6	4.2	6.5	8.3	9.8
0	5.3	8.5	13.1	16.8	19.9
-5	6.4	21.0	34.4	56.6	121.2
-8	11.1	36.6	59.8	98.4	210.8
-10	18.7	61.7	100.8	165.9	355.4
-12	25.1	82.9	135.4	222.8	477.3
-15	30.8	101.7	166.2	273.6	586.1
-18	264.4	459.7	775.2	1041.1	1278.4

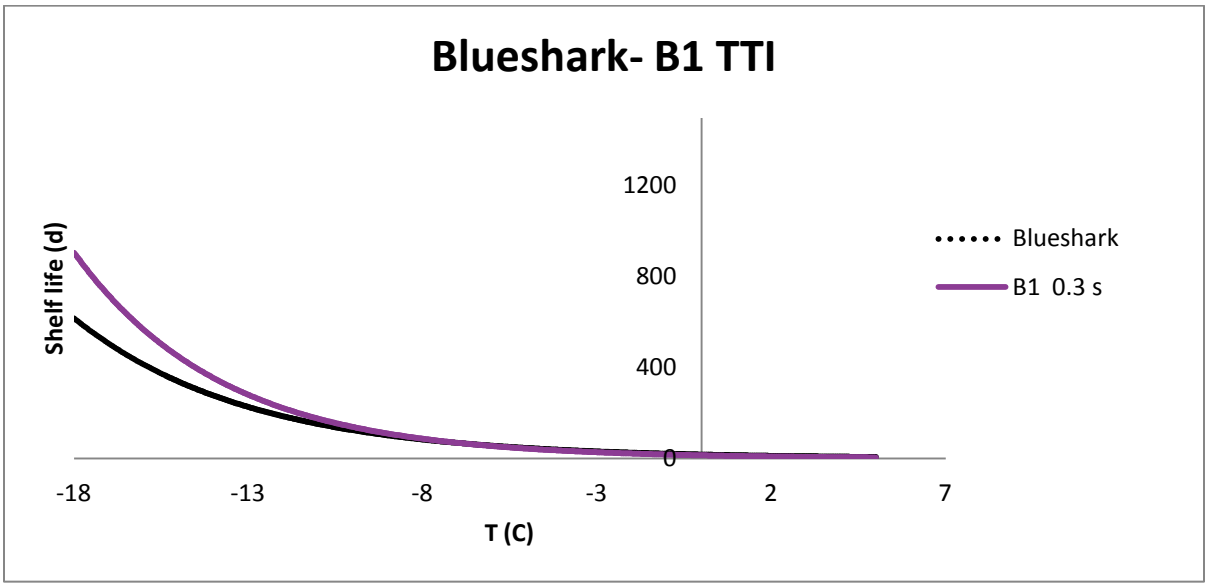
Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζονται οι θεωρητικοί χρόνοι απόκρισης των φωτοχημικών TTI τύπου B1 για θερμοκρασίες 5, 0, -5, -8, -10, -12, -15 και -18^{0}C



Σχήμα 6.6 *Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης φωτοχημικών TTI τύπου B1 με το χρόνο ζωής φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για τις θερμοκρασίες 5, 2.5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται ότι το φωτοχημικό TTI B1-0.03s θα μπορούσε να συσχετιστεί με τα δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία, καθώς παρουσιάζει τη καλύτερη δυνατή προσέγγιση για τις διάφορες μελετούμενες θερμοκρασίες.

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η συσχέτιση του συγκεκριμένου TTI με το τρόφιμο.



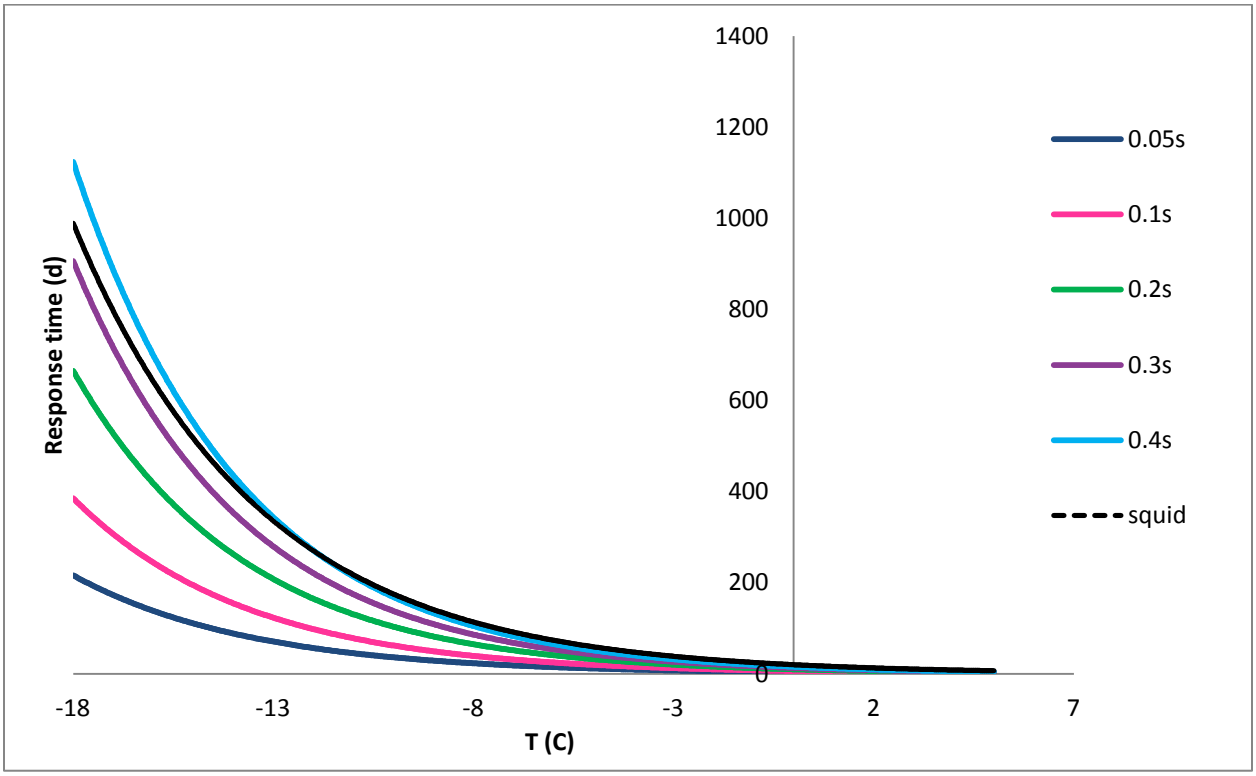
Σχήμα 6.7 *Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης του φωτοχημικού TTI B1-0.03s με το χρόνο ζωής φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για τις θερμοκρασίες 5, 2.5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*

Η καμπύλη του επιλεγμένου TTI προσεγγίζει σε μεγάλο βαθμό τη καμπύλη των φιλέτων γλαυκορχαρία για το μεγαλυτερο θερμοκρασιακό εύρος που μελετάται. Το τρόφιμο λήγει γρηγορότερα από το συγκεκριμένο δείκτη σε θερμοκρασίες κατάψυξης T<-10°C, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στη διαφορά των τιμών μεταξύ των ενεργειών ενεργοποίησης του τροφίμου και του TTI. Η ημερομηνία λήξης στις θερμοκρασίες αυτές θα μπορούσε να οριστεί από την ημερομηνία *"ανάλωσης εώς.."* που αναγράφεται στο προϊόν.

6.2.4 Συσχέτιση του χρόνου ζωής θραψάλου με την απόκριση των φωτοχημικών TTI τύπου B1

Στην προσπάθεια εύρεσης του κατάλληλου χρόνου ενεργοποίησης του φωτοχημικού δείκτη B1 για τα δείγματα θραψάλου, όπως και για τα δείγματα των φιλέτων γλαυκοκαρχαρία, χρησιμοποιήθηκαν τα συνολικά μαθηματικά μοντέλα, που προσδιορίστηκαν σε συνθήκες ψύξης και κατάψυξης. Ο δείκτης τύπου B1-0,4s κρίθηκε ο καταλληλότερος.

Τα δεδομένα των πΙνάκων 6.2 και 6.4 χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία του σχήματος που συσχετίζει τους θεωρητικούς χρόνους απόκρισης των φωτοχημικών TTI τύπου B1 με το χρόνο ζωής δειγμάτων θραψάλου.

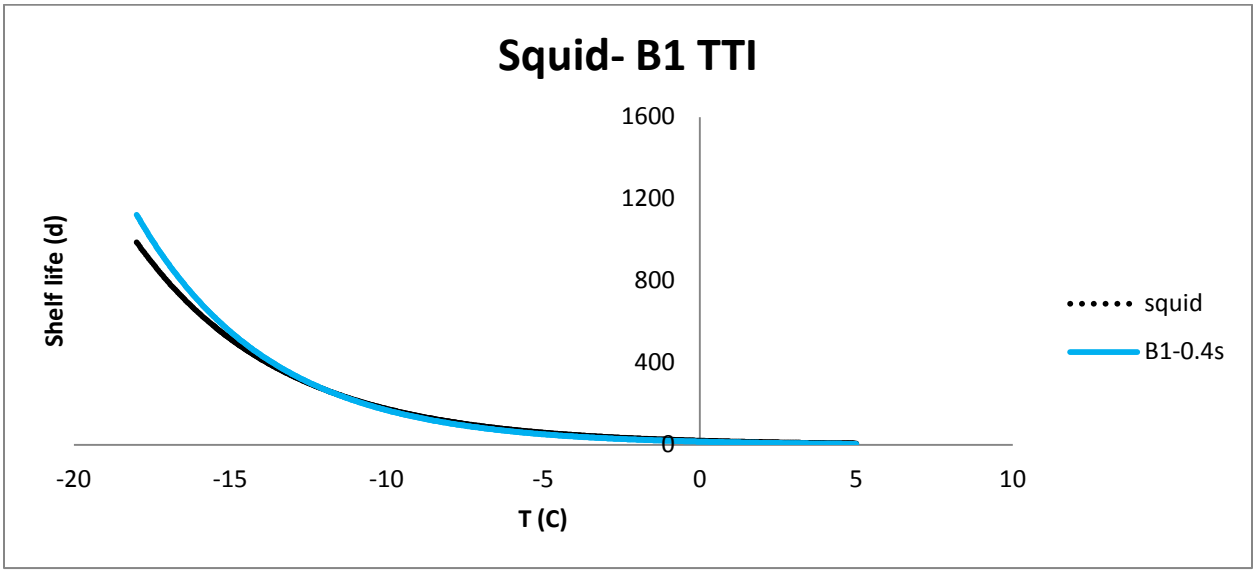


Σχήμα 6.8 *Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης φωτοχημικού TTI τύπου B1 με το χρόνο ζωής δειγμάτων θραψάλου για τις θερμοκρασίες 5, 2.5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*

Παρατηρείται ότι ο μόνος φωτοχημικός δείκτης από όσους παροσιάζονται στο διάγραμμα 6.8 που θα μπορούσε να συσχετιστεί με τα δείγματα θραψάλου είναι ο B1-0.4s.

Μόνο ο συγκεκριμένος δείκτης λήγει βραδύτερα από το τρόφιμο. Οι δείκτες B1-0.05s, B1-0.1s, B1-0.2s και B1-0.3s λήγουν αρκετά γρηγορότερα από τα δείγματα θραψάλου.

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η συσχέτιση του συγκεκριμένου TTI με το τρόφιμο.



Σχήμα 6.9 *Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης του φωτοχημικού δείκτη B1-0.4s με το χρόνο ζωής δειγμάτων θραψάλου για τις θερμοκρασίες 5, 2.5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*

Από το συγκεκριμένο διάγραμμα παρατηρείται οτι ο φωτοχημικό δείκτης B1-0.4s προσεγγίζει πολύ ικανοποιητικά το χρονο-θερμοκρασιακό προφίλ του κατεψυγμένου θραψάλου. 0 δείκτης αποκλίνει ελάχιστα απο το τρόφιμο στις συνιστώμενες θερμοκρασίες κατάψυξης (T<-15°C), όπου η ημερομηνία λήξης ορίζεται από την ημερομηνία *"ανάλωσης εώς.."* που αναγράφεται στο προϊόν.

6.3 Μαθηματικά μοντέλα προσδιορισμού ποιότητας κατεψυγμένων τροφίμων

Στο κεφάλαιο αυτό έγινε χρήση των μαθηματικών μοντέλων που προσδιορίζουν την ποιότητα κατεψυγμένων τροφίμων και γίνεται προσπάθεια επαληθευσης τους(Giannoglou *et al*, 2013).

Τα μαθηματικά μοντέλα που περιγράφουν το χρόνο ζωής των δεδομένων τροφίμων χρησιμοποιούν ως παραμέτρους τις ολικές πτητικές αζωτούχες ενώσεις του τροφίμου (TVB-N), είτε την οξείδωση των λιπαρών του τροφίμου (TBA), είτε τα αποτελέσματα του οργανοληπτικού ελέγχου του τροφίμου (sensory test).

Στη συνέχεια, στους πίνακες 6.5 και 6.6 παρουσιάζονται τα μαθηματικά μοντέλα του χρόνου ζωής των φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου αντίστοιχα, καθώς και οι απαιτούμενες σταθερές, για κάθε μια από τις εξεταζόμενες παραμέτρους.

Πίνακας 6.5 *Μαθηματικά μοντέλα προσδιορισμού χρόνου ζωής φιλέτων γλαυκοκαρχαρία*

Temperature range	Mathematical model	Coefficients
TVB-N	$t_{SL} = \dfrac{\ln C_{TVB-N,l} - \ln C_{TVB-N,o}}{k_{ref,TVB-N} \exp\left[\dfrac{-E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]}$	$C_{TVB-N,o}$=9.6 mgN/100g $C_{TVB-N,l}$=12 mgN/100g T_{ref}=-15°C $k_{ref,TBARS}$=0.00063 days^{-1} E_a=116.99 kJ/mol R=8.314J/mol·K
TBARS	$t_{SL} = \dfrac{C_{TBARS,l} - C_{TBARS,o}}{k_{ref,TBARS} \exp\left[\dfrac{-E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]}$	$C_{TBARS,o}$=0.98 mgMDA/kg $C_{TBARS,l}$=3.5 mgMDA/kg T_{ref}=-15°C $k_{ref,TBARS}$=0.0069 days^{-1} E_a=112.44 kJ/mol R=8.314J/mol·K
Sensory scoring (ov.impression)	$t_{SL} = \dfrac{s_o - s_l}{k_{ref,s} \exp\left[\dfrac{-E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]}$	s_o=9, s_l=5 T_{ref}=-10°C $k_{ref,s}$=0.011 days^{-1} E_a=114.20 kJ/mol R=8.314J/mol·K

Στον πίνακα 6.6 παρουσιάζονται τα μαθηματικά μοντέλα του χρόνου ζωής του θραψάλου και οι απαιτούμενες σταθερές, για κάθε μια από τις εξεταζόμενες παραμέτρους.

Πίνακας 6.6 *Μαθηματικά μοντέλα προσδιορισμού χρόνου ζωής φιλέτων θραψάλου*

Temperature range	Mathematical model	Coefficients
TVB-N	$t_{SL} = \dfrac{\ln C_{TVB-N,l} - \ln C_{TVB-N,o}}{k_{ref,TVB-N} \exp\left[\dfrac{-E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]}$	$C_{TVB-N,o}$=6.2 mgN/100g $C_{TVB-N,l}$=12 mgN/100g T_{ref}=-15°C $k_{ref,TBARS}$=0.0015 days^{-1} E_a=80.53 kJ/mol R=8.314J/mol·K
TBARS	$t_{SL} = \dfrac{C_{TBARS,l} - C_{TBARS,o}}{k_{ref,TBARS} \exp\left[\dfrac{-E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]}$	$C_{TBARS,o}$=0.07 mgMDA/kg $C_{TBARS,l}$=2.0 mgMDA/kg T_{ref}=-15°C $k_{ref,TBARS}$=0.0044 days^{-1} E_a=72.96 kJ/mol R=8.314J/mol·K
Sensory scoring (ov.impression)	$t_{SL} = \dfrac{s_o - s_l}{k_{ref,s} \exp\left[\dfrac{-E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]}$	s_o=9, s_l=5 T_{ref}=-15°C $k_{ref,s}$=0.0083 days^{-1} E_a=80.26 kJ/mol R=8.314J/mol·K

6.4 Επαλήθευση μαθηματικώ μοντέλων προσδιορισμού της ποιότητας κατεψυγμένων θαλασσινών

Στη παράγραφο 6.2 πραγματοποιήθηκε συσχέτιση του θεωρητικού χρόνου απόκρισης των TTI (B1 και M) με το χρόνο ζωής δειγμάτων θραψάλου και γλαυκοκαρχαρία. Με βάση τα αποτελέσματα αυτής της συσχέτισης επιλέχθηκαν οι καταλληλότεροι δείκτες TTI για να χρησιμοποιηθούν σε πειράματα παρακολούθησης της ποιότητας κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου σε πραγματικές συνθήκες.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε επαλήθευση των μαθηματικών μοντέλων προσδιορισμού της ποιότητας κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου, όσον αφορά τους δείκτες TVB-N, TBA και τη συνολική οργανοληπτική εντύπωση.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα, λοιπόν, και για τα δύο είδη θαλασσινών σε δύο ισοθερμοκρασιακές συνθήκες και σε μια θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενη συνθήκη.

Συγκεκριμένα οι θερμοκρασιακές συνθήκες στις οποίες υποβλήθηκαν τα δείγματα είναι:

- -10°C
- -5°C
- Variable: -5°C (12h), -8 ^{o}C (12h), -10°C (12h)

Τα TTI που επιλέχθηκαν για τα πειράματα αυτα παρατίθενται στον πίνακα 6.5.

Πίνακας 6.5 *Τύποι φωτοχημικών TTI τύπου B1 και ενζυμικών TTI τύπου B1 που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα πραγματικών συνθηκών*

Τύπος TTI	Γλαυκοκαρχαριας	Θράψαλο
B1	B1-0.3s B1-0.4s	B1-0.4s B1-0.6s
M	10U 15U 20U	10U 15U

Στα πειράματα πραγματικών συνθηκών σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου που διεξήχθησαν πραγματοποιήθηκε:

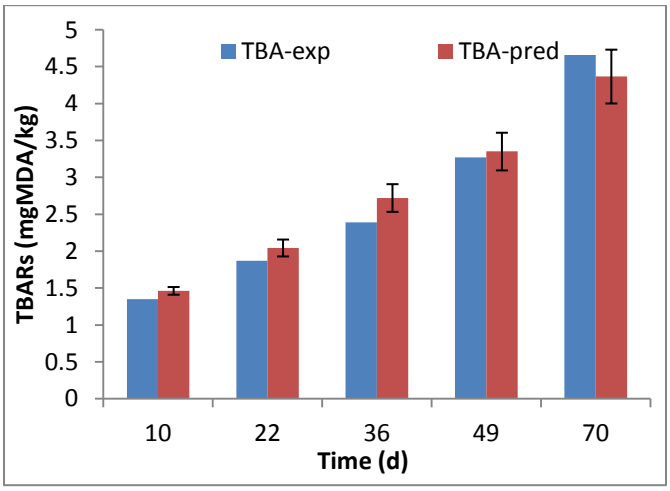
- Μέτρηση της απόκρισης των τοποθετημένων TTI στη συσκευασία του δείγματος
- Προσδιορισμός της ολικής ποσότητας των πτητικών αζωτούχων ενώσεων (TVB-N)
- Προσδιορισμός της οξείδωσης των λιπών (TBA)
- Οργανοληπτικός έλεγχος του δείγματος

6.4.1 Προσδιορισμός της οξείδωσης των λιπών (TBA) σε δείγματα θραψάλου και φιλέτων γλαυκοκαρχαρία

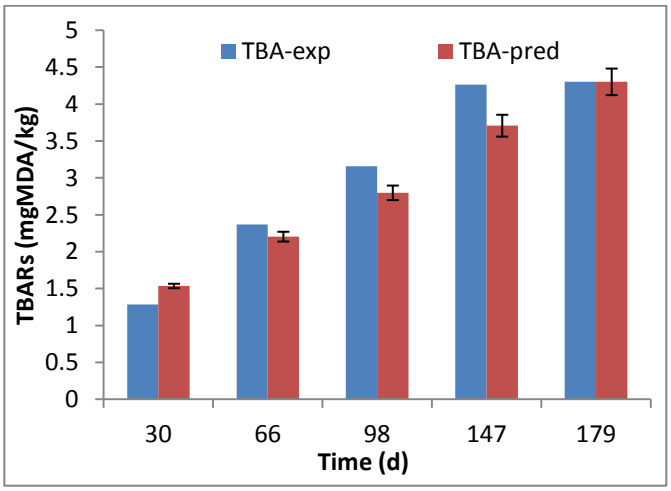
Τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τον προσδιορισμό της οξείδωσης των λιπών συγκρίνονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν από το μοντέλο που περιγράφεται στη παράγραφο 6.3. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται επαλήθευση των μοντέλων προσδιορισμού της ποιότητας του θραψάλου και του γλαυκοκαρχαρία με κριτήριο την οξείδωση των λιπών του δείγματος ως δείκτη ποιότητας.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζονται οι πειραματικες και οι προσδιορισμένες από το κατάλληλο μαθηματικό μοντέλο τιμές οξείδωσης των λιπών για δείγματα θραψάλου και γλαυκοκαρχαρία, για τις τρεις θερμοκρασιακές συνθήκες που μελετήθηκαν.

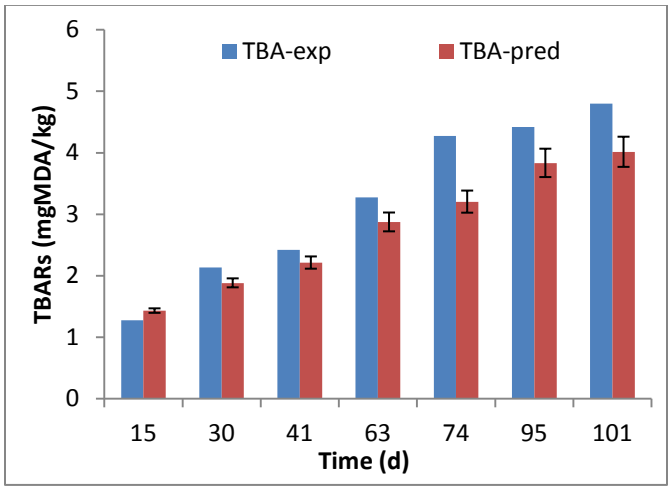
- **Για τον γλαυκοκαρχαρία:**



Σχήμα 6.10 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές οξείδωσης των λιπών (TBA) σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασία - 5°C*



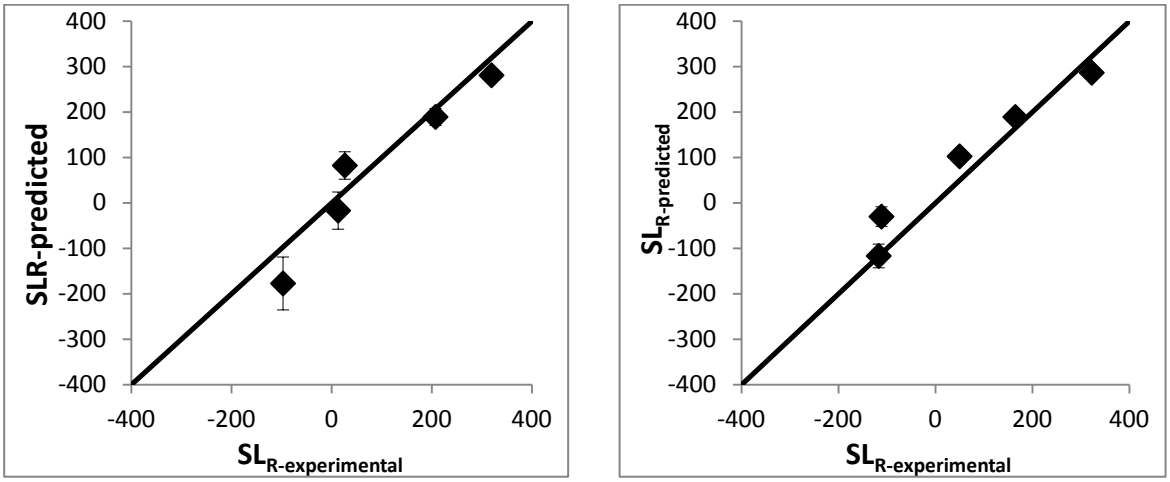
Σχήμα 6.11 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές οξείδωσης των λιπών (TBA) σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασία - 10°C*



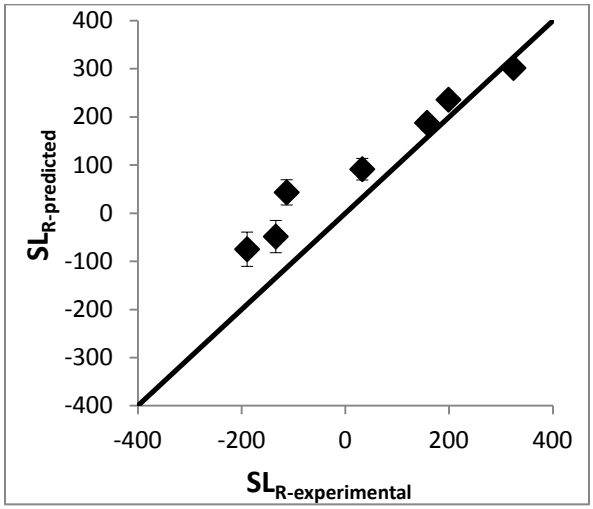
Σχήμα 6.12 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές οξείδωσης των λιπών (TBA) σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες*

Το % σφάλμα πρόβλεψης υπολογίστηκε σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερο από 20% (το μεγαλύτερο σφάλμα που παρατηρήθηκε ήταν 16.26%), όριο το οποίο χρησιμοποιείται συχνά στη βιβλιογραφία ως κριτήριο εφαρμογής (Dalgaard et al., 1997, Gougouli et al., 2008).

Στη συνέχεια, υπολογίζονται η εναπομένουσα διάρκεια ζωής των δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία βάσει των πειραματικών δεδομένων και με βάση το κατάλληλο μαθηματικό μοντέλο με κύρια παράμετρο την οξείδωση των λιπών και συγκρίνονται.

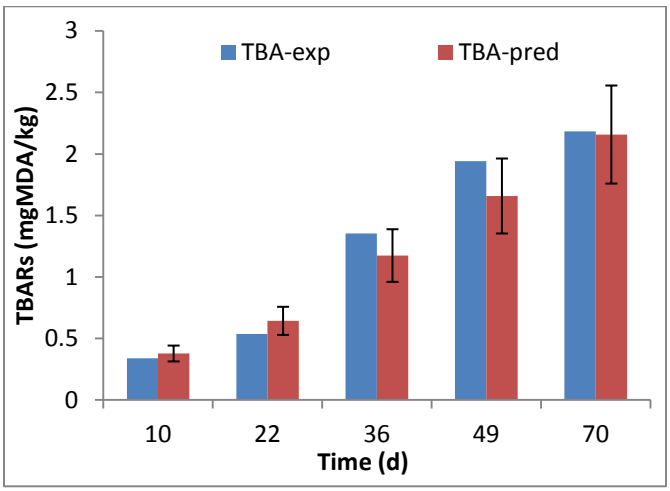


Σχήμα 6.13 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές εναπομένουσας διάρκειας ζωής βάσει τιμής TBA σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασίες - 5°C και - 10°C*

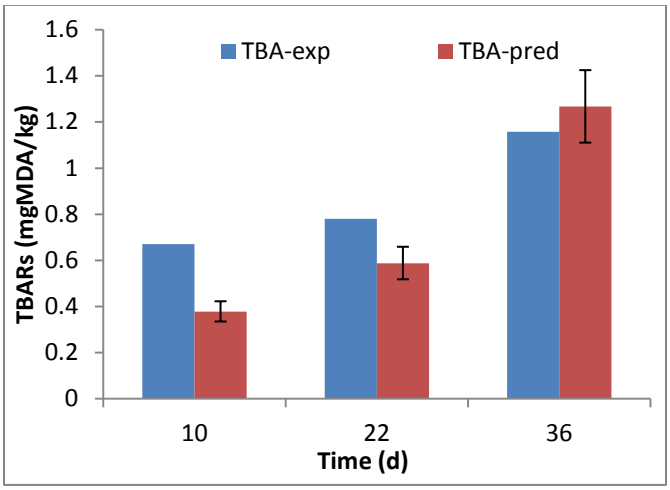


Σχήμα 6.14 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές εναπομένουσας διάρκειας ζωής βάσει τιμής TBA σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες*

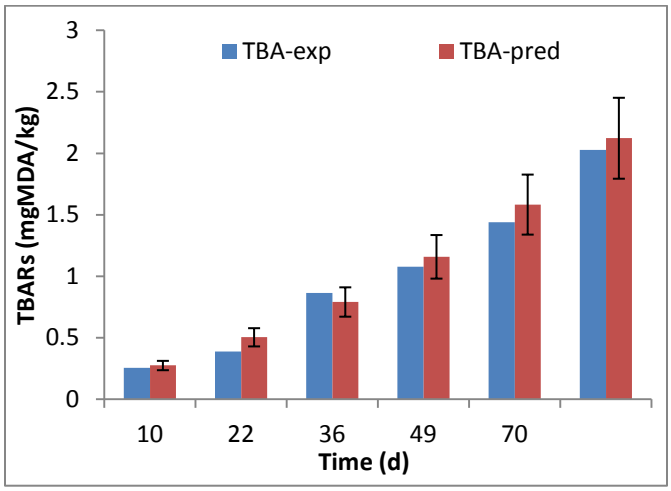
- **Για το θράψαλο:**



Σχήμα 6.15 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές οξείδωσης των λιπών (TBA) σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασία - 5°C*



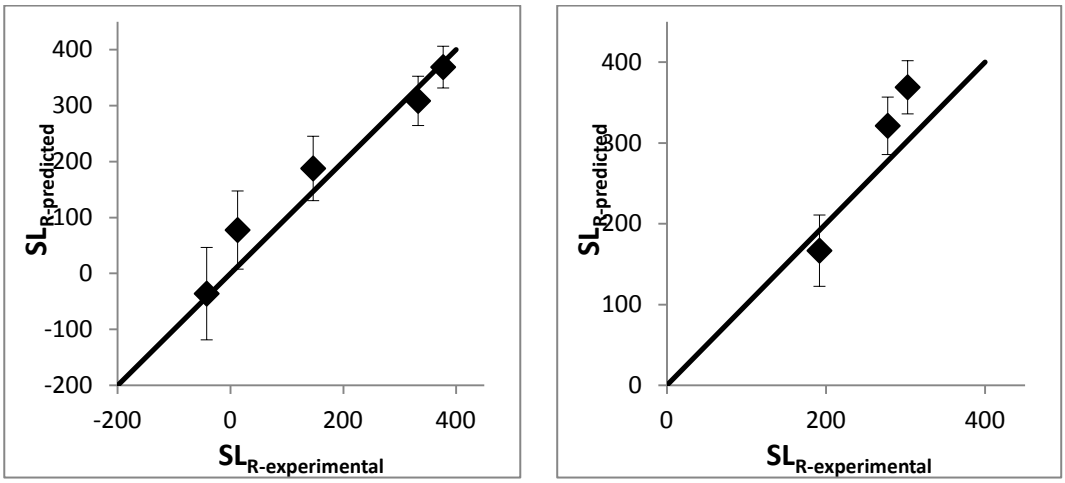
Σχήμα 6.16 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές οξείδωσης των λιπών (TBA) σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασία - 10°C*



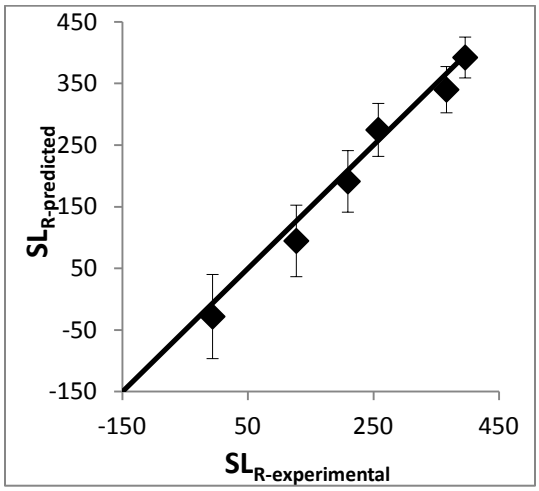
Σχήμα 6.17 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές οξείδωσης των λιπών (TBA) σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες*

Το % σφάλμα πρόβλεψης υπολογίστηκε σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερο από 20% (το μεγαλύτερο σφάλμα που παρατηρήθηκε ήταν 16.77%), όριο το οποίο χρησιμοποιείται συχνά στη βιβλιογραφία ως κριτήριο εφαρμογής (Dalgaard et al., 1997, Gougouli et al., 2008).

Ακόμη, υπολογίζονται η εναπομείνουσα διάρκεια ζωής των δειγμάτων θραψάλου βάσει των πειραματικών δεδομένων και με βάση το κατάλληλο μαθηματικό μοντέλο με κύρια παράμετρο την οξείδωση των λιπών και συγκρίνονται.



Σχήμα 6.18 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές εναπομένουσας διάρκειας ζωής βάσει τιμής TBA σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασίες - 5°C και - 10°C*



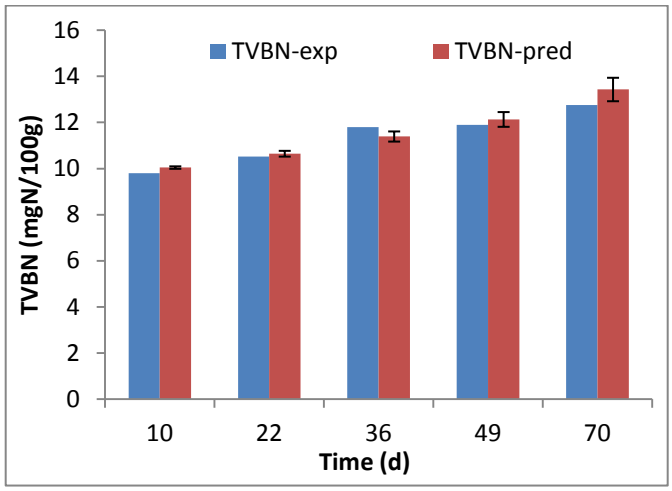
Σχήμα 6.19 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές εναπομένουσας διάρκειας ζωής βάσει τιμής TBA σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες*

6.4.2 Προσδιορισμός των συνολικών πτητικών αζωτούχων βάσεων σε δείγματα θραψάλου και φιλέτων γλαυκοκαρχαρία

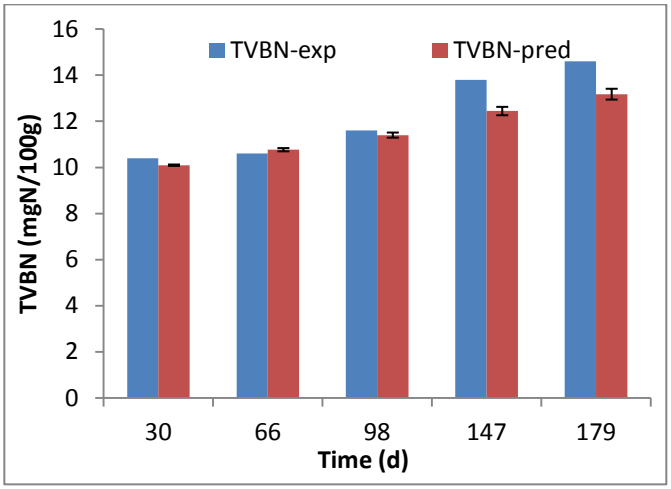
Τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τον προσδιορισμό των συνολικών πτητικών αζωτούχων βάσεων (TVB-N) συγκρίνονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προκύπτουν από μοντέλο που περιγράφεται στη παράγραφο 6.3. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται επαλήθευση του μοντέλου του θραψάλου και του γλαυκοκαρχαρία με κριτήριο τις συνολικές πτητικές αζωτούχες βάσεις του δείγματος ως δείκτη ποιότητας.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζονται οι πειραματικες και οι προσδιορισμένες από το κατάλληλο μαθηματικό μοντέλο τιμές των συνολικών πτητικών αζωτούχων βάσεων για δείγματα θραψάλου και γλαυκοκαρχαρία, για τις τρεις θερμοκρασιακές συνθήκες που μελετήθηκαν.

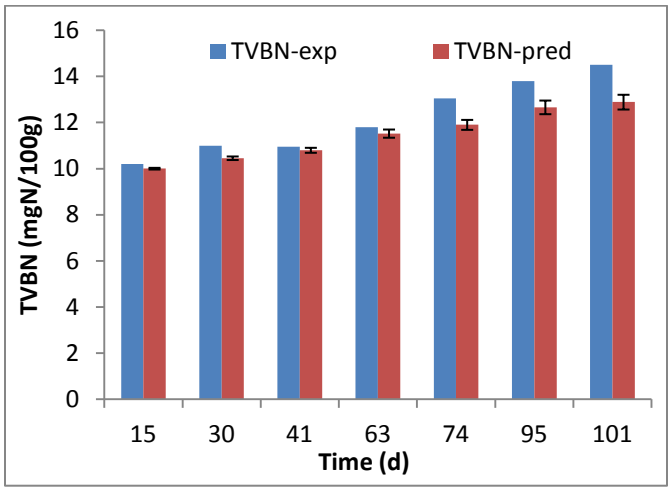
- **Για τον γλαυκοκαρχαρία:**



Σχήμα 6.20 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές των συνολικών πτητικών αζωτούχων βάσεων (TVB-N) σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασία - 5°C*



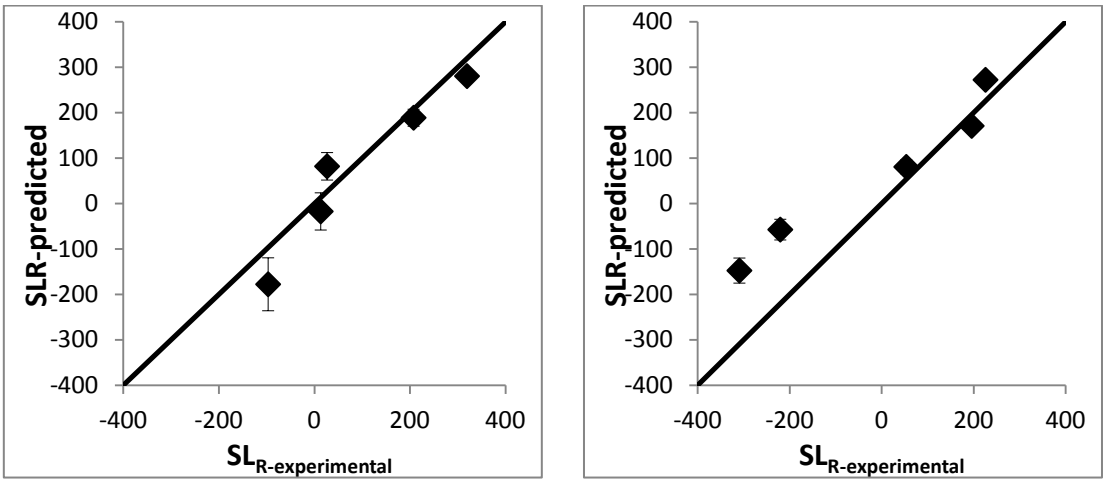
Σχήμα 6.21 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές των συνολικών πτητικών αζωτούχων βάσεων (TVB-N) σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασία - 10°C*



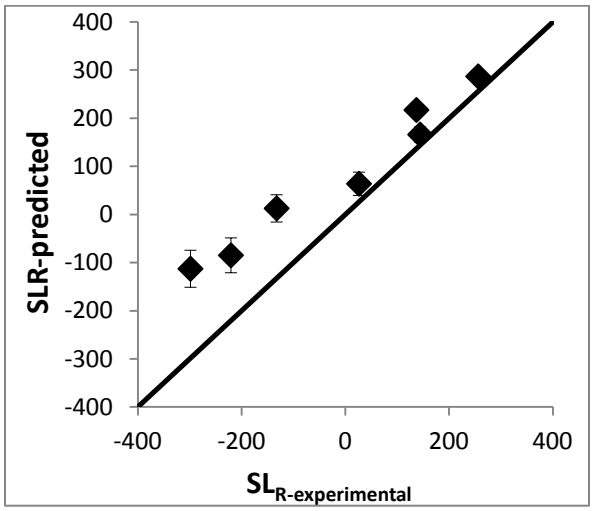
Σχήμα 6.22 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές των συνολικών πτητικών αζωτούχων βάσεων (TVB-N) σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες*

Το % σφάλμα πρόβλεψης υπολογίστηκε σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερο από 20% (το μεγαλύτερο σφάλμα που παρατηρήθηκε ήταν 12.51%), όριο το οποίο χρησιμοποιείται συχνά στη βιβλιογραφία ως κριτήριο εφαρμογής (Dalgaard et al., 1997, Gougouli et al., 2008).

Ακόμη, υπολογίζονται η εναπομένουσα διάρκεια ζωής των δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία βάσει των πειραματικών δεδομένων και με βάση το κατάλληλο μαθηματικό μοντέλο με τις συνολικές πτητικές αζωτούχες βάσεις του δείγματος, ως δείκτη ποιότητας, και συγκρίνονται.

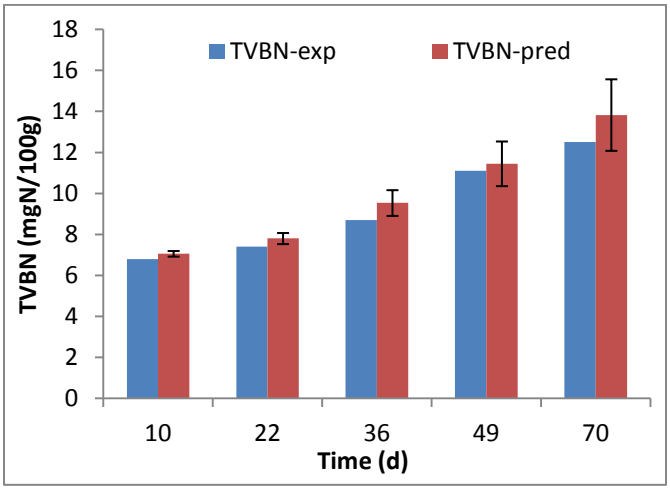


Σχήμα 6.23 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές εναπομένουσας διάρκειες ζωής βάσει της τιμής TVBN σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασίες - 5°C και - 10°C*

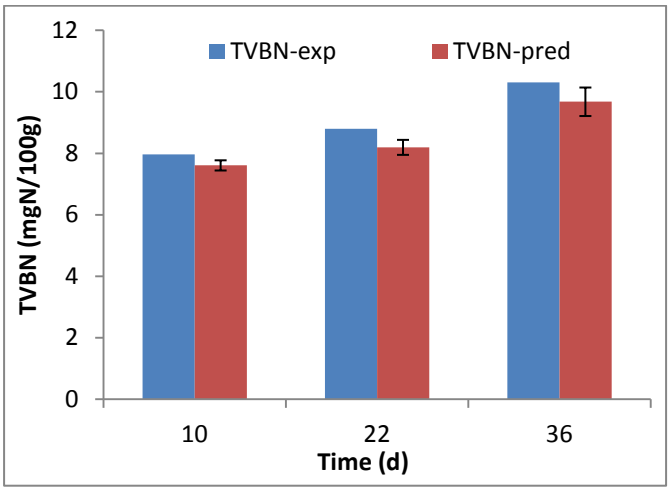


Σχήμα 6.24 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές εναπομένουσας διάρκειας ζωής βάσει της τιμής TVBN σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες*

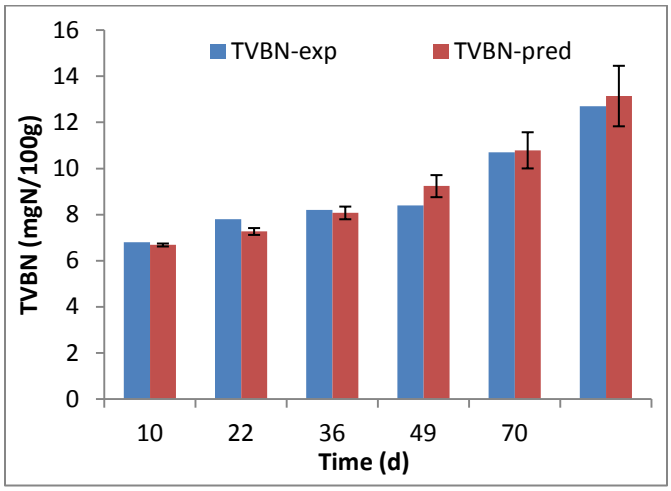
- **Για το θράψαλο:**



Σχήμα 6.25 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές των συνολικών πτητικών αζωτούχων βάσεων (TVB-N) σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασία - 5°C*



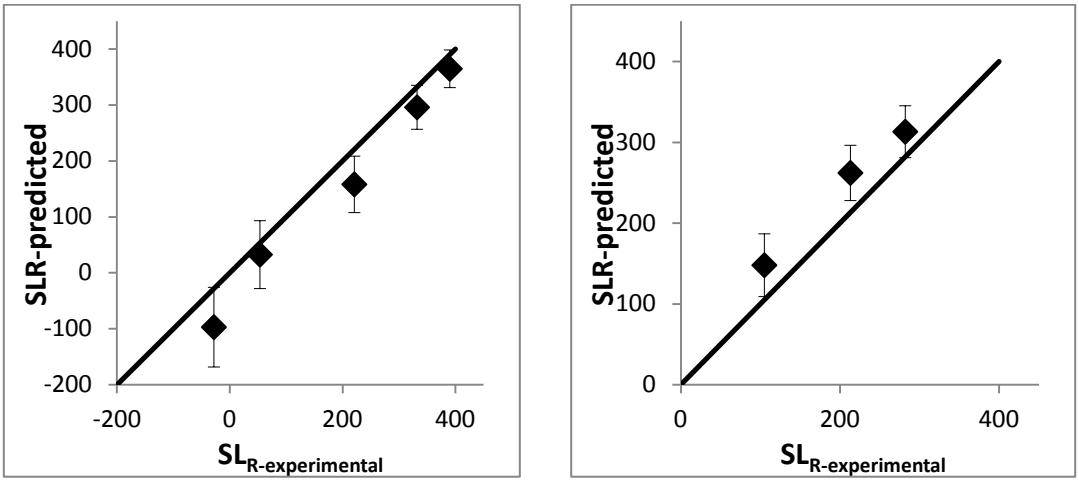
Σχήμα 6.26 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές των συνολικών πτητικών αζωτούχων βάσεων (TVB-N) σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασία - 10°C*



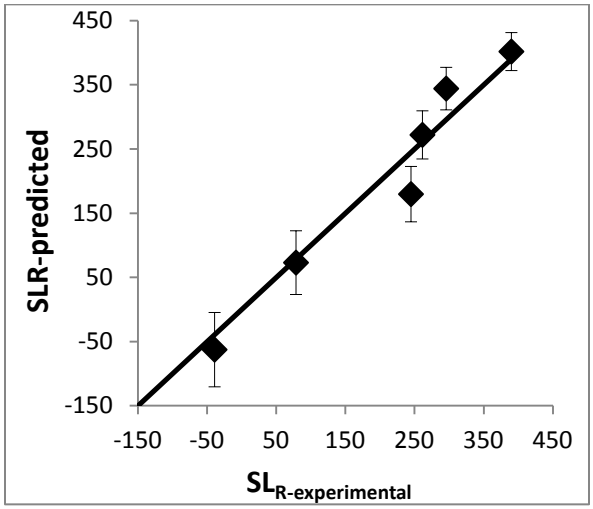
Σχήμα 6.27 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές των συνολικών πτητικών αζωτούχων βάσεων (TVB-N) σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες*

Το % σφάλμα πρόβλεψης υπολογίστηκε σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερο από 20% (το μεγαλύτερο σφάλμα που παρατηρήθηκε ήταν 9.59%), όριο το οποίο χρησιμοποιείται συχνά στη βιβλιογραφία ως κριτήριο εφαρμογής (Dalgaard et al., 1997, Gougouli et al., 2008).

Ακόμη, υπολογίζονται η εναπομένουσα διάρκεια ζωής των δειγμάτων θραψάλου βάσει των πειραματικών δεδομένων και με βάση το κατάλληλο μαθηματικό μοντέλο με τις συνολικές πτητικές αζωτούχες βάσεις του δείγματος, ως δείκτη ποιότητας,και συγκρίνονται.



Σχήμα 6.28 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές εναπομένουσας διάρκειας ζωής βάσει της τιμής TVBN σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασίες - 5°C και - 10°C*



Σχήμα 6.29 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές εναπομένουσας διάρκειας ζωής βάσει της τιμής TVBN σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες*

6.4.3 Αποτελέσματα οργανοληπτικού ελέγχου σε δείγματα θραψάλου και φιλέτων γλαυκοκαρχαρία

Όπως αναφέρθηκε στην πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε οργανοληπτικός έλεγχος κατά τον οποίο ομάδα εκπαιδευμένων δοκιμαστών εξέτασε και βαθμολόγησε τα δείγματα θραψάλου και φιλέτων γλαυκοκαρχαρία ως προς διάφορα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους. Για τη βαθμολόγηση χρησιμοποιήθηκε κλίμακα από το 1 έως το 9 (9: φρέσκο, 1: εμφανείς αλλοιώσεις) και ως όριο αποδοχής ορίστηκε ο βαθμός 5.

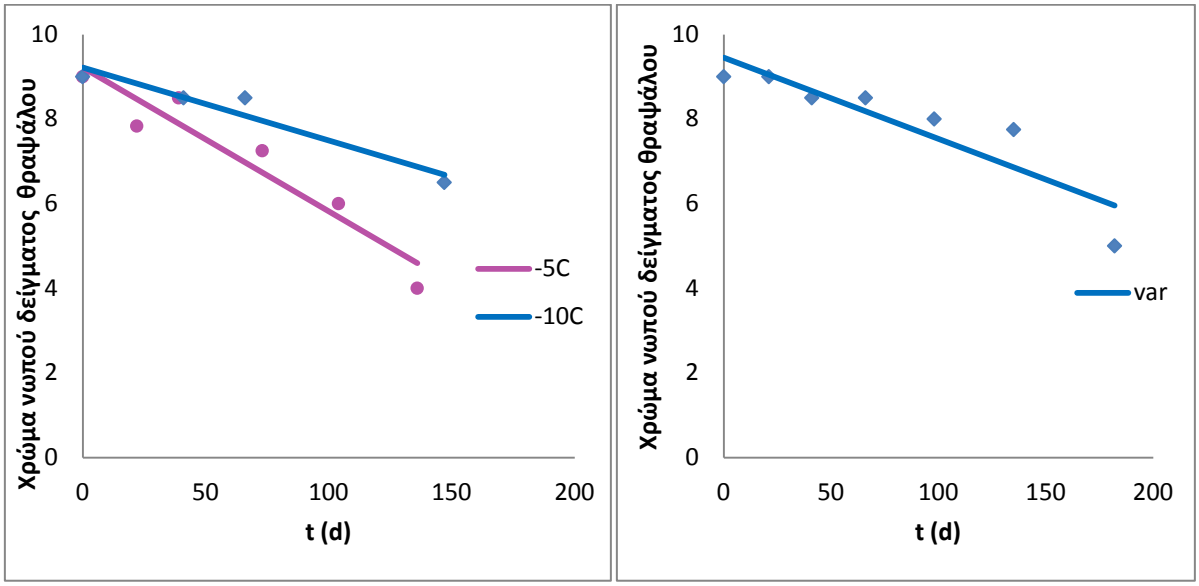
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα των μέσων όρων των βαθμολογιών των δοκιμαστών σε συνάρτηση με το χρόνο για τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν στα δείγματα.

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν ήταν:

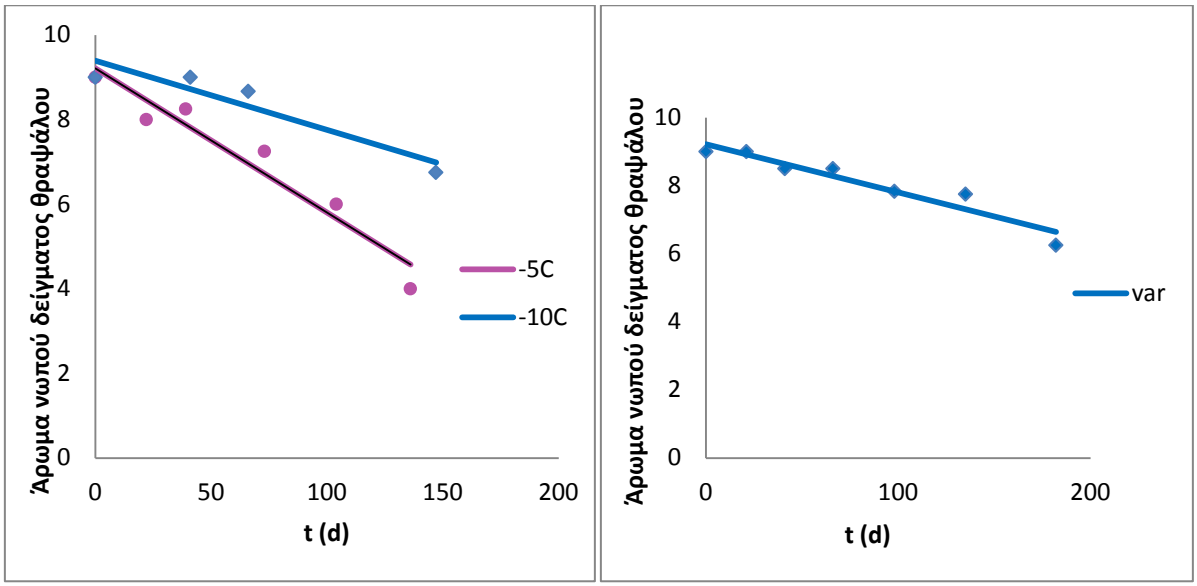
- το χρώμα των νωπών δειγμάτων
- το άρωμα των νωπών δειγμάτων
- το χρώμα
- το άρωμα
- η υφή
- η γεύση
- η μετάγευση
- η συνολική εντύπωση των ψημένων δειγμάτων

6.4.3.1 Επεξεργασία δεδομένων οργανοληπτικού ελέγχου σε δείγματα θραψάλου

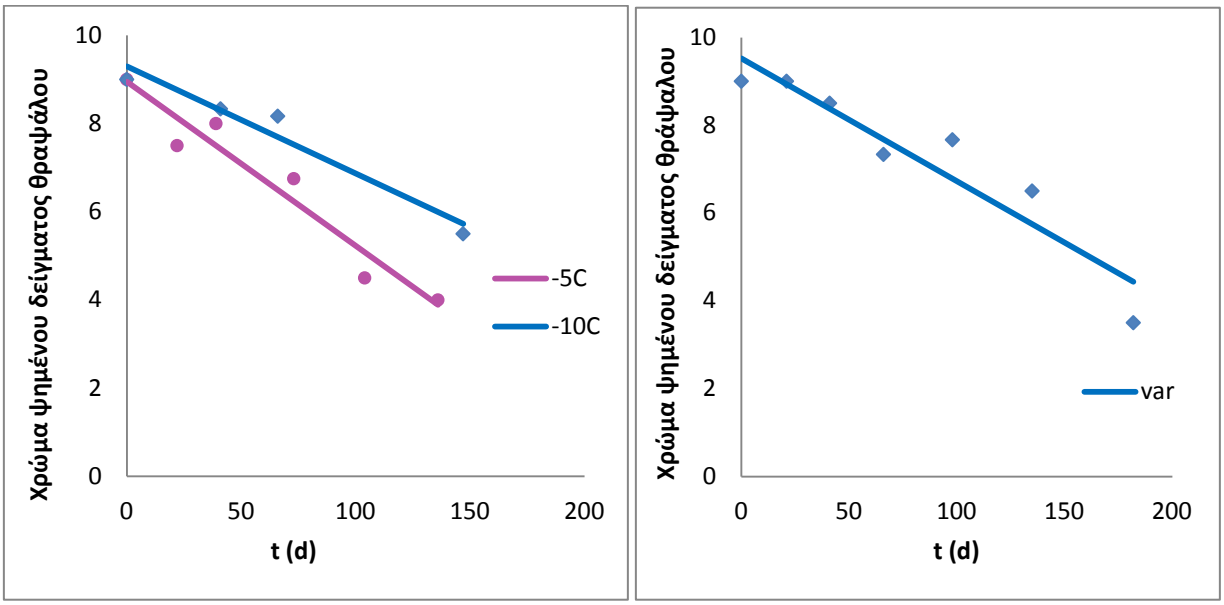
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα των μέσων όρων των βαθμολογιών των δοκιμαστών σε συνάρτηση με το χρόνο για τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν στα τρία θερμοκρασιακά πειράματα, για τα δείγματα θραψάλου.



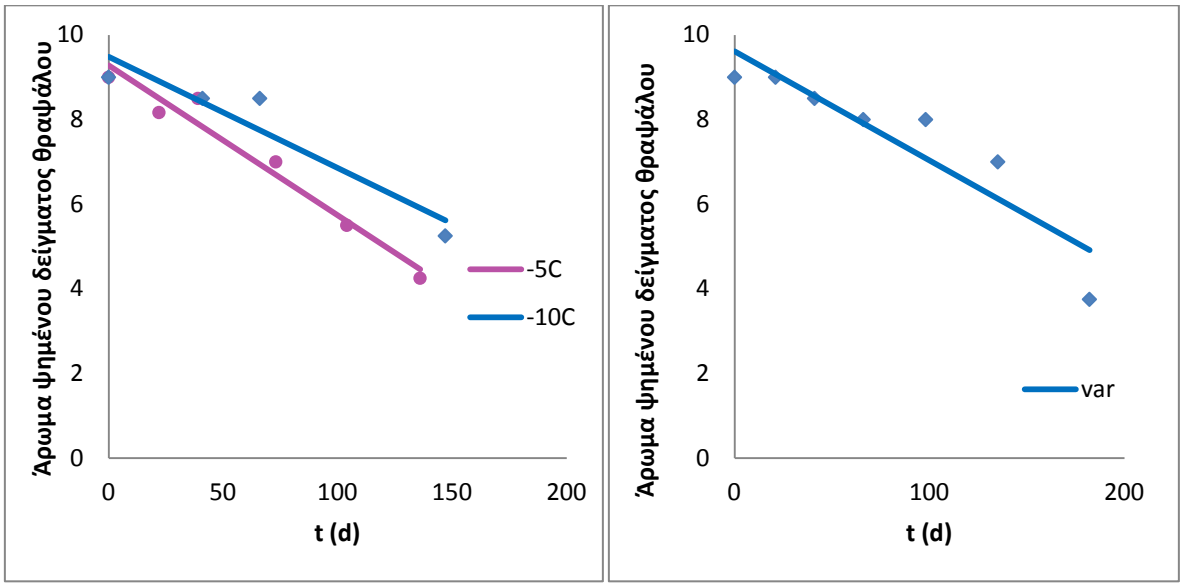
Σχήμα 6.30 *Διαγράμματα βαθμολογίας χρώματος νωπών δειγμάτων θραψάλου στους -5,-10°C και var.*



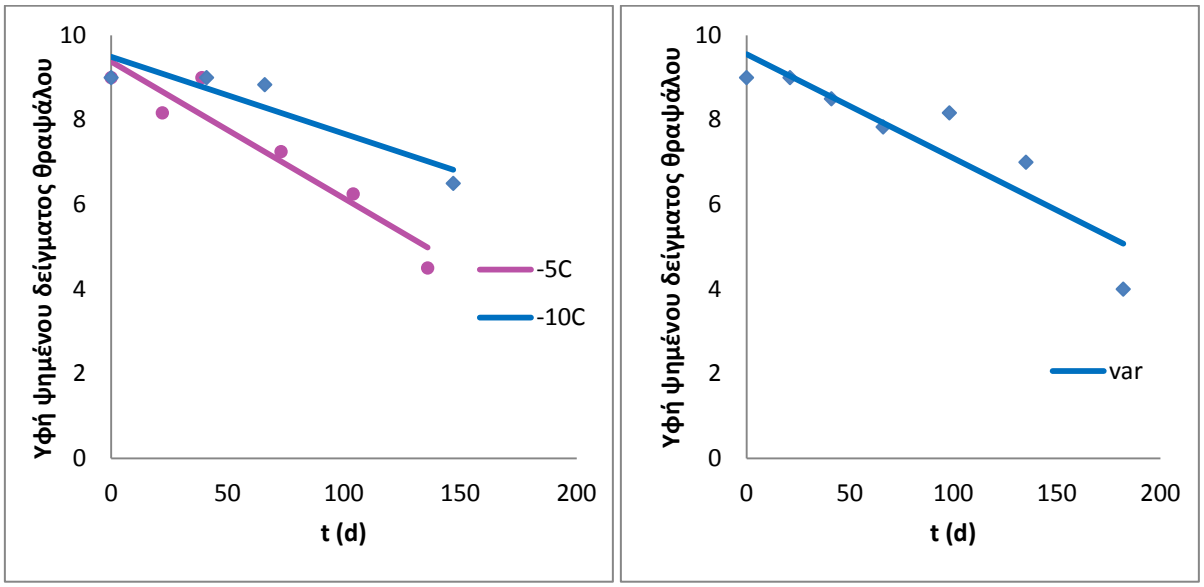
Σχήμα 6.31 *Διαγράμματα βαθμολογίας αρώματος νωπών δειγμάτων θραψάλου στους στους -5,-10°C και var*



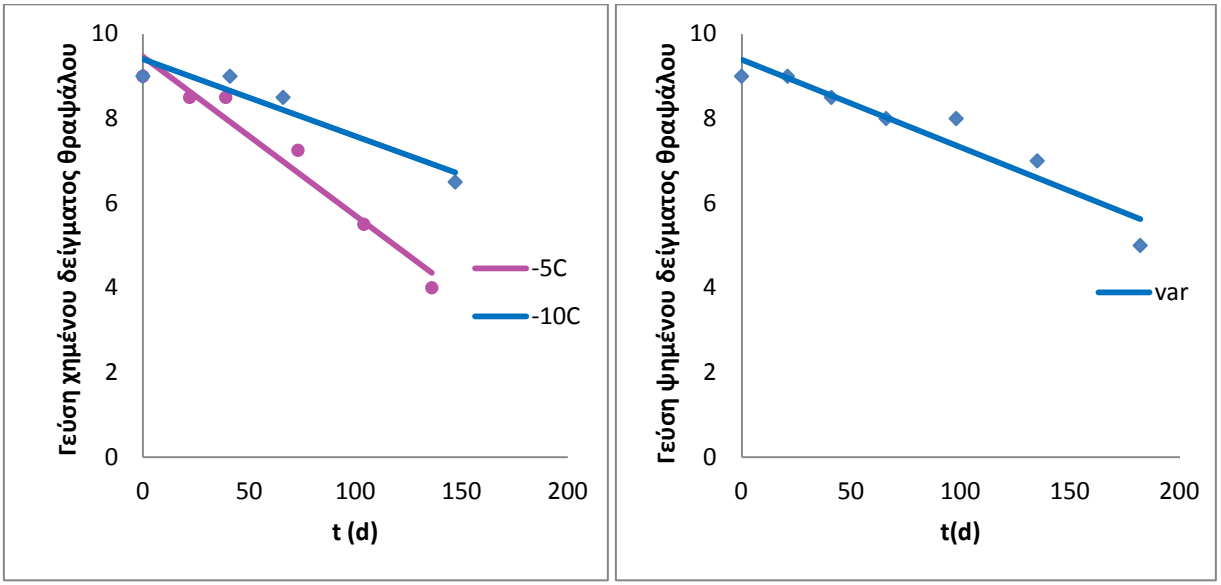
Σχήμα 6.32 *Διαγράμματα βαθμολογίας χρώματος ψημένων δειγμάτων θραψάλου στους στους -5,-10°C και var.*



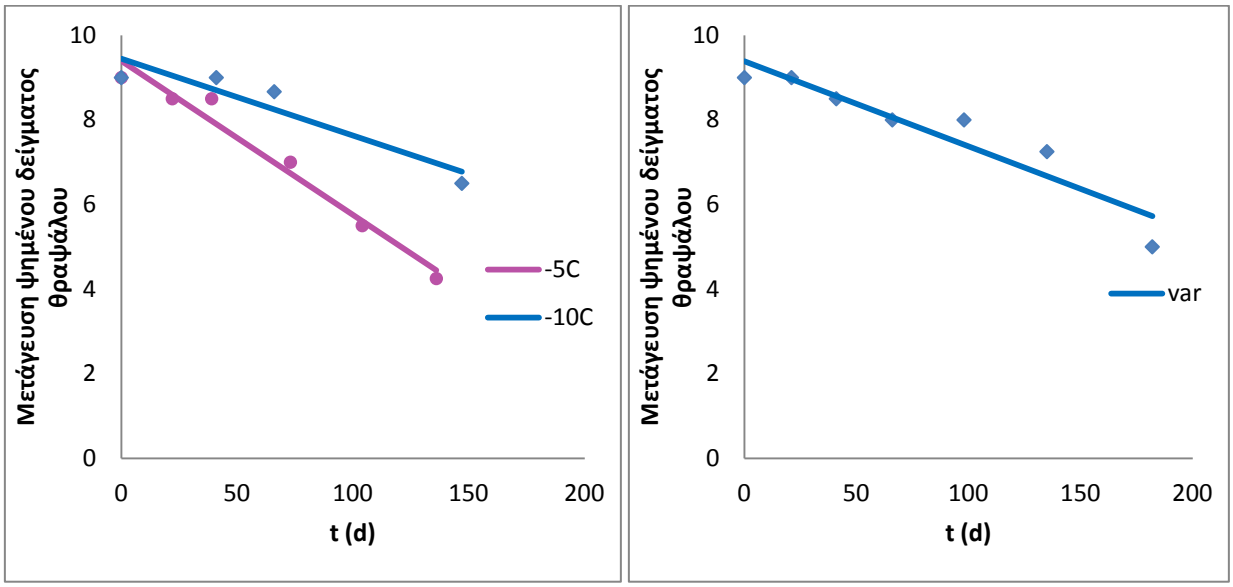
Σχήμα 6.33 *Διαγράμματα βαθμολογίας αρώματος ψημένων δειγμάτων θραψάλου στους στους -5,-10°C και var.*



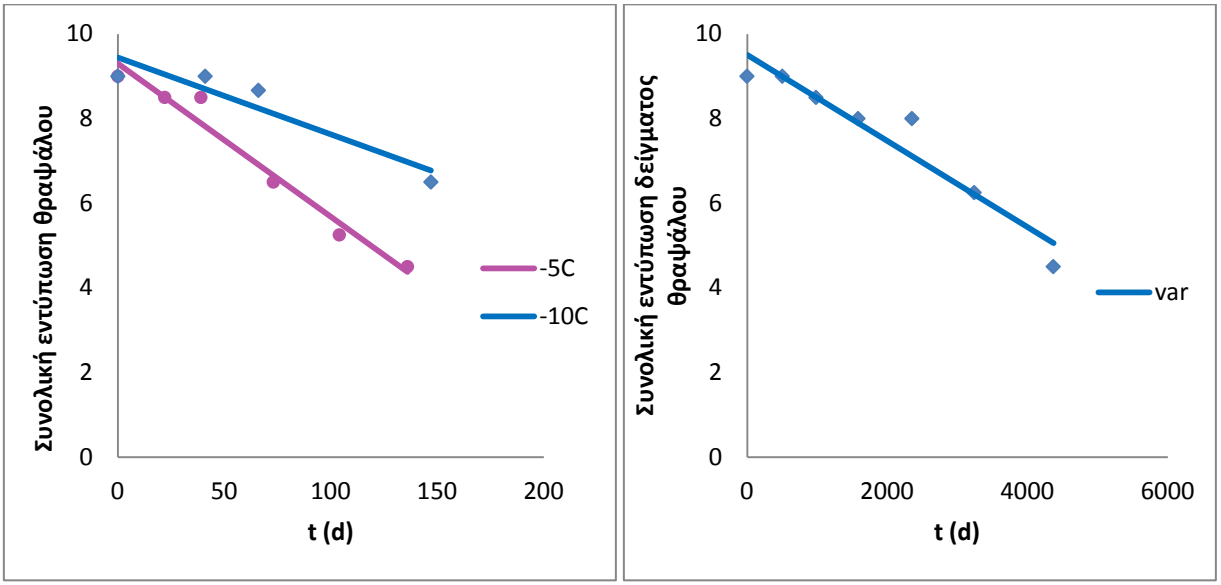
Σχήμα 6.34 *Διαγράμματα βαθμολογίας υφής ψημένων δειγμάτων θραψάλου στους στους -5,-10°C και var.*



Σχήμα 6.35 *Διαγράμματα βαθμολογίας γεύσης ψημένων δειγμάτων θραψάλου στους στους -5,-10°C και var.*



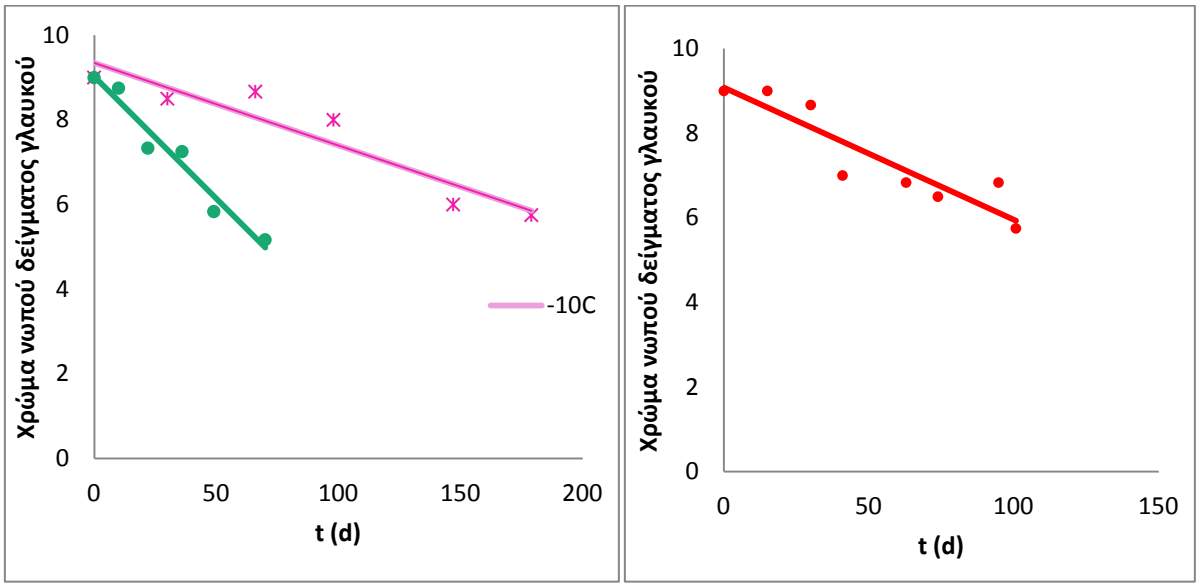
Σχήμα 6.36 *Διαγράμματα βαθμολογίας μετάγευσης ψημένων δειγμάτων θραψάλου στους στους -5,-10°C και var.*



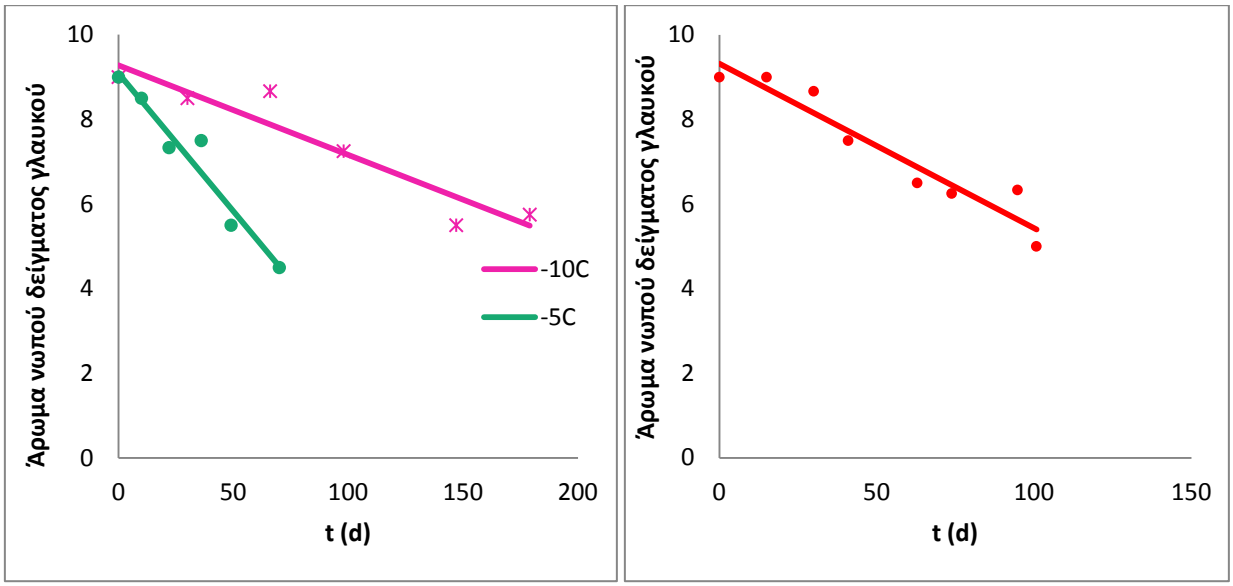
Σχήμα 6.37 *Διαγράμματα βαθμολογίας συνολικής εντύπωσης ψημένων δειγμάτων θραψάλου στους στους -5,-10°C και var.*

6.4.3.2 Επεξεργασία δεδομένων οργανοληπτικού ελέγχου σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία

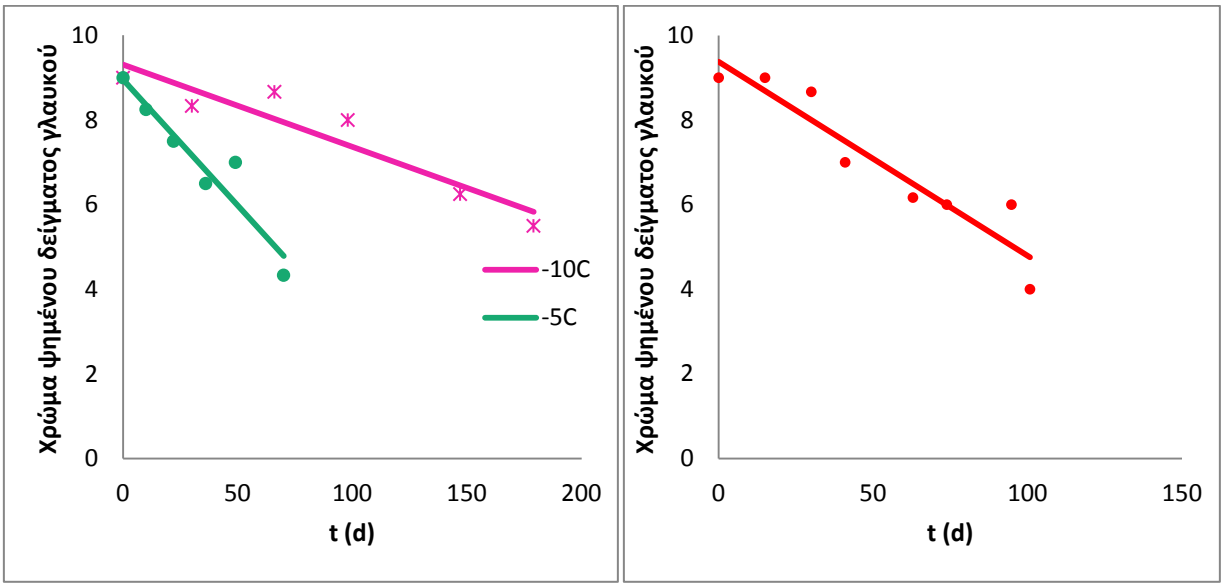
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα των μέσων όρων των βαθμολογιών των δοκιμαστών σε συνάρτηση με το χρόνο για τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν στα τρία θερμοκρασιακά πειράματα, για τα δείγματα γλαυκοκαρχαρία.



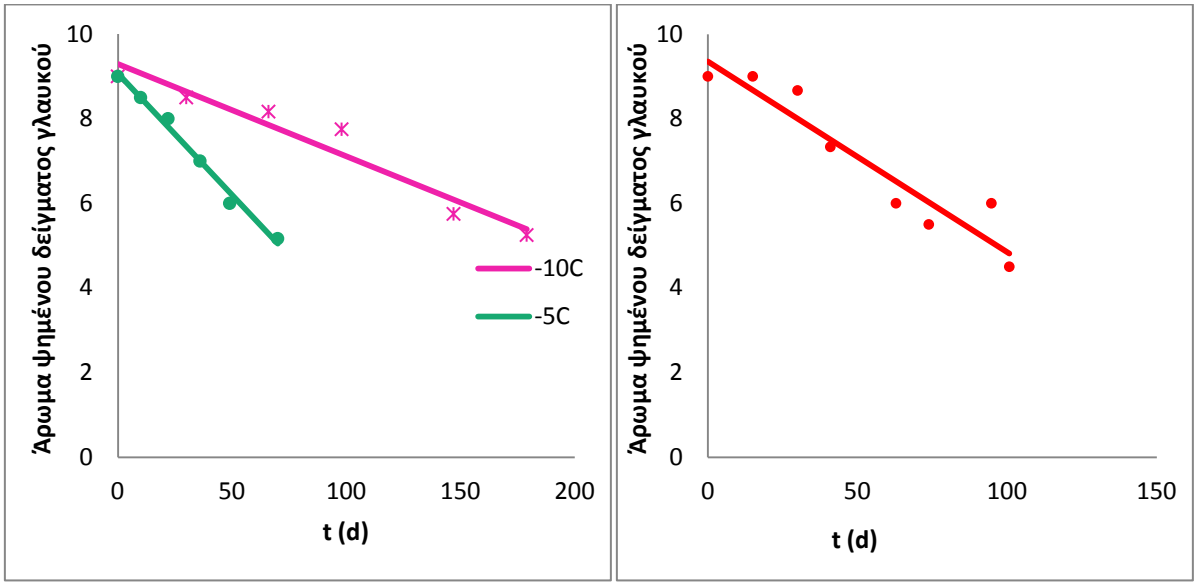
Σχήμα 6.38 *Διαγράμματα βαθμολογίας χρώματος νωπών δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία στους -5,-10°C και var.*



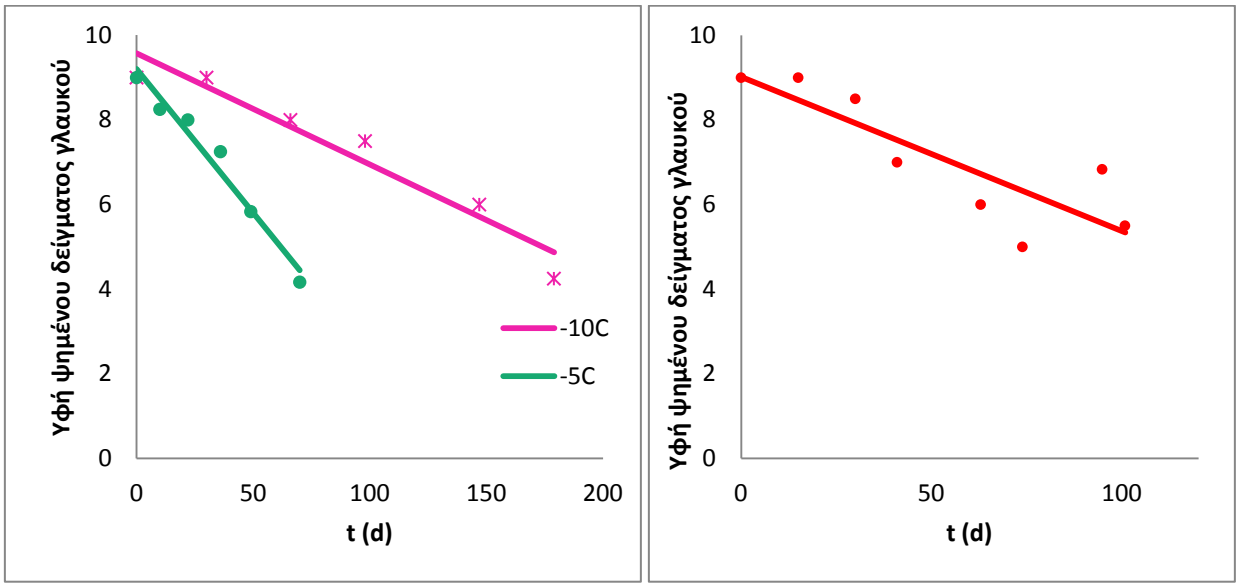
Σχήμα 6.39 *Διαγράμματα βαθμολογίας αρώματος νωπών δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία στους στους -5,-10°C και var.*



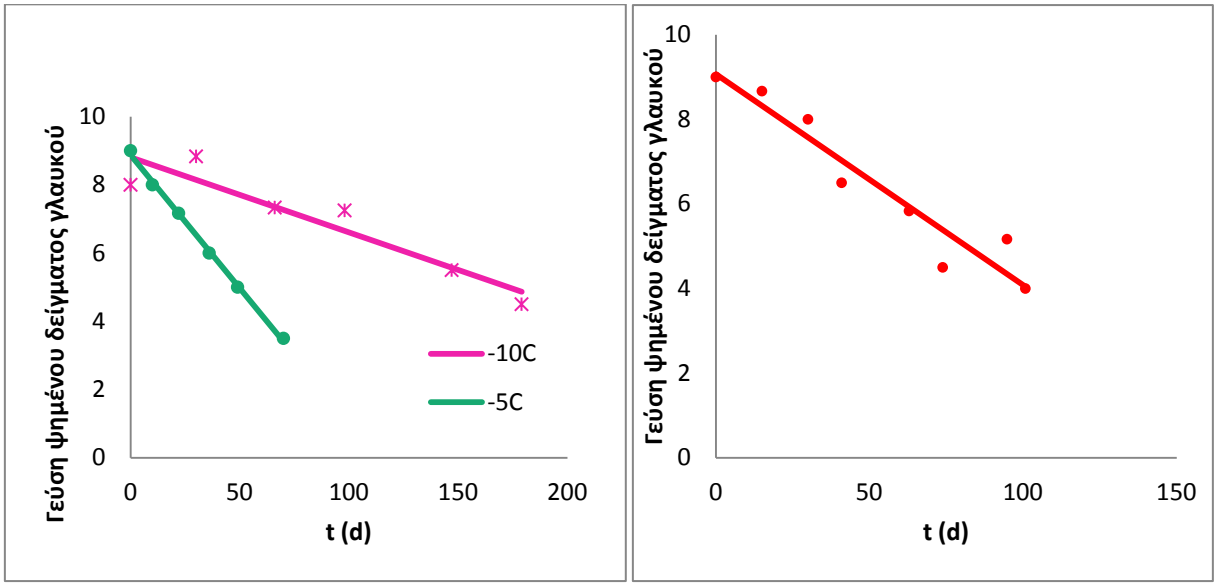
Σχήμα 6.40 *Διαγράμματα βαθμολογίας χρώματος ψημένων δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία στους στους -5,-10°C και var.*



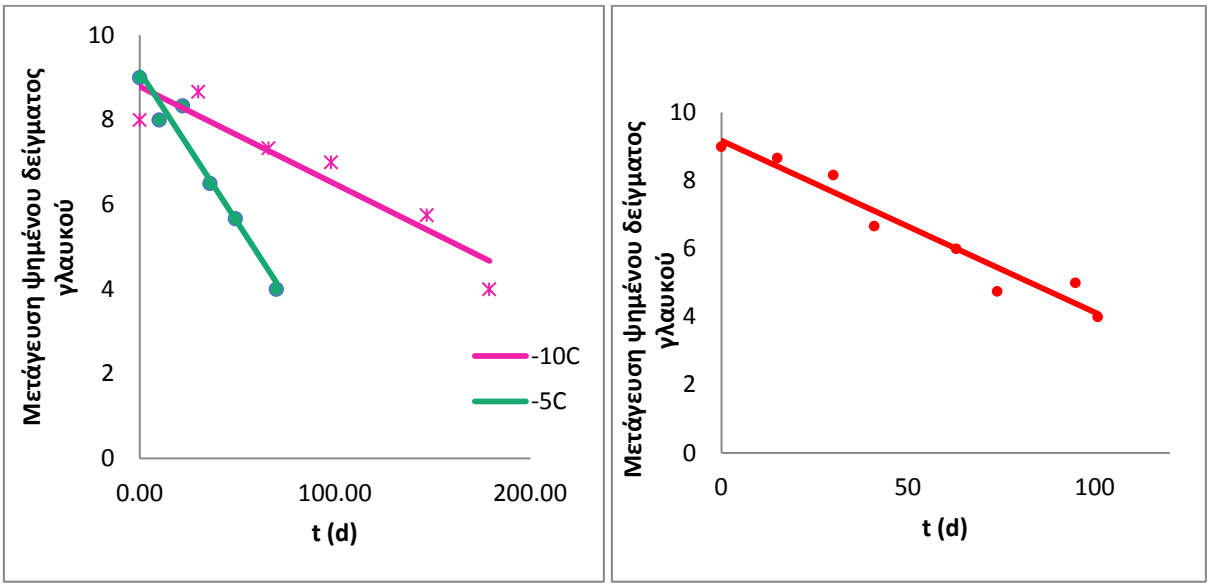
Σχήμα 6.41 *Διαγράμματα βαθμολογίας αρώματος ψημένων δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία στους στους -5,-10°C και var.*



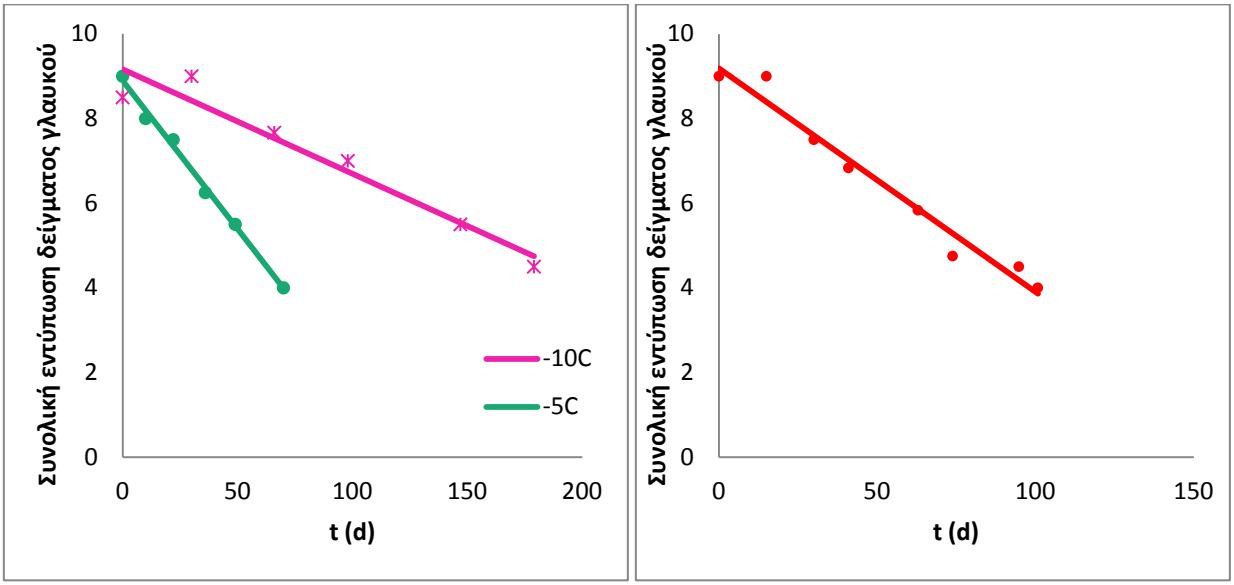
Σχήμα 6.42 *Διαγράμματα βαθμολογίας υφής ψημένων δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία στους στους -5,-10°C και var.*



Σχήμα 6.43 *Διαγράμματα βαθμολογίας γεύσης ψημένων δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία στους στους -5,-10°C και var.*



Σχήμα 6.44 *Διαγράμματα βαθμολογίας μετάγευσης ψημένων δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία στους στους -5,-10°C και var*



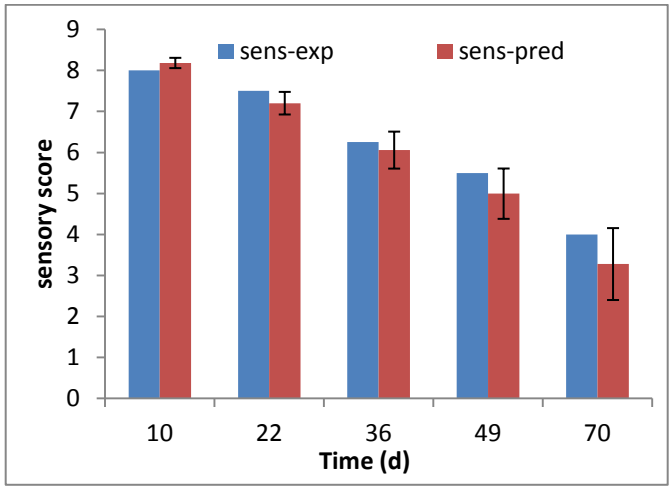
Σχήμα 6.45 *Διαγράμματα βαθμολογίας συνολικής εντύπωσης ψημένων δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία στους στους -5,-10°C και var.*

6.4.4 Προσδιορισμός αποτελεσμάτων οργανοληπτικού ελέγχου σε δείγματα θραψάλου και φιλέτων γλαυκοκαρχαρία

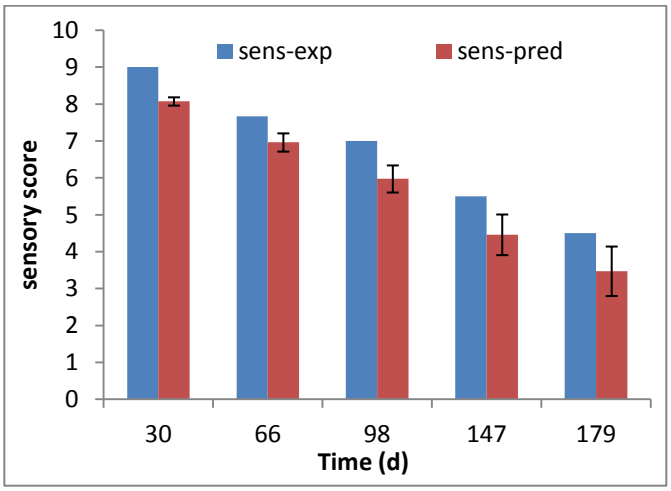
Τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν από τον οργανοληπτικό έλεγχο των δειγμάτων, και συγκεκριμένα η συνολική εκτίμηση του προϊόντος συγκρίνονται με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προκύπτουν από το μοντέλο που περιγράφεται στη παράγραφο 6.3. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται επαλήθευση του μοντέλου περιγραφής της συνολικής οργανοληπτικής εντύπωσης για το θράψαλο και το γλαυκοκαρχαρία.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν απεικονίζονται οι πειραματικες και οι προσδιορισμένες από το κατάλληλο μαθηματικό μοντέλο τιμές του οργανοληπτικού ελέγχου για δείγματα θραψάλου και γλαυκοκαρχαρία, για τις τρεις θερμοκρασιακές συνθήκες που μελετήθηκαν.

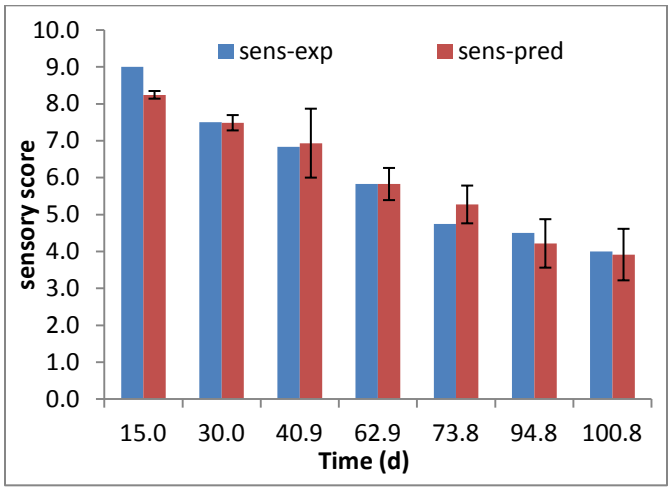
- **Για τον γλαυκοκαρχαρία:**



Σχήμα 6.46 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές του οργανοληπτικού ελέγχου σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασία - 5°C*



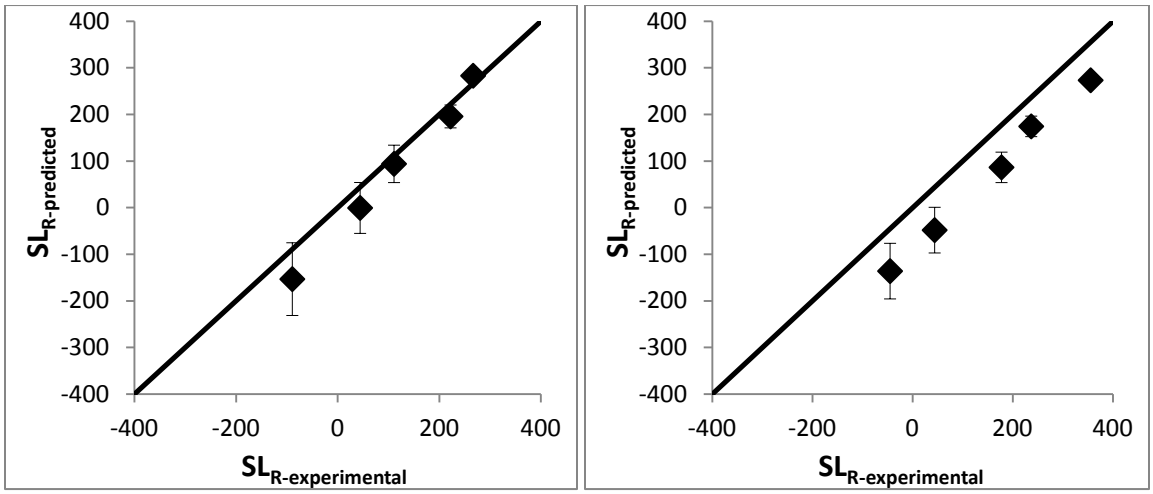
Σχήμα 6.47 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές του οργανοληπτικού ελέγχου σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασία - 10°C*



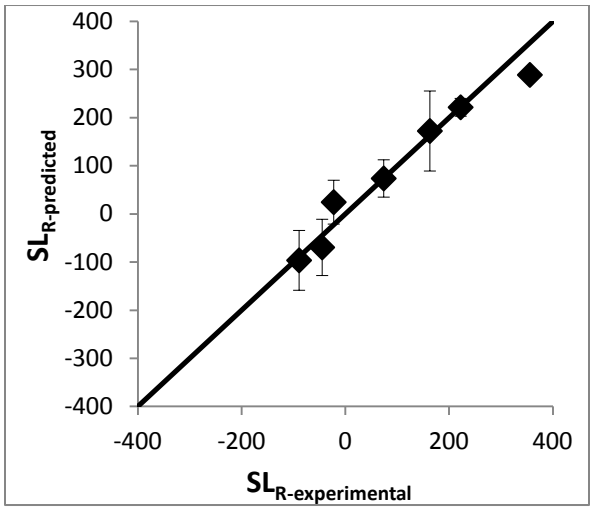
Σχήμα 6.48 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές του οργανοληπτικού ελέγχου σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες*

Το % σφάλμα πρόβλεψης υπολογίστηκε σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερο από 20% (το μεγαλύτερο σφάλμα που παρατηρήθηκε ήταν 19.56%), όριο το οποίο χρησιμοποιείται συχνά στη βιβλιογραφία ως κριτήριο εφαρμογής (Dalgaard et al., 1997, Gougouli et al., 2008).

Ακόμη, υπολογίζονται η εναπομένουσα διάρκεια ζωής των δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία βάσει των πειραματικών δεδομένων και με βάση το κατάλληλο μαθηματικό μοντέλο με δείκτη ποιότητας τη συνολική εκτίμηση κατά τον οργανοληπτικό έλεγχο του δείγματος και συγκρίνονται.

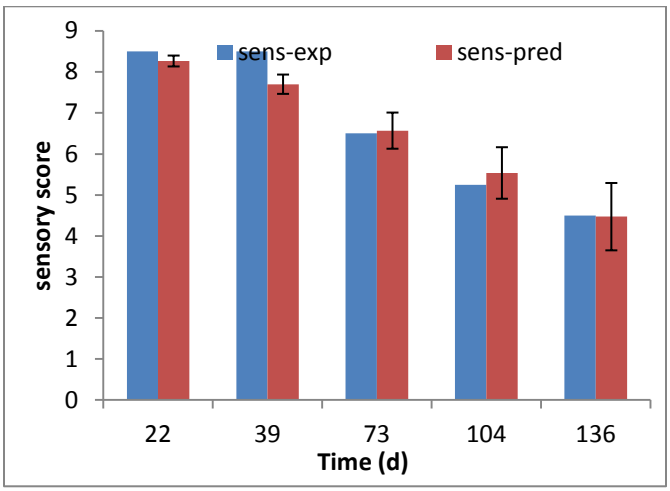


Σχήμα 6.49 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές εναπομένουσας διάρκειας ζωής βάσει οργανοληπτικής αξιολόγησης σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασίες - 5°C και - 10°C*

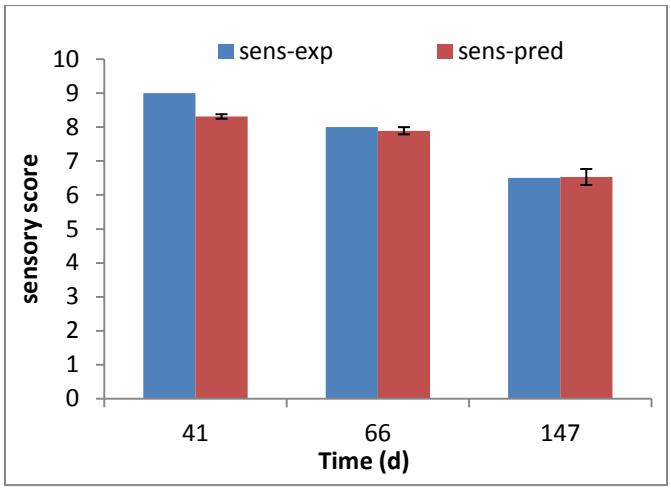


Σχήμα 6.50 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές εναπομένουσας διάρκειας ζωής βάσει οργανοληπτικής αξιολόγησης σε δείγματα φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες*

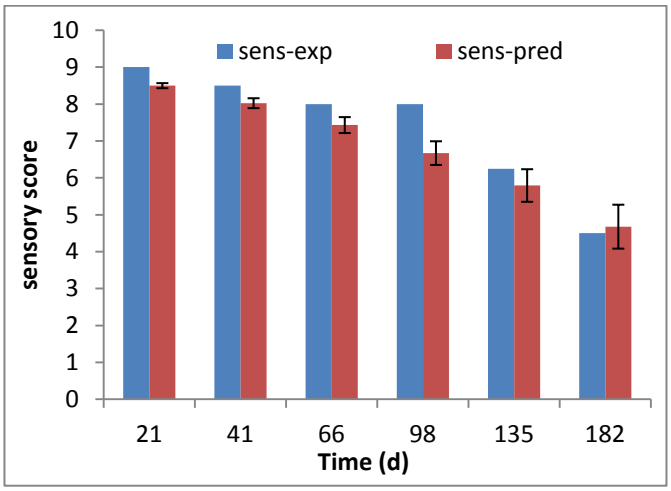
- **Για το θράψαλο:**



Σχήμα 6.51 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές του οργανοληπτικού ελέγχου σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασία - 5°C*



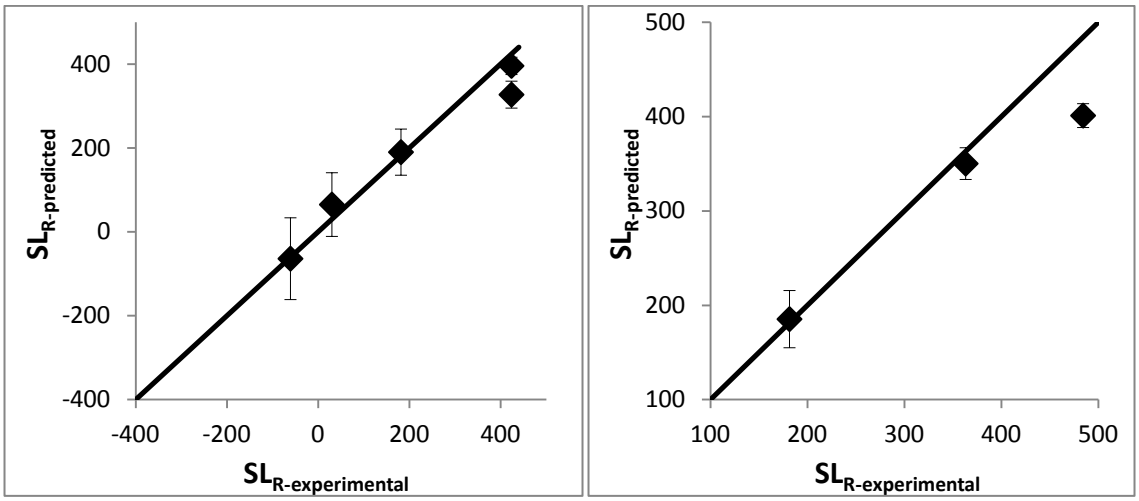
Σχήμα 6.52 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές του οργανοληπτικού ελέγχου σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασία - 10°C*



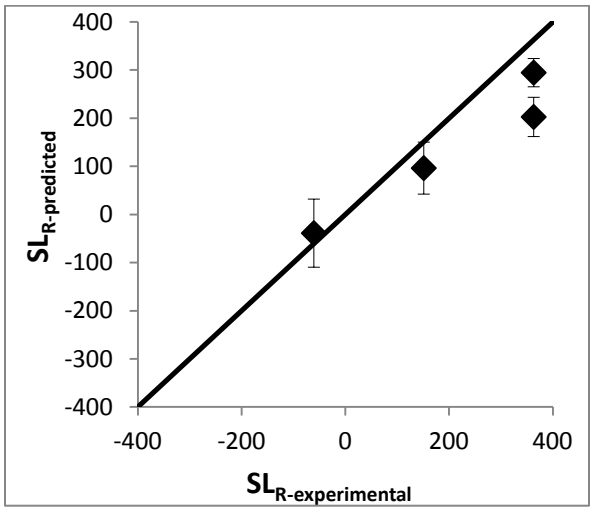
Σχήμα 6.53 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές του οργανοληπτικού ελέγχου σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες*

Το % σφάλμα πρόβλεψης υπολογίστηκε σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερο από 20% (το μεγαλύτερο σφάλμα που παρατηρήθηκε ήταν 10.37%), όριο το οποίο χρησιμοποιείται συχνά στη βιβλιογραφία ως κριτήριο εφαρμογής (Dalgaard et al., 1997, Gougouli et al., 2008).

Ακόμη, υπολογίζονται η εναπομένουσα διάρκεια ζωής των δειγμάτων θραψάλου βάσει των πειραματικών δεδομένων και με βάση το κατάλληλο μαθηματικό μοντέλο με δείκτη ποιότητας τη συνολική εκτίμηση κατά τον οργανοληπτικό έλεγχο του δείγματος και συγκρίνονται.



Σχήμα 6.54 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές εναπομένουσας διάρκειας ζωής βάσει οργανοληπτικής αξιολόγησης σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασίες - 5°C και - 10°C*



Σχήμα 6.55 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές εναπομένουσας διάρκειας ζωής βάσει οργανοληπτικής αξιολόγησης σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες*

6.5 Επαλήθευση εφαρμοσιμότητας δεικτών TTI στην παρακολούθηση ποιότητας θαλασσινών

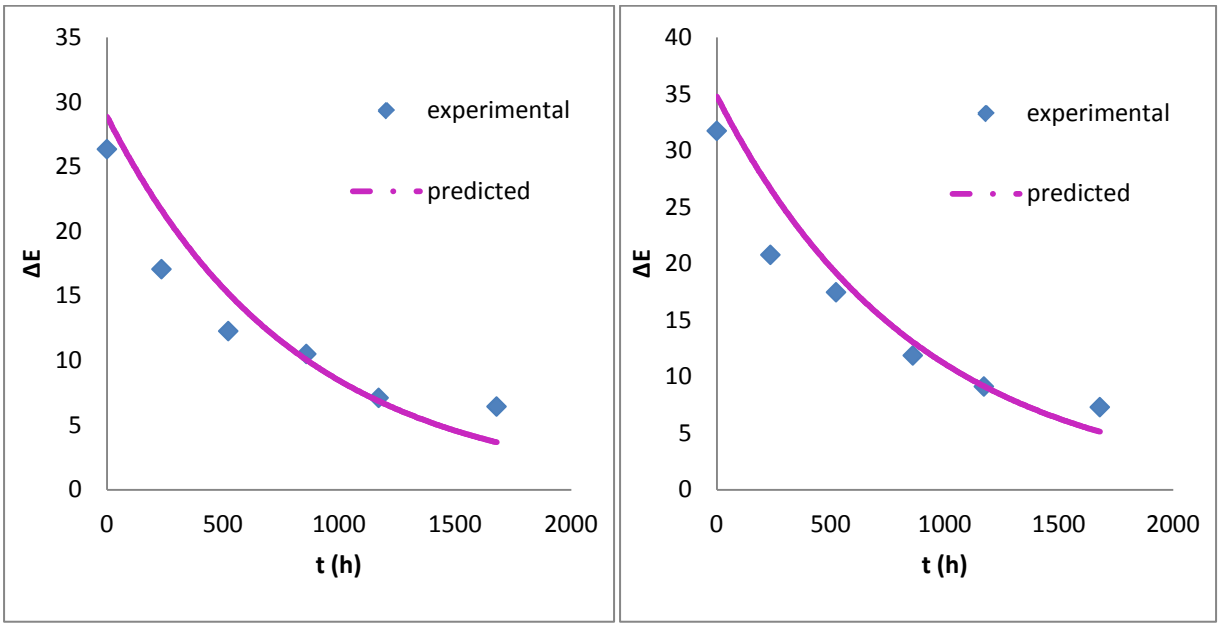
Οι αποκρίσεις των TTI που τοποθετήθηκαν στις συσκευασίες του θραψάλου και του γλαυκού συγκρίνονται με τις τιμές που προκύπτουν από τα κινητικά μοντέλα που υπολογίστηκαν στο τεταρτο κεφάλαιο.

Οι πειραματικές οι και θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές απόκρισης των φωτοχημικών και ενζυμικών TTI απεικονίζονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.

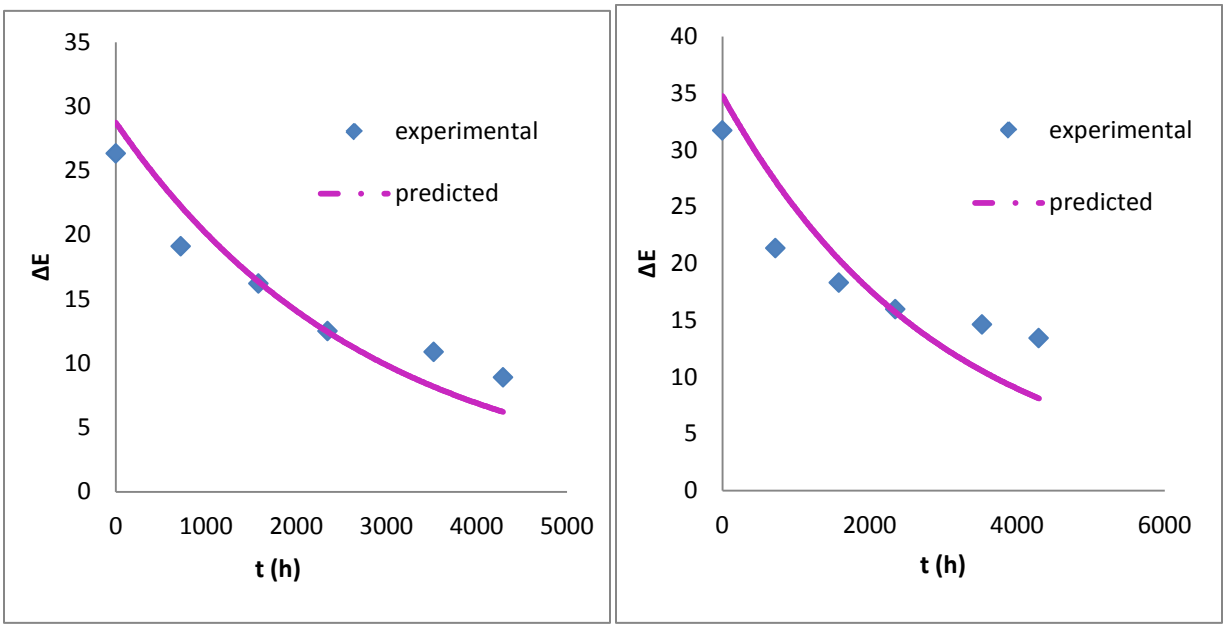
- **Γλαυκοκαρχαρίας:**

Στα δείγματα του γλαυκοκαρχαρία τοποθετήθηκαν κατα τη πειραματική διαδικασία φωτοχημικα TTI τύπου B1-0.3s και B1-0.4s και ενζυμικά TTI τύπου M και συγκεντρώσεως υποστρώματος 10U, 15U και 20U.

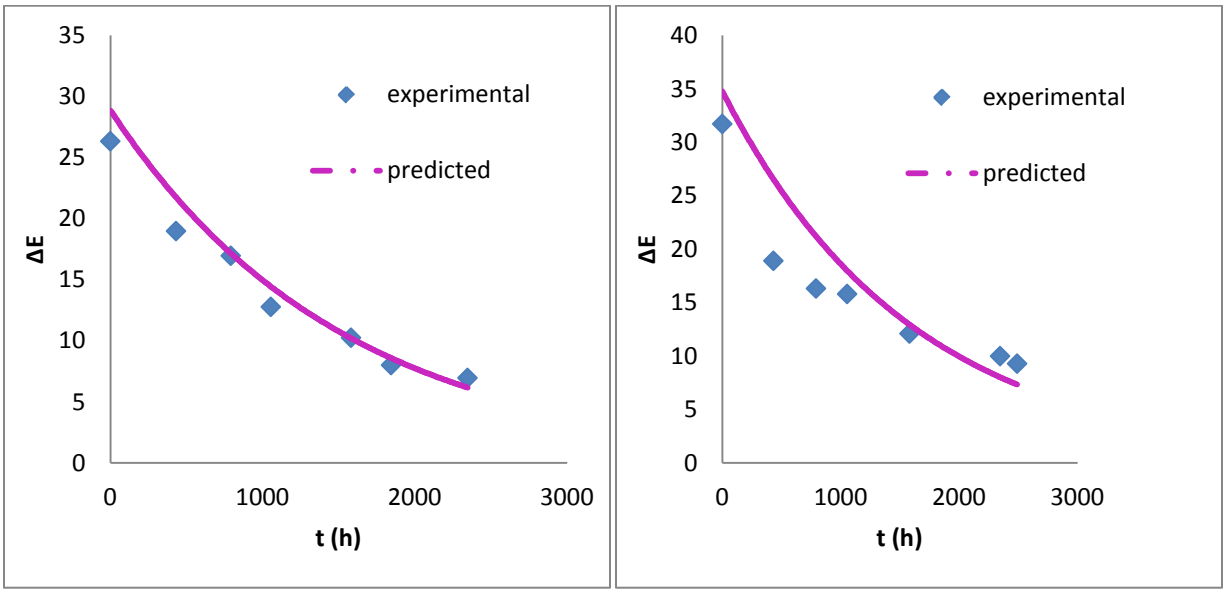
Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται οι πειραματικές και οι υπολογισμένες τιμές απόκρισης, από το κινητικό μοντέλο του φωτοχημικού δείκτη B1.



Σχήμα 6.56 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές απόκρισης του φωτοχημικού δείκτη* B1-0.3s και B1-0.4s *σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασία -5°C.*

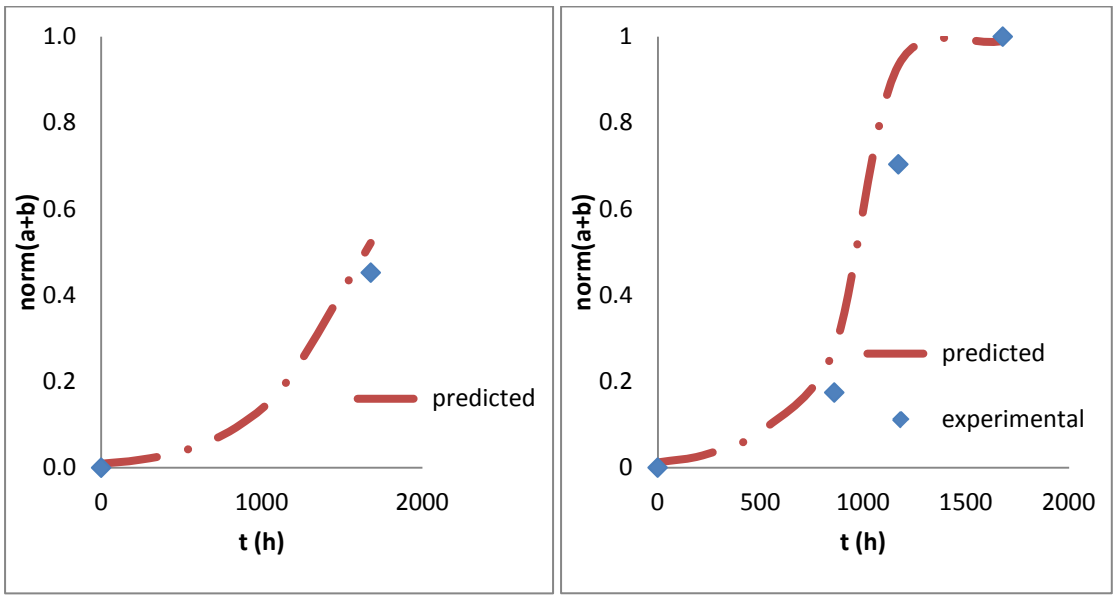


Σχήμα 6.57 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές απόκρισης του φωτοχημικού δείκτη* B1-0.3s και B1-0.4s *σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασία -10°C.*

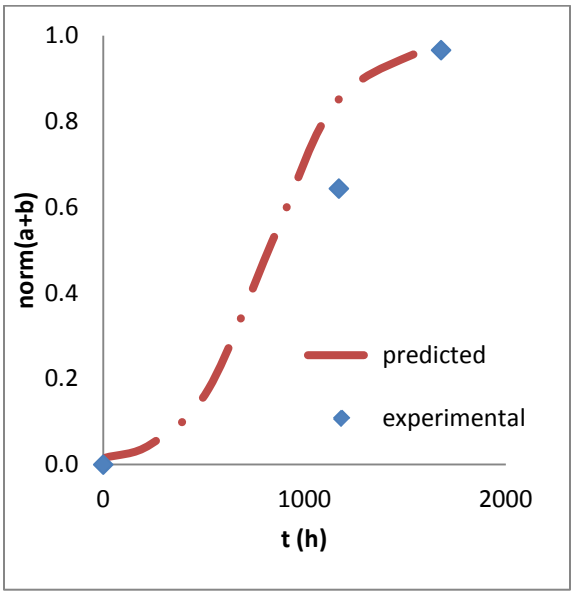


Σχήμα 6.58 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές απόκρισης του φωτοχημικού δείκτη* B1-0.3s και B1-0.4s *σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.*

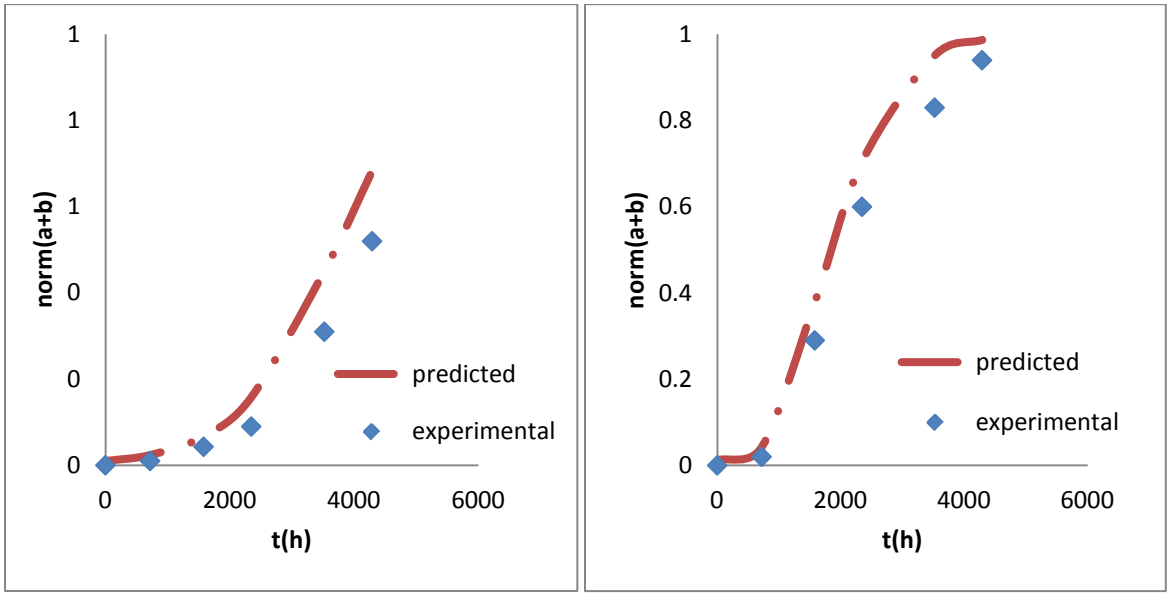
Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται οι πειραματικές και οι υπολογισμένες τιμές απόκρισης, από το κινητικό μοντέλο του ενζυμικού δείκτη M.



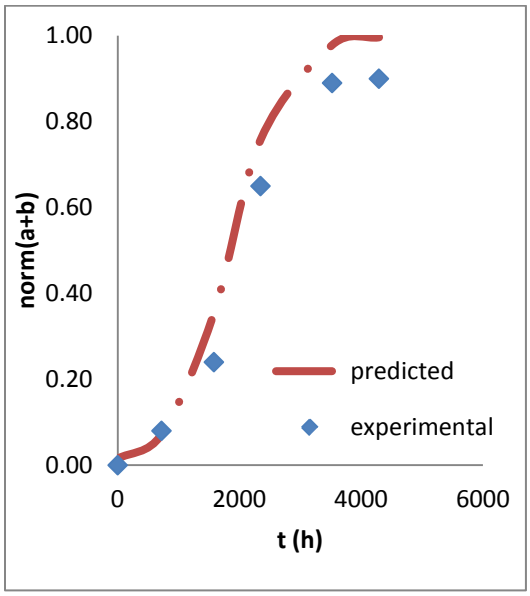
Σχήμα 6.59 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές απόκρισης του ενζυμικού δείκτη* M-10U και M-15U *σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασία -5°C.*



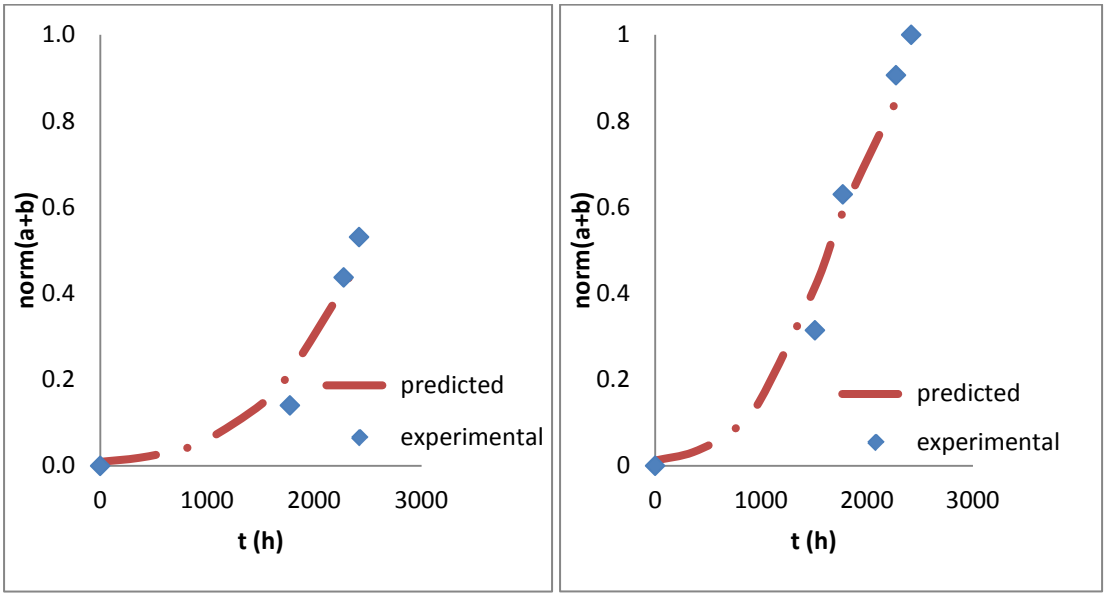
Σχήμα 6.60 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές απόκρισης του ενζυμικού δείκτη* M-20U *σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασία -5°C.*



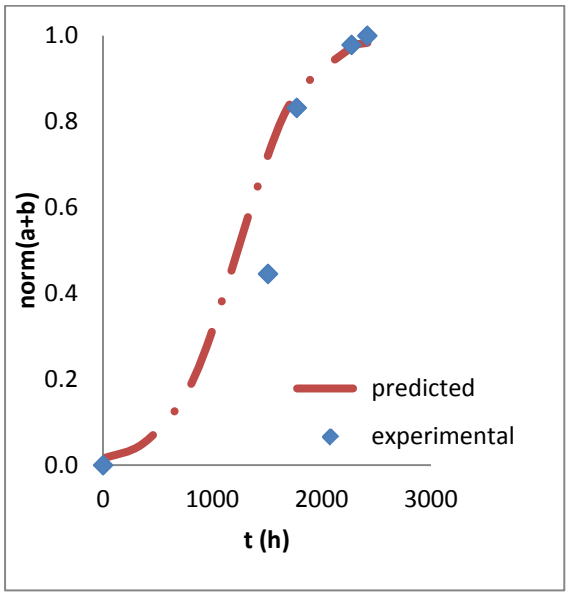
Σχήμα 6.61 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές απόκρισης του ενζυμικού δείκτη* M-10U και M-15U *σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασία -10°C.*



Σχήμα 6.62 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές απόκρισης του ενζυμικού δείκτη* M-20U *σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασία -10°C.*



Σχήμα 6.63 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές απόκρισης του ενζυμικού δείκτη* M-10U και M-15U *σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.*

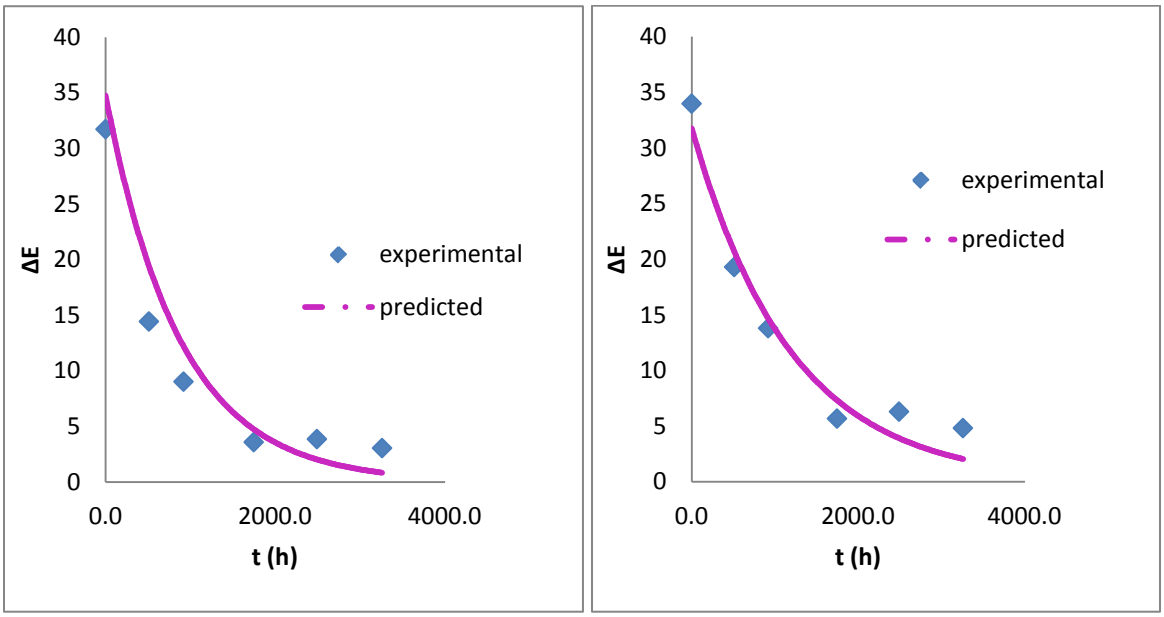


Σχήμα 6.64 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές απόκρισης του ενζυμικού δείκτη* M-20U *σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.*

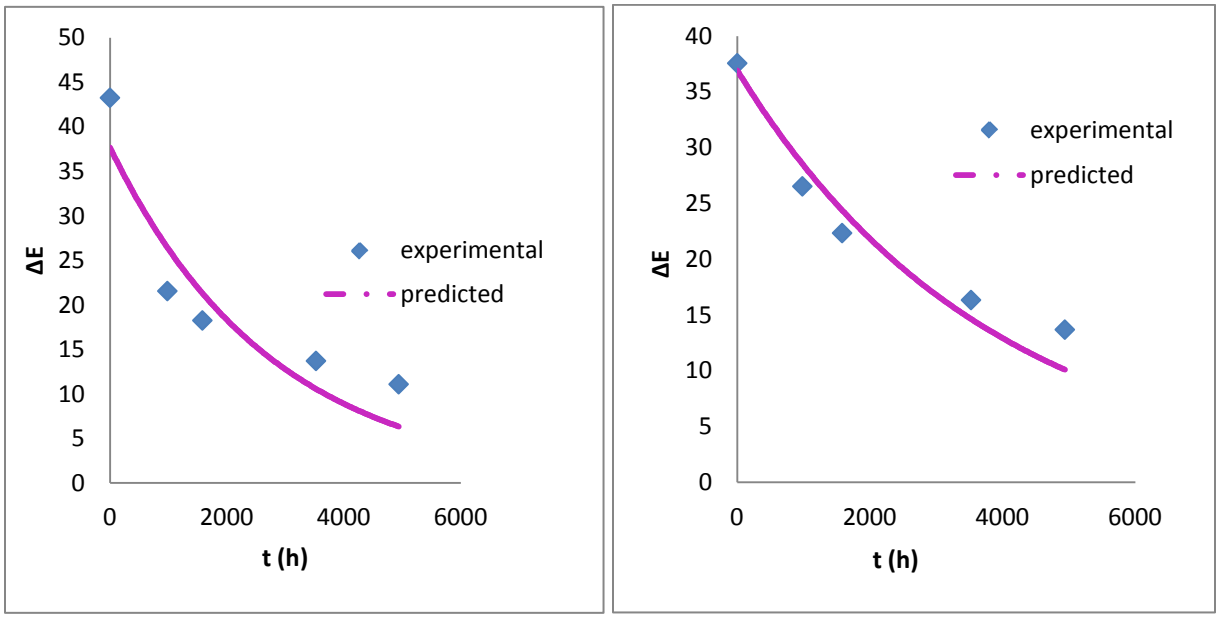
- **Θράψαλο:**

Στα δείγματα του θραψάλου τοποθετήθηκαν κατα τη πειραματική διαδικασία φωτοχημικα TTI τύπου B1-0.4s και B1-0.6s και ενζυμικά TTI τύπου M και συγκεντρώσεως υποστρώματος 10U και 15U.

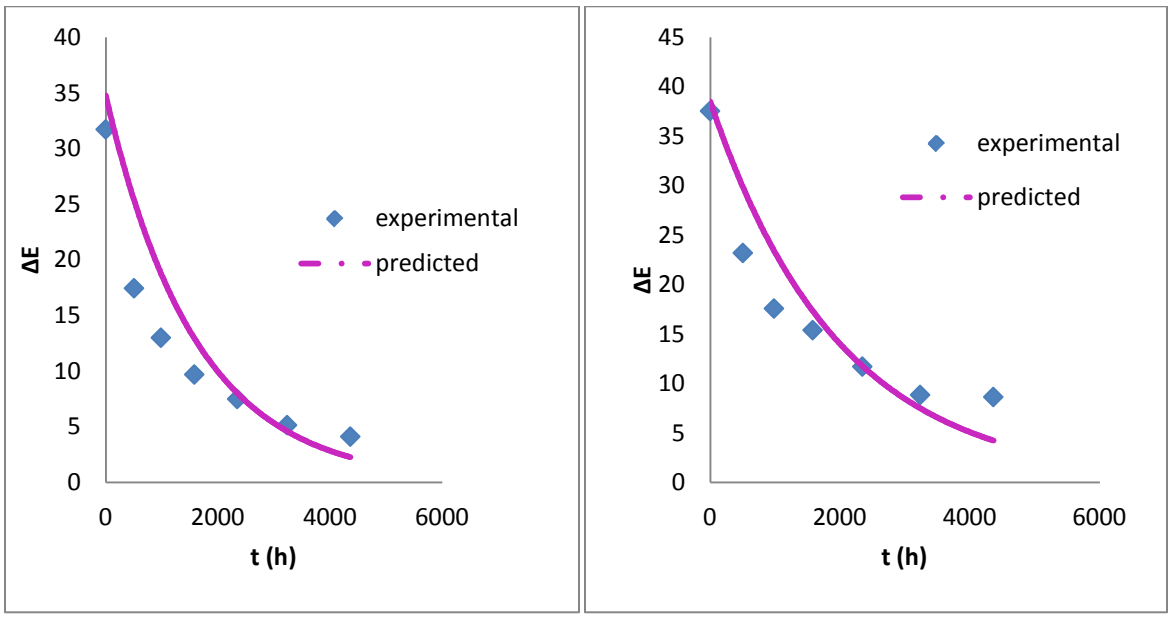
Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται οι πειραματικές και οι υπολογισμένες τιμές απόκρισης, από το κινητικό μοντέλο του φωτοχημικού δείκτη B1.



Σχήμα 6.65 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές απόκρισης του φωτοχημικού δείκτη* B1-0.4s και B1-0.6s *σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασία -5°C.*

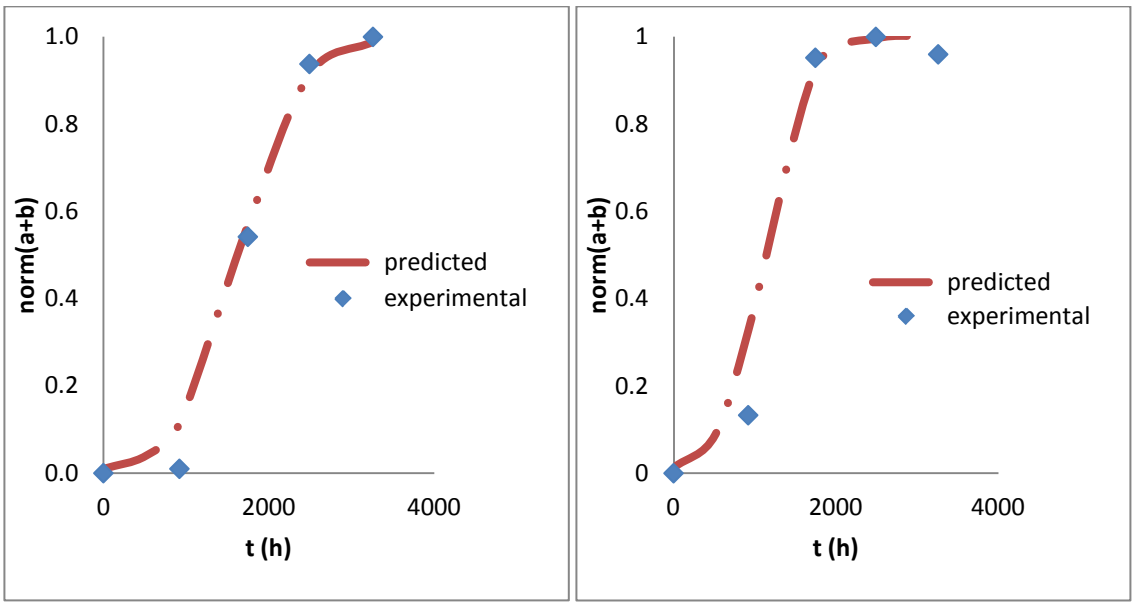


Σχήμα 6.66 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές απόκρισης του φωτοχημικικού δείκτη* B1-0.4s και B1-0.6s *σε δείγματα θραψάλου για θερμοκρασία -10°C.*

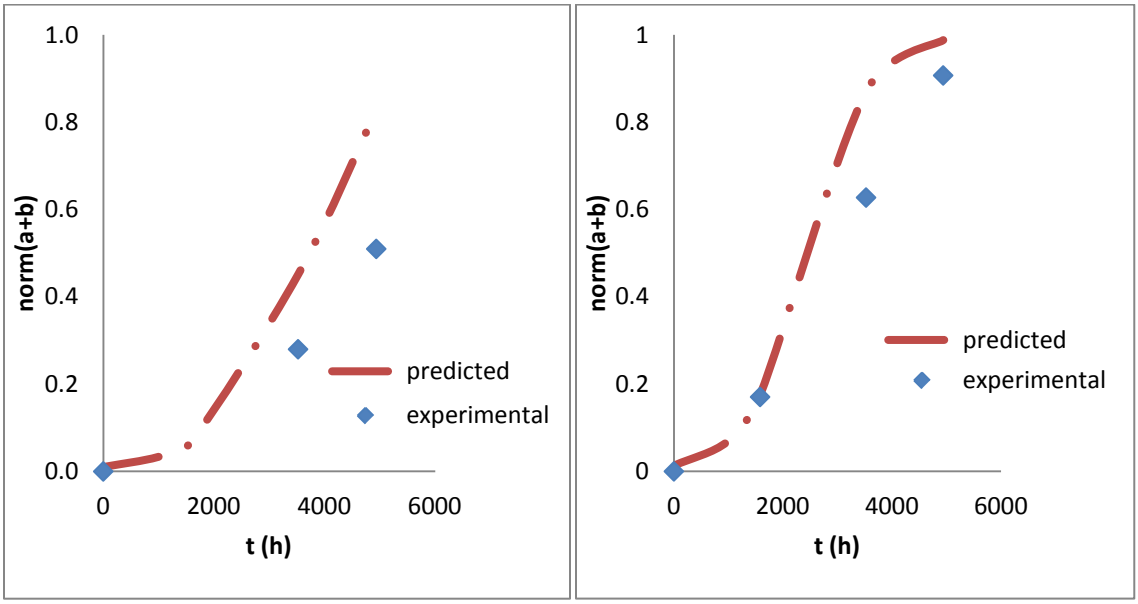


Σχήμα 6.67 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές απόκρισης του φωτοχημικικού δείκτη* B1-0.4s και B1-0.6s *σε δείγματα θραψάλου σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.*

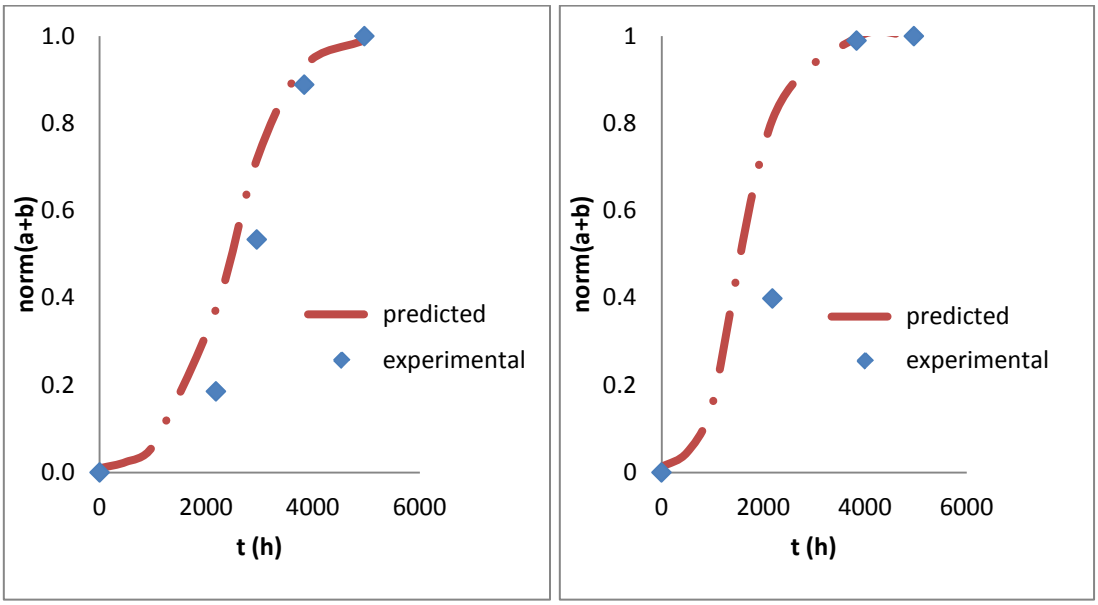
Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται οι πειραματικές και οι υπολογισμένες τιμές απόκρισης, από το κινητικό μοντέλο του ενζυμικού δείκτη M.



Σχήμα 6.68 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές απόκρισης του ενζυμικού δείκτη* M-10U και M-15U *σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασία -5°C.*



Σχήμα 6.69 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές απόκρισης του ενζυμικού δείκτη* M-10U και M-15U *σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία για θερμοκρασία -10°C.*



Σχήμα 6.70 *Πειραματικές και θεωρητικές τιμές απόκρισης του ενζυμικού δείκτη* M-10U και M-15U *σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.*

Παρατηρείται οτι οι πειραματικά προσδιορισμένες τιμές προσεγγίζουν σε μεγάλο βαθμό τις προσδιορσμένες από τα κινητικά μοντέλα των TTI τιμές.

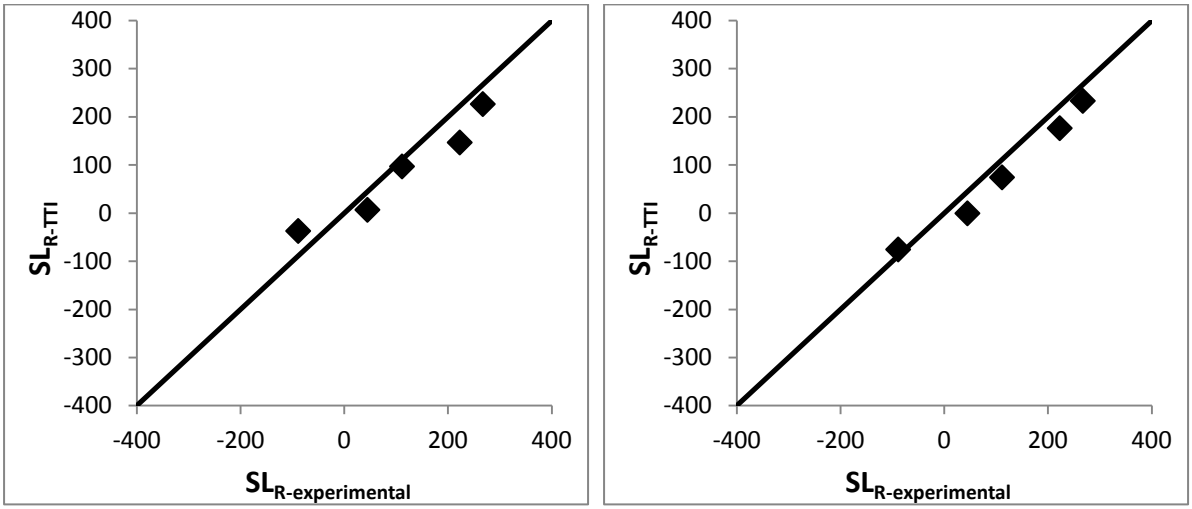
6.6 Εφαρμογή των Χρονοθερμοκρασιακών Δεικτών για την πρόβλεψη της εναπομένουσας διάρκειας ζωής κατά τη διακίνηση των κατεψυγμένων θαλασσινών

Ο στόχος σε αυτό το σημείο της μελέτης ήταν ο έλεγχος της ορθότητας του αλγορίθμου εφαρμογής των TTI (εικόνα 2.13), ο εντοπισμός των πιθανών σφαλμάτων, προκειμένου να αποτιμηθεί τελικά η δυνατότητα και η αξιοπιστία χρήσης τους ως εργαλεία πρόβλεψης της εναπομένουσας ζωής του τροφίμου σε οποιοδήποτε σημείο της ψυκτικής αλυσίδας.

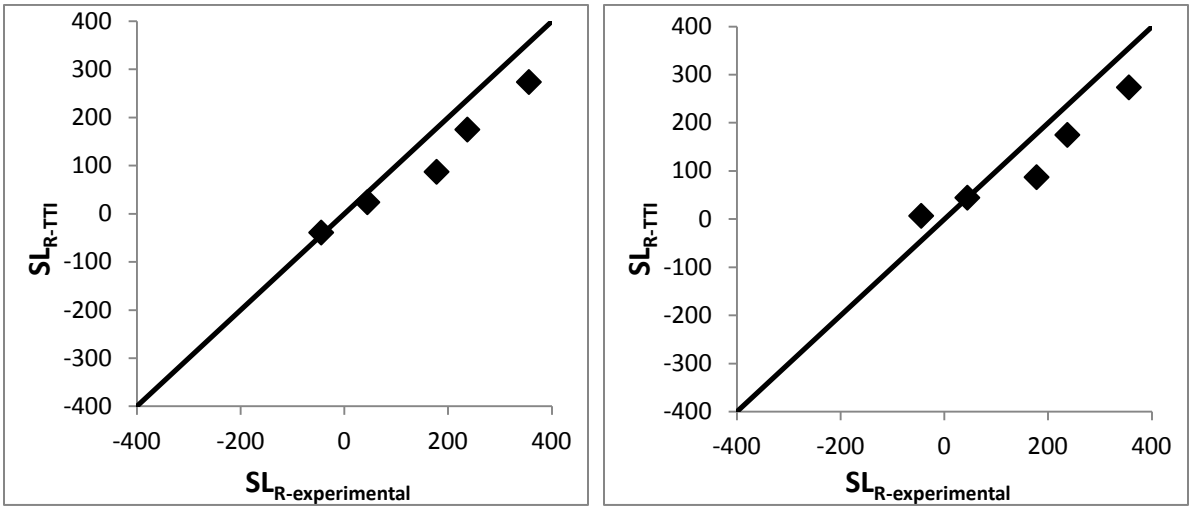
Η μεθοδολογία που υιοθετήθηκε για το σκοπό αυτό αφορούσε στην προσομοίωση διαφορετικών, αντιπροσωπευτικών συνθηκών συντήρησης του τροφίμου, δύο ισοθερμοκρασιακά σενάρια και ένα μεταβαλλόμενο. Με βάση το σχήμα του αλγορίθμου χρήσης της απόκρισης των TTI, με ενδιάμεσα απαραίτητα στοιχεία εισαγωγής τα κινητικά χαρακτηριστικά του τροφίμου, την κρίσιμη παράμετρο ποιότητας που σηματοδοτεί τη λήξη του (TVB-N, TBA ή συνολική οργανοληπτική εντύπωση) και τα όρια αποδεκτότητας για το κάθε δείκτη, η ένδειξη του TTI μεταφράζεται τελικά σε ποιότητα και σε εναπομένουσα ζωή του τροφίμου. Η αρχή της προσέγγισης αυτής είναι η σύγκριση της προβλεπόμενης, με βάση το TTI, εναπομένουσας ζωής του τροφίμου, με την πραγματική εναπομένουσα διάρκεια ζωής σε οποιοδήποτε σημείο της αλυσίδας διακίνησης, όπως αυτή υπολογίζεται από το πραγματικό χρονοθερμοκρασιακό ιστορικό του τροφίμου και τα επαληθευμένα κινητικά μοντέλα της ποιοτικής παραμέτρου αναφοράς (στη συγκεκριμένη μελέτη επιλέχθηκε ο υπολογισμός της εναπομένουσας ζωής του τροφίμου βάσει του κινητικού μοντέλου μεταβολής της συνολικής οργανοληπτικής εντύπωσης με όριο αποδοχής τη βαθμολόγηση με 5).

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι εναπομείναντες χρόνοι ζωής του τροφίμου σύμφωνα με την ένδειξη των TTI, με τους εναπομείναντες χρόνους ζωής του τροφίμου βάσει του κινητικού μοντέλου μεταβολής της συνολικής οργανοληπτικής εντύπωσης, λαμβάνοντας υπόψη το επίπεδο οργανοληπτικής υποβάθμισης της ποιότητας που προσδιορίστηκε με οργανοληπτική αξιολόγηση και θερμοκρασία αναφοράς τους -15°C.

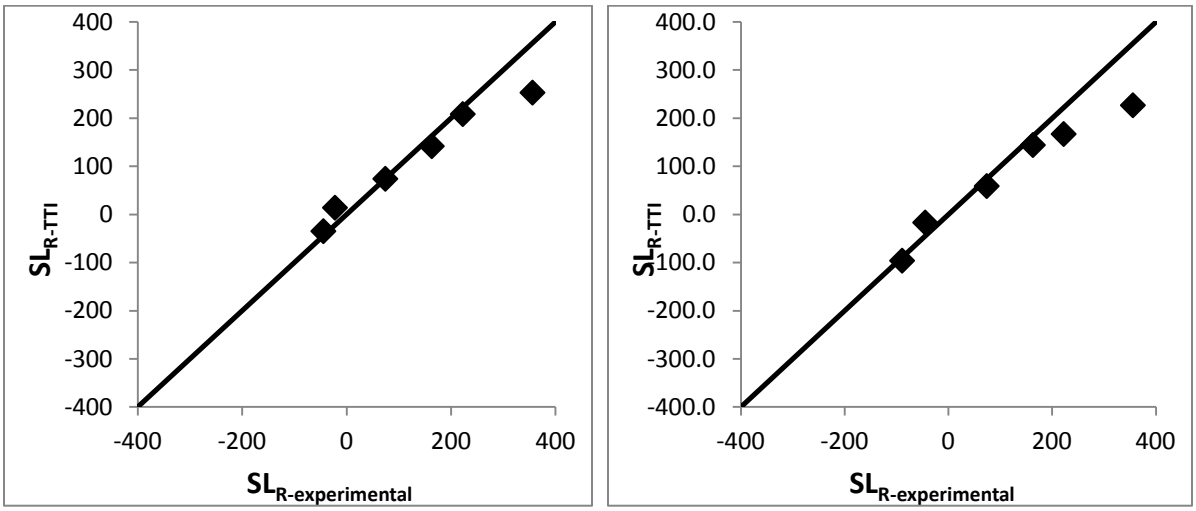
- **Γλαυκοκαρχαρίας:**



Σχήμα 6.71 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του φωτοχημικού δείκτη B1-0.3s και B1-0.4s σε δείγματα για θερμοκρασία -5°C.*

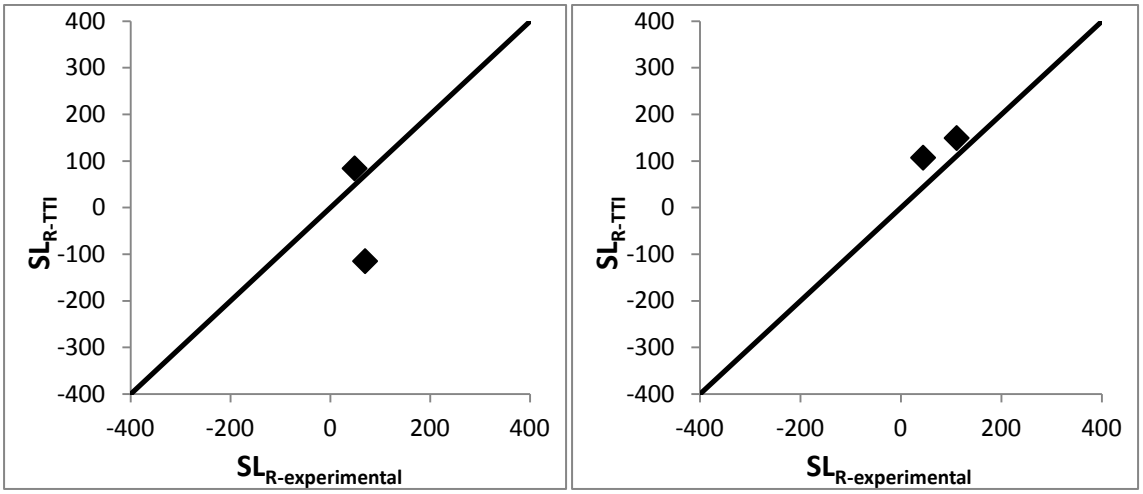


Σχήμα 6.72 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του φωτοχημικού δείκτη B1-0.3s και B1-0.4s σε δείγματα για θερμοκρασία -10°C.*

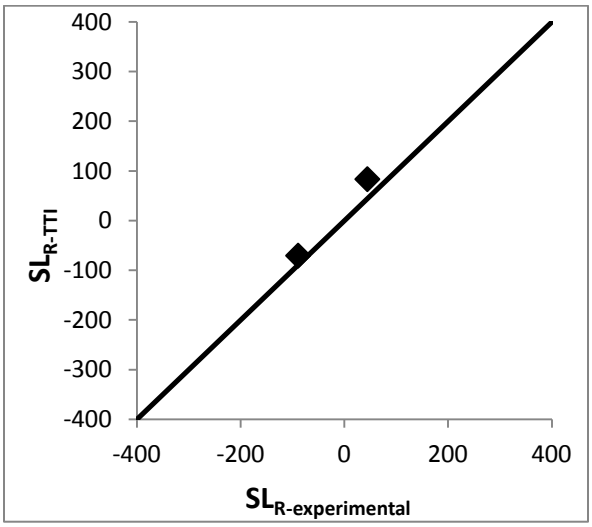


Σχήμα 6.73 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του φωτοχημικού δείκτη B1-0.3s και B1-0.4s σε δείγματα σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.*

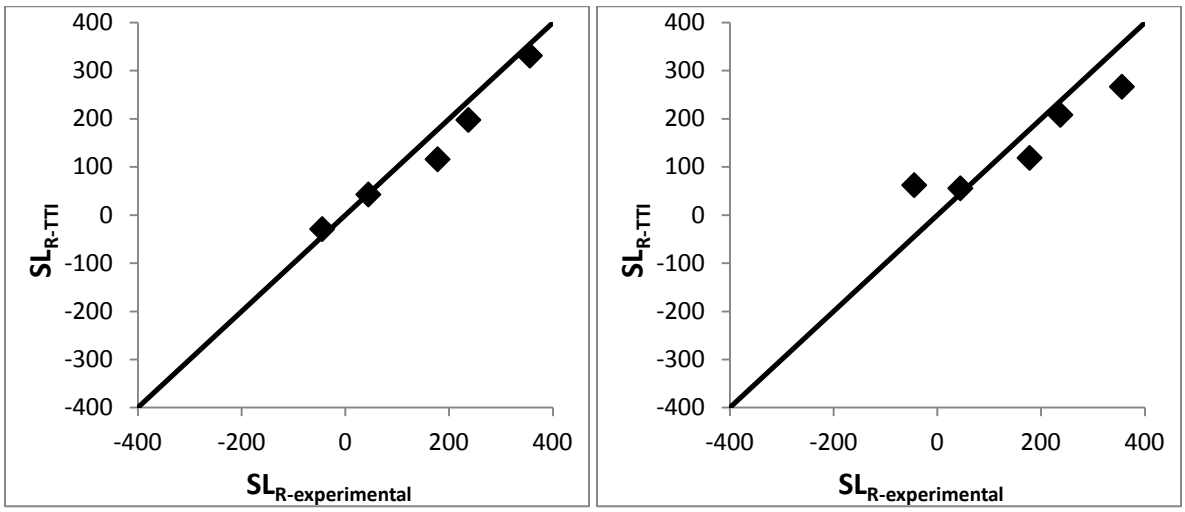
Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται οι πειραματικές και οι υπολογισμένες τιμές απόκρισης, από το κινητικό μοντέλο του ενζυμικού δείκτη M.



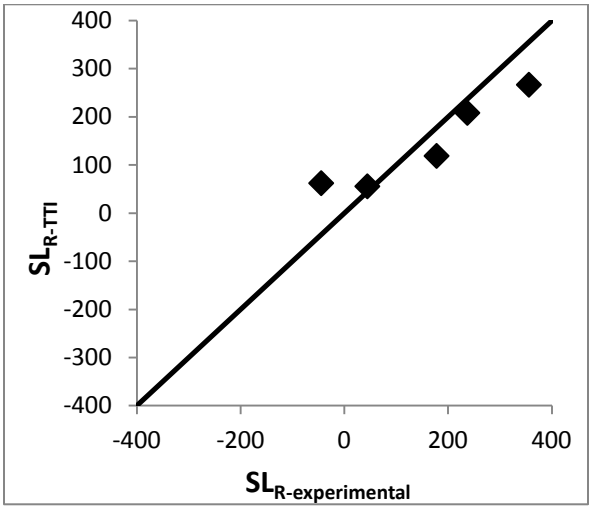
Σχήμα 6.74 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη* M-10U και M-15U *σε δείγματα για θερμοκρασία -5°C.*



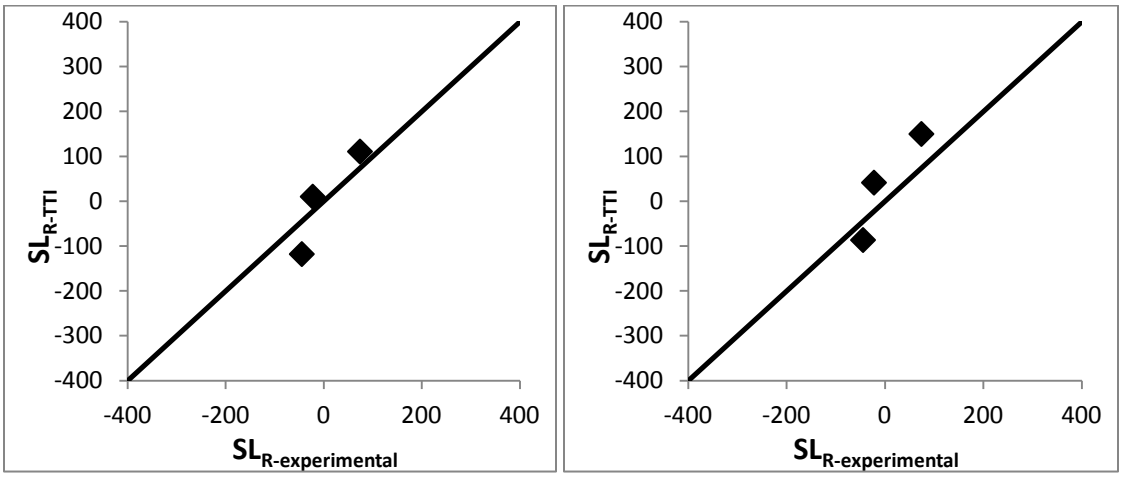
Σχήμα 6.75 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη* M-20U *σε δείγματα για θερμοκρασία -5°C.*



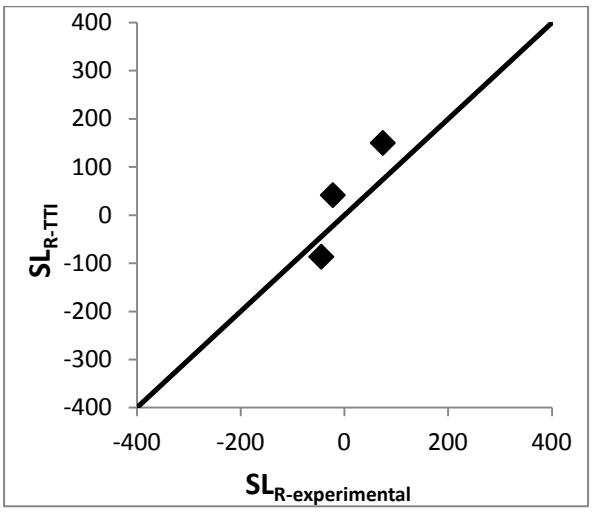
Σχήμα 6.76 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη* M-10U και M-15U *σε δείγματα για θερμοκρασία -10°C .*



Σχήμα 6.77 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη* M-20U *σε δείγματα για θερμοκρασία -10°C.*



Σχήμα 6.78 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη* M-10U και M-15U *σε δείγματα σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.*

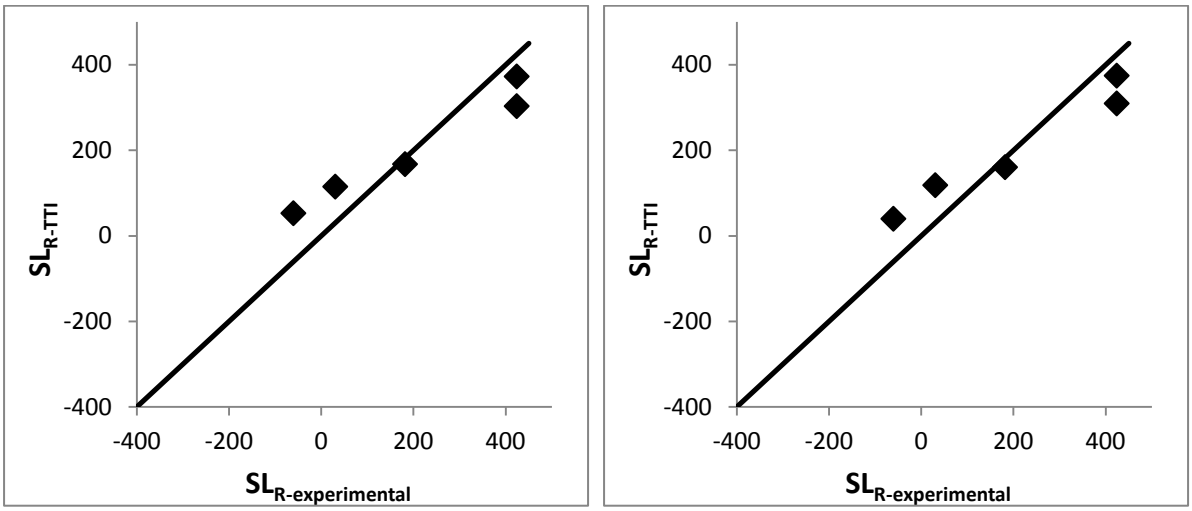


Σχήμα 6.79 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη* M-20U *σε δείγματα σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.*

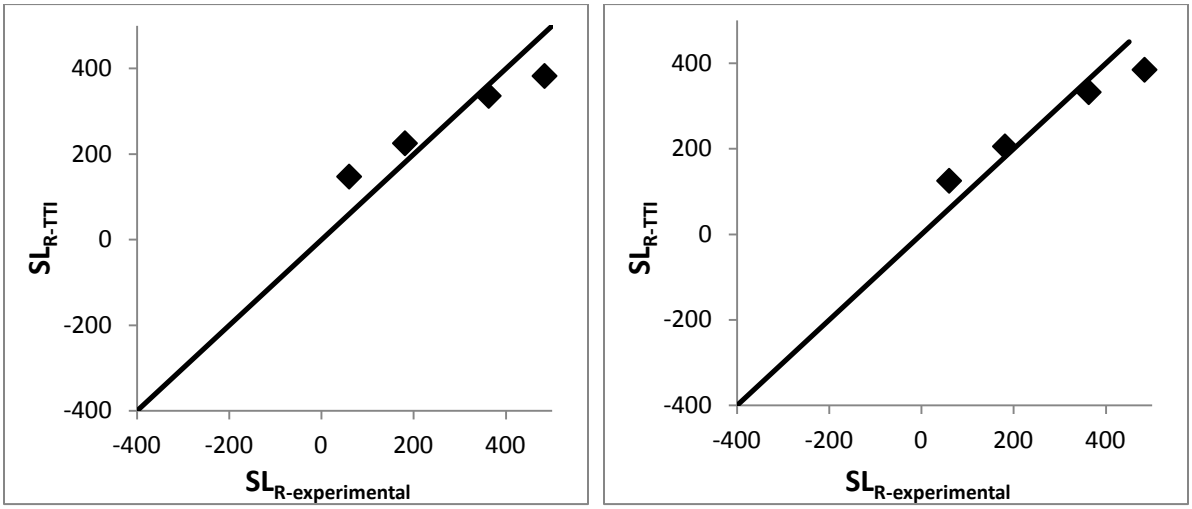
- **Θράψαλο:**

Στα δείγματα του θραψάλου τοποθετήθηκαν κατα τη πειραματική διαδικασία φωτοχημικα TTI τύπου B1-0.4s και B1-0.6s και ενζυμικά TTI τύπου M και συγκεντρώσεως υποστρώματος 10U και 15U.

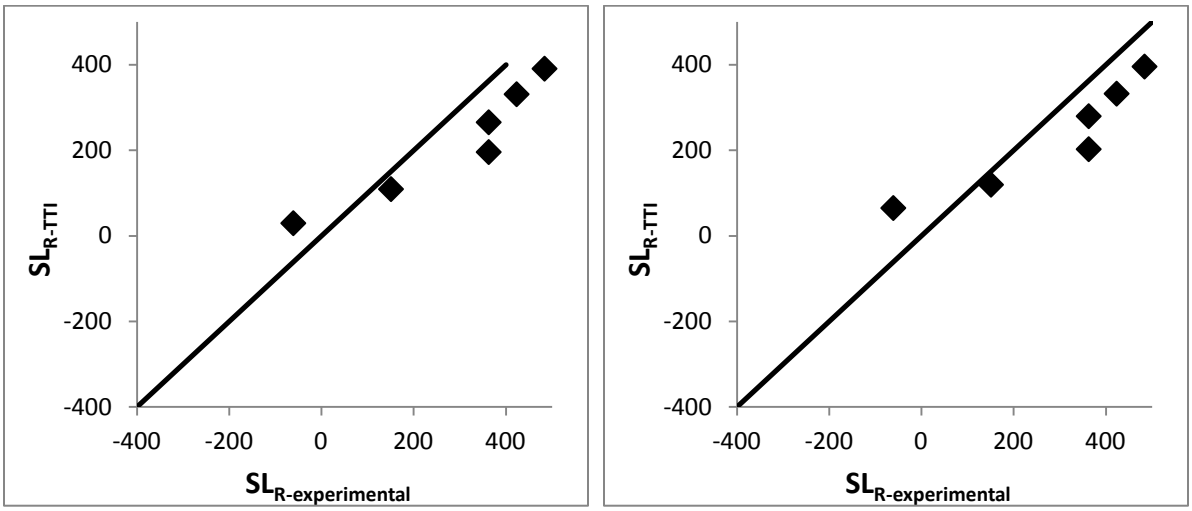
Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται οι πειραματικές και οι υπολογισμένες τιμές απόκρισης, από το κινητικό μοντέλο του φωτοχημικού δείκτη B1.



Σχήμα 6.80 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του θραψάλου (T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του φωτοχημικού δείκτη B1-0.4s και B1-0.6s σε δείγματα για θερμοκρασία -5°C.*

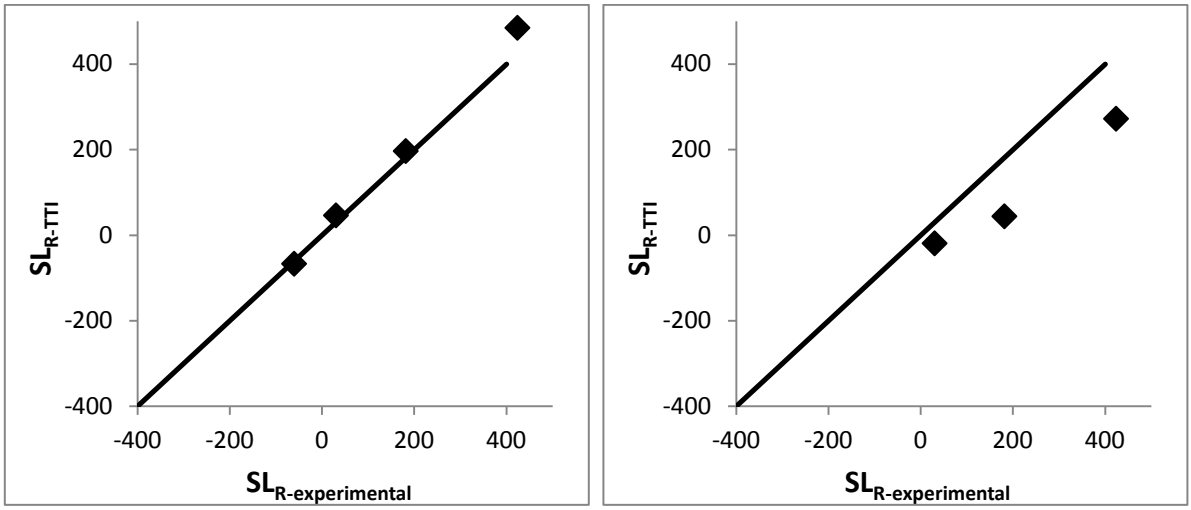


Σχήμα 6.81 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του θραψάλου (T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του φωτοχημικού δείκτη B1-0.4s και B1-0.6s σε δείγματα για θερμοκρασία -10°C.*

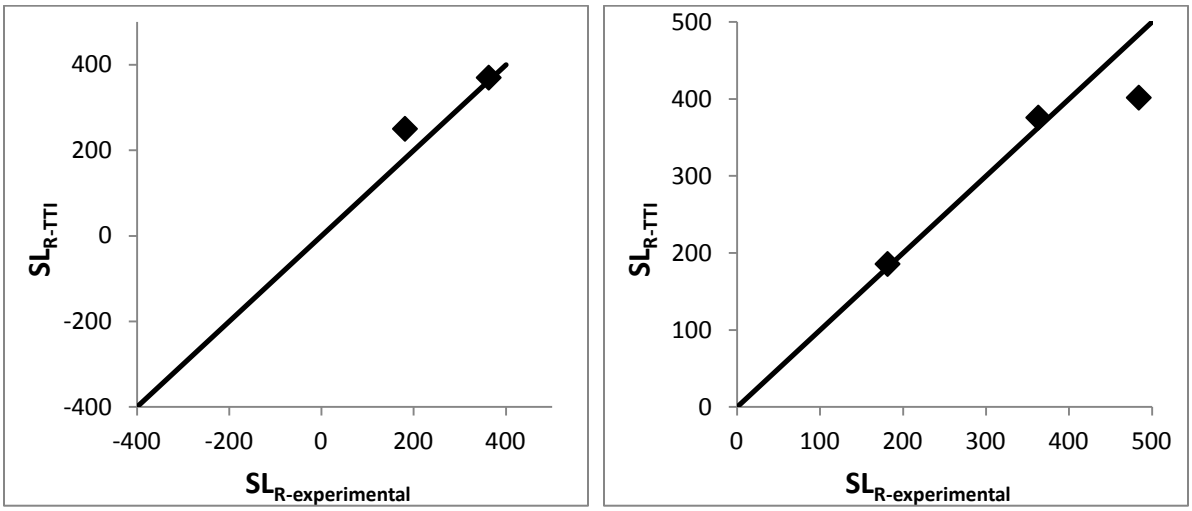


Σχήμα 6.82 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του θραψάλου (T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του φωτοχημικού δείκτη* B1-0.4s και B1-0.6s *σε δείγματα σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.*

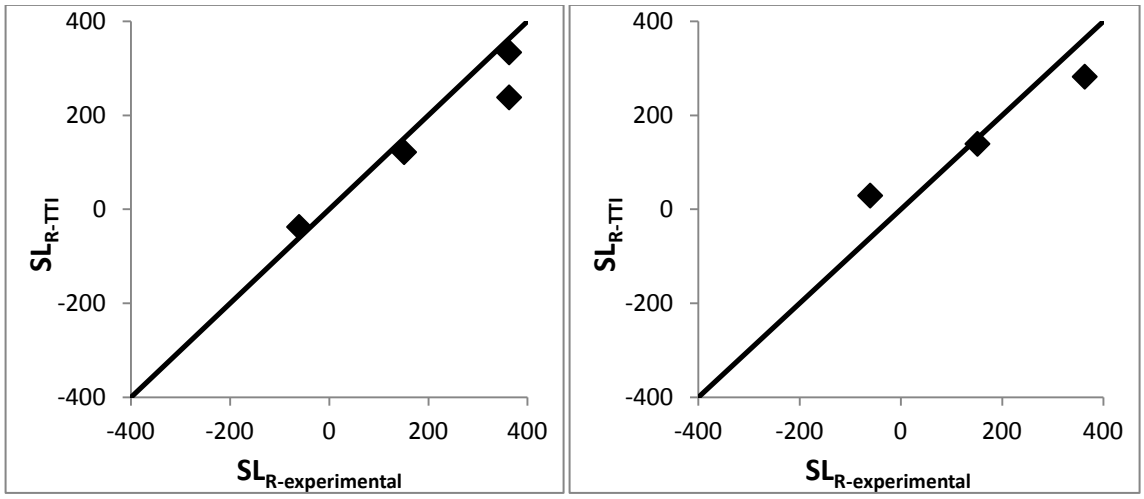
Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται οι πειραματικές και οι υπολογισμένες τιμές απόκρισης, από το κινητικό μοντέλο του ενζυμικού δείκτη M.



Σχήμα 6.83 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του θραψάλου (T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη M-10U και M-15U σε δείγματα για θερμοκρασία -5°C.*



Σχήμα 6.84 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του θραψάλου (T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη M-10U και M-15U σε δείγματα για θερμοκρασία-10°C.*



Σχήμα 6.85 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του θραψάλου (T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη M-10U και M-15U σε δείγματα σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.*

.

Μικρές αποκλίσεις που παρατηρούνται μεταξύ των τιμών $SL_{R\text{-}experimental}$ και $SL_{R\text{-}TTI}$, είναι το συσσωρευτικό αποτέλεσμα μιας σειράς πηγών σφάλματος που περιλαμβάνουν την ακρίβεια της απόκρισης του TTI, την αξιοπιστία και τα στατιστικά όρια των κινητικών μοντέλων του TTI και των ποιοτικών δεικτών του τροφίμου. Επιπλέον, πρέπει να συνεκτιμηθεί ότι η μεταβολή του ποιοτικού δείκτη μετράται σε σχέση με μια αρχική τιμή σε χρόνο μηδέν, η οποία αποτελεί μια μέση εκτίμηση με δεδομένη μία φυσική διακύμανση. Όλα τα παραπάνω συμβάλλουν και συνυπολογίζονται στο τελικό πειραματικό εκτιμώμενο σφάλμα (Γιαννακούρου, 2003).

Συνοπτική παρουσίαση αποτελεσμάτων

Σκοπό της συγκεκριμένης εργασίας αποτέλεσε η κινητική μελέτη της απόκρισης ενζυμικών και φωτοχημικών TTI και η επιλογή κατάλληλων δεικτών για την παρακολούθηση της ποιότητας κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου κατά τη συντήρηση και διακίνησή τους σε πραγματικές συνθήκες.

Συγκεκριμένα, κατά το πρώτο στάδιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη ενζυμικών και φωτοχημικών TTI, τόσο σε θερμοκρασίες ψύξης (0, 2.5, 5, 10, 15°C) και κατάψυξης (-5, -8, -10, -12 και -15°C), ώστε να υπολογιστούν οι συναρτήσεις απόκρισης των διαφόρων μελετηθέντων δεικτών TTI στις παραπάνω θερμοκρασίες.

Κινητική μελέτη ενζυμικών και φωτοχημικών δεικτών

Φωτοχημικά TTI

Στην περίπτωση των φωτοχημικών TTI η μεταβολή του χρώματος (ΔΕ) συναρτήσει του χρόνου απεικονίζεται με μια εκθετική καμπύλη. Το κινητικό αυτό μοντέλο αποδείχτηκε ότι περιγράφει καλύτερα την κινητική των φωτοχημικών TTI. Στην περίπτωση αυτή *η συνάρτηση απόκρισης* είναι:

$$\Delta E = \Delta E_o \cdot \exp^{-k \cdot t}$$

όπου

ΔE_o είναι το αρχικό χρώμα των φωτοχημικών TTI.

Πίνακας 1 *Πειραματικός χρόνος απόκρισης σε **ώρες** των φωτοχημικών On –Vu B1 TTI's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες ψύξης.*

T(^{o}C)	B1-0.05sUV	B1-0.1s UV	B1-0.2s UV	B1-0.3s UV	B1-0.4s UV
15	1.54	3.39	4.11	5.09	7.14
10	8.34	20.43	27.10	34.13	39.53
5	30.09	68.27	102.82	115.88	129.55
2.5	55.03	125.55	159.89	210.97	247.97
0	106.47	202.15	276.14	340.54	468.01

Πίνακας 2 *Πειραματικός χρόνος απόκρισης σε* ***ημέρες*** *των φωτοχημικών On –Vu B1 TTI's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες κατάψυξης.*

T(°C)	B1-0.05sUV	B1-0.1s UV	B1-0.2s UV	B1-0.3s UV	B1-0.4s UV
-5	8.9	16.9	31.6	41.3	44.7
-8	18.2	42.5	70.4	83.3	97.0
-10	30.2	71.2	117.2	128.5	187.7
-12	49.6	87.9	218.1	304.3	344.0
-15	84.4	131.2	382.9	436.1	522.5

- **<u>Κινητικά χαρακτηριστικά των ενζυμικών TTI</u>**

Για τον προσδιορισμό των κινητικών χαρακτηριστικών των ενζυμικών TTI πραγματοποιήθηκε κατάλληλη επεξεργασία της σιγμοειδούς καμπύλης $F(X_C)$ στο υπολογιστικό πρόγραμμα Sigmaplot, οπότε προέκυψαν οι σταθερές k_1, k_2 για κάθε θερμοκρασία.

$$X = F(X_C) = \frac{1}{1+\exp\left(\dfrac{k_{1ref}\exp\left[\dfrac{E_A}{R}\left(\dfrac{1}{T}-\dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]-t}{k_{2ref}\exp\left[\dfrac{E_A}{R}\left(\dfrac{1}{T}-\dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]}\right)}$$

Τέλος με τη βοήθεια του προγράμματος Systat 10.2 και με τη χρήση της εξίσωσης αυτής προκύπτει η ενέργεια ενεργοποίησης (E_A) και οι δύο σταθερές του ρυθμού απόκρισης , k_{1ref} και k_{2ref}.

Πίνακας 3 *Πειραματικός χρόνος απόκρισης σε* ***ημέρες*** *των ενζυμικών TTI για θερμοκρασίες ψύξης.*

Είδος Ενζυμικού TTI				
T(°C)	**M-5U**	**M-10U**	**M-15U**	**M-20U**
15	9.6	5.5	3.6	2.7
10	11.5	5.9	5.0	4.2
5	27.0	14.3	9.4	8.2
2.5	31.5	17.7	12.6	10.2
0	63.9	28.3	23.9	16.3

Πίνακας 4 *Πειραματικός χρόνος απόκρισης σε* ***ημέρες*** *των ενζυμικών ΤΤΙ για θερμοκρασίες κατάψυξης.*

Είδος Ενζυμικού ΤΤΙ			
T(°C)	**M-10U**	**M-15U**	**M-20U**
-5	87.5	66.0	48.9
-8	147.5	90.9	84.9
-10	213.3	113.4	100.8
-12	352.1	165.4	123.0
-15	780.6	402.7	461.7

Προσδιορισμός συνολικού μαθηματικού μοντέλου των ΤΤΙ

Προσδιορισμός συνολικού μαθηματικού μοντέλου των Μ-ενζυμικών ΤΤΙ

Για τα ενζυμικά ΤΤΙ τύπου Μ το συνολικό μαθηματικό μοντέλο που προσδιορίστηκε περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$X = F(X_C) = \frac{1}{1+\exp\left(\dfrac{k_{1ref\,(c=1)} * C^{-a} * \exp\left[\dfrac{E_A}{R}\left(\dfrac{1}{T}-\dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right] - t}{k_{2ref\,(c=1)} * C^{-b} * \exp\left[\dfrac{E_A}{R}\left(\dfrac{1}{T}-\dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]}\right)}$$

Το συγκεκριμένο μοντέλο περιγράφει την εξάρτηση της απόκρισης των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου Μ από το χρόνο αποθήκευσης, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση ενζύμου των ΤΤΙ. Με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SYSTAT 10.2 Statistics 2002, SPCC Inc., Chicago, III, USA) υπολογίστηκαν οι παράμετροι της εξίσωσης για τη ψύξη και για την κατάψυξη όπως παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 5 *Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου* ***Μ*** *συναρτήσει της συγκέντρωσης υποστρώματος για την ψύξη*

*(**T_{ref}=4°C**).*

Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
Εα (kJ/mol)	79.1
$k_{1ref(c=1)}$ (h^{-1})	2816.48
$k_{2ref(c=1)}$ (h^{-1})	576.34
a	0.928
b	0.947
R2	0.947

Πίνακας 6 *Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των ενζυμικών TTI τύπου **M** συναρτήσει της συγκέντρωσης υποστρώματος για την κατάψυξη*

(T_{ref}=-10°C).

Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
Εα (kJ/mol)	94.1
$k_{1ref(c=1)}$ (h^{-1})	36436.60
$k_{2ref(c=1)}$ (h^{-1})	5694.15
a	0.996
b	0.855
R2	0.915

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι υπολογισμένοι μέσω των μαθηματικών μοντέλων χρόνοι απόκρισης των δεικτών σε κάθε μια από τις μελετώμενες θερμοκρασίες.

Πίνακας 7 *Θεωρητικοί χρόνοι απόκρισης σε **ημέρες** των ενζυμικών TTI για θερμοκρασίες ψύξης .*

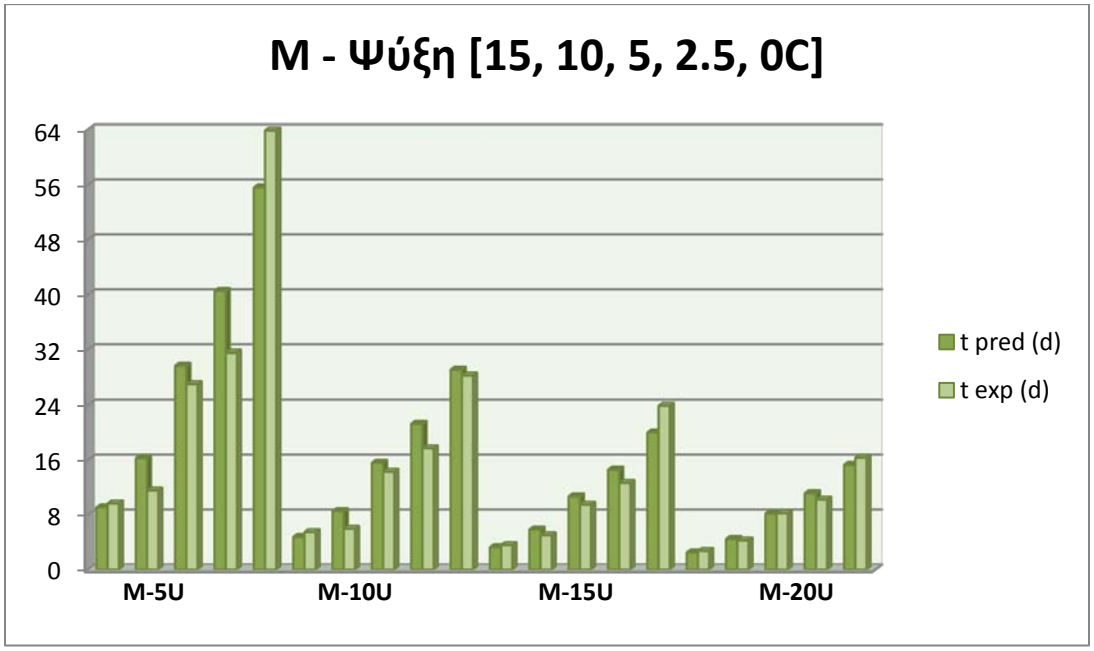
	Είδος Ενζυμικού TTI			
T(°C)	**M-5U**	**M-10U**	**M-15U**	**M-20U**
15	9.1	4.7	3.3	2.5
10	16.2	8.5	5.8	4.5
5	29.7	15.6	10.7	8.2
2.5	40.5	21.2	14.5	11.1
0	55.6	29.1	20.0	15.3

Πίνακας 8 *Θεωρητικοί χρόνοι απόκρισης σε **ημέρες** των ενζυμικών TTI για θερμοκρασίες κατάψυξης.*

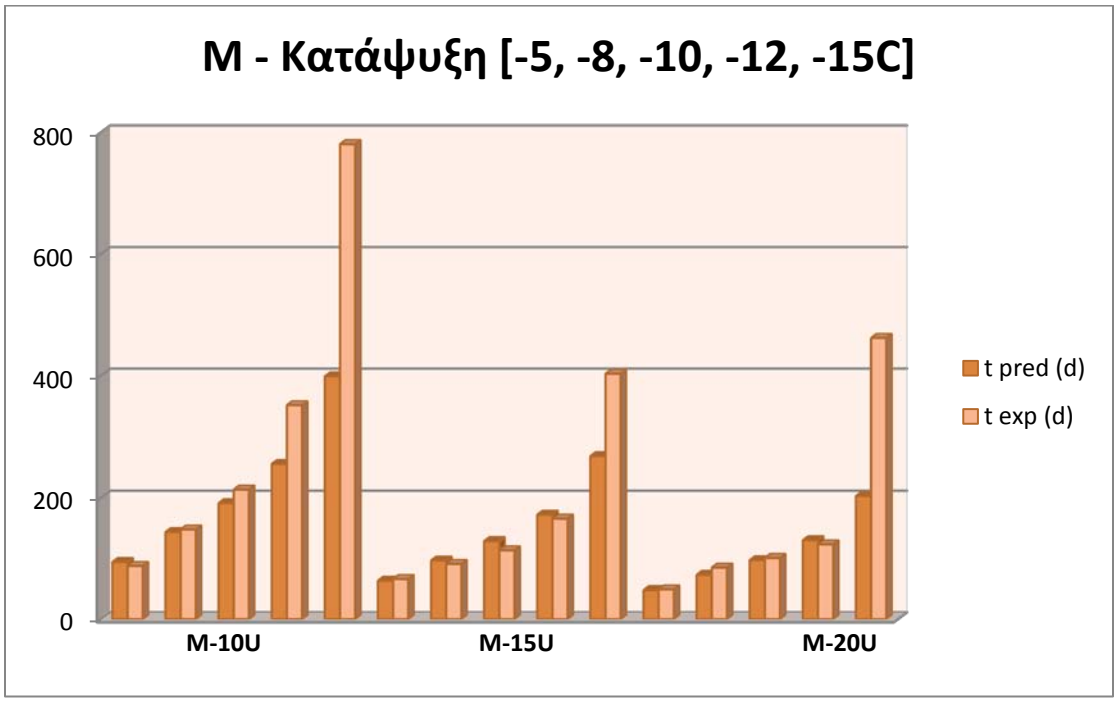
	Είδος Ενζυμικού TTI			
T(°C)	**M-5U**	**M-10U**	**M-15U**	**M-20U**
-5	184.8	94.0	63.3	47.8
-8	281.8	143.3	96.5	72.8
-10	375.4	190.8	128.5	97.0
-12	502.2	255.3	171.9	129.8
-15	783.6	398.4	268.2	202.6

Στη συνέχεια παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα για τους χρόνους λήξης σε μέρες για τις θερμοκρασίες ψύξης και κατάψυξης που προέκυψαν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων και με εκείνες που προέκυψαν με χρήση του συνολικού μοντέλου που προσδιορίστηκε.

Σημειώνεται ότι το οπτικά παρατηρούμενο τελικό σημείο των ενζυμικών TTI αντιστοιχεί στο τέλος της εκθετικής φάσης σε τιμή απόκρισης X=norm(a+b)=0.8.



Σχήμα 1 *Συγκριτικό διάγραμμα θεωρητικών και πειραματικών χρόνων λήξης ενζυμικού TTI τύπου M για θερμοκρασίες ψύξης*



Σχήμα 2 *Συγκριτικό διάγραμμα θεωρητικών και πειραματικών χρόνων λήξης ενζυμικού TTI τύπου M για θερμοκρασίες κατάψυξης.*

Παρατηρείται ότι οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής έχουν μικρή απόκλιση από εκείνους που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα.

- **<u>Προσδιορισμός μαθηματικού μοντέλου των φωτοχημικών TTI OnVu- B1</u>**

Για τα φωτοχημικά TTI το μαθηματικό μοντέλο που προσδιορίστηκε περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\Delta E = \Delta E_{0,t_c=1s} \cdot t_c^b \cdot \exp\left[-(k_{ref,t_c=1s} \cdot \mathrm{t_c^{\beta}} \exp\left[\left(k_{ref} \cdot exp\left(-\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \cdot t\right)\right]\right]$$

Το συγκεκριμένο μαθηματικό μοντέλο περιγράφει την εξάρτηση της απόκρισης των φωτοχημικών TTI από τη θερμοκρασία και το χρόνο αποθήκευσης του TTI,καθώς και από το χρόνο έκθεσης του TTI στην υπεριώδη ακτινοβολία (t_c).

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων της παραπάνω εξίσωσης για τα TTI τύπου OnVu- B1 έγινε χρήση του συνόλου των αποτελεσμάτων που προέκυψαν ύστερα από έκθεση τους στην υπεριώδη ακτινοβολία σε χρόνους 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 και 0.4s. Με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SYSTAT 10.2 Statistics 2002, SPCC Inc., Chicago, III, USA) προσδιορίστηκαν οι παράμετροι της παραπάνω εξίσωσης.

Πίνακας 9 *Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των φωτοχημικών TTI On-Vu B1 για θερμοκρασία αναφοράς*

T_{ref}=4°C.

OnVu- *B1*	
Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
$\boldsymbol{\Delta E_{0,t_c=1s}}$	42.720
b	0.244
$\boldsymbol{k_{ref,t_c=1s}}$	0.00595
β	0.405
Ea (kJ/mol)	177.2
R^2	0.936

Πίνακας 10 *Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των φωτοχημικών TTI On-Vu B1 για θερμοκρασία αναφοράς*

T_{ref}=-10°C.

OnVu- *B1*	
Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
$\boldsymbol{\Delta E_{0,t_c=1s}}$	43.797
b	0.252
$\boldsymbol{k_{ref,t_c=1s}}$	0.00021
β	0.522
Ea (kJ/mol)	142.4
R^2	0.940

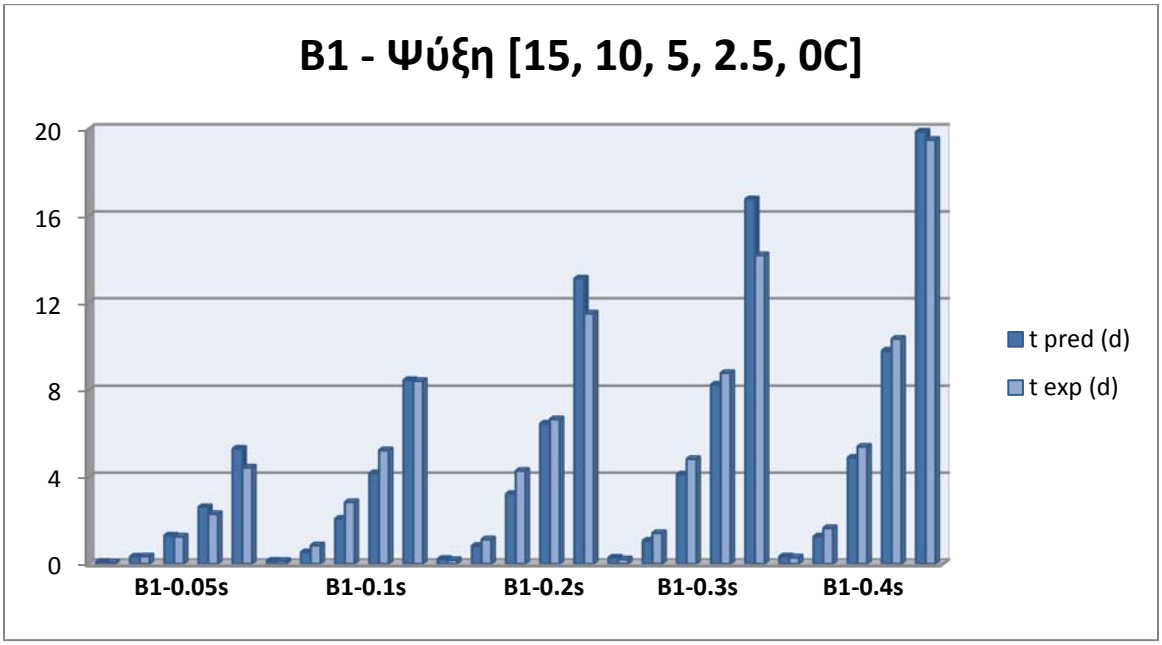
Πίνακας 11 *Θεωρητικοί χρόνοι ζωής σε ώρες των φωτοχημικών On –Vu B1 TTI's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες ψύξης.*

T(^{o}C)	B1-0.05sUV	B1-0.1s UV	B1-0.2s UV	B1-0.3s UV	B1-0.4s UV
15	2.19	3.50	5.41	6.92	8.21
10	8.09	12.91	19.99	25.56	30.32
5	31.31	49.95	77.37	98.92	117.31
2.5	62.74	100.08	155.02	198.20	235.06
0	127.32	203.09	314.59	402.22	477.03

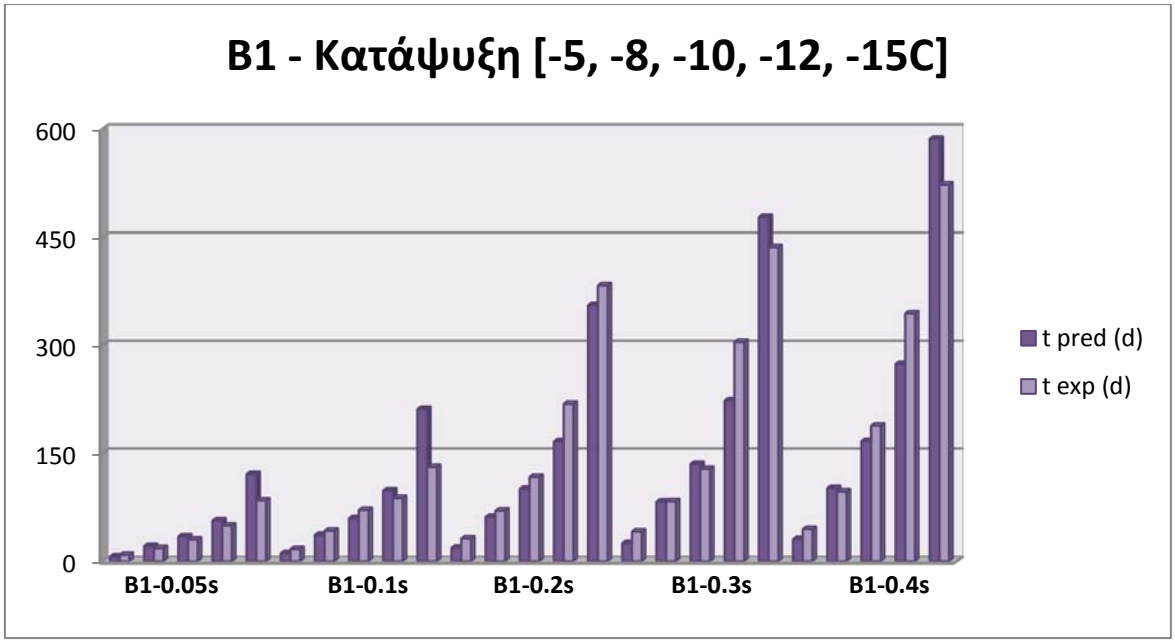
Πίνακας 12 *Διάρκεια ζωής σε ημέρες των φωτοχημικών On –Vu B1 TTI's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες κατάψυξης.*

T(^{o}C)	B1-0.05sUV	B1-0.1s UV	B1-0.2s UV	B1-0.3s UV	B1-0.4s UV
-5	6.4	11.1	18.7	25.1	30.8
-8	21.0	36.6	61.7	82.9	101.7
-10	34.4	59.8	100.8	135.4	166.2
-12	56.6	98.4	165.9	222.8	273.6
-15	121.2	210.8	355.4	477.3	586.1

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα για τους χρόνους λήξης σε μέρες για τις θερμοκρασίες ψύξης και κατάψυξης που προέκυψαν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων και με εκείνες που προέκυψαν με χρήση του συνολικού μοντέλου που προσδιορίστηκε.



Σχήμα 3 *Συγκριτικό διάγραμμα θεωρητικών και πειραματικών χρόνων λήξης φωτοχημικού TTI τύπου B1 για θερμοκρασίες ψύξης*



Σχήμα 4 *Συγκριτικό διάγραμμα θεωρητικών και πειραματικών χρόνων λήξης φωτοχημικού TTI τύπου B1 για θερμοκρασίες κατάψυξης*

Παρατηρείται ότι οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής έχουν μικρή απόκλιση από εκείνους που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα.

Κύριο σκοπό της διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε, εκτός από τη μελέτη της απόκρισης διαφόρων τύπων TTI, η επιλογή κατάλληλων δεικτών για τη παρακολούθηση του χρόνο-θερμοκρασιακού προφίλ του τροφίμου, και κατά συνέπεια της ποιότητάς του. Για το σκοπό αυτό έγινε χρήση των πειραματικων χρόνων ζωής των συγκεκριμένων θαλασσινών, οι οποίοι παρουσιάζονται στους πίνακες 13 και 14 που ακολουθούν (Giannoglou *et al*, 2013).

Πίνακας 13 *Χρόνοι ζωής φιλέτων γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασίες 5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*

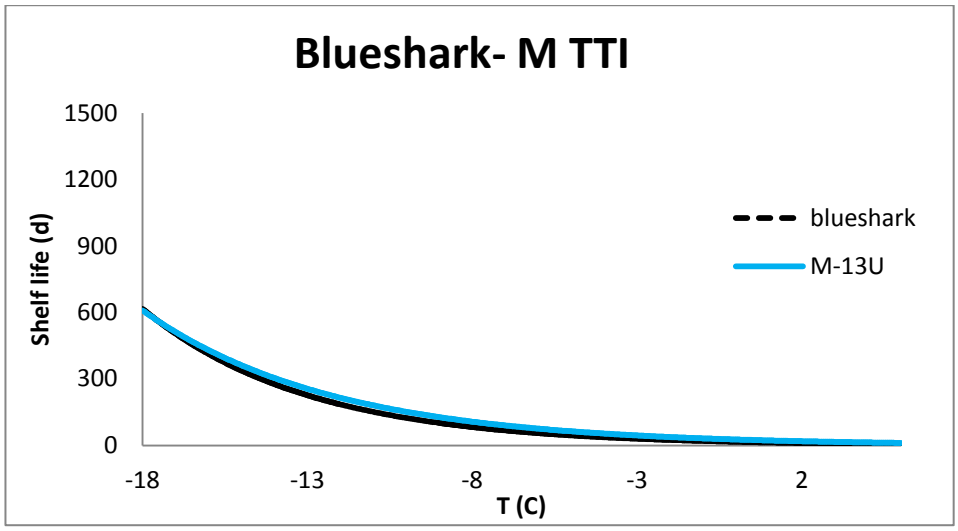
Shelf life φιλέτων γλαυκοκαρχαρία	
T (^{o}C)	**SL (days)**
5	8
0	11
-5	48
-8	86
-12	187
-15	342
-18	633

Πίνακας 14 *Χρόνοι ζωής θραψάλου σε θερμοκρασίες 5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*

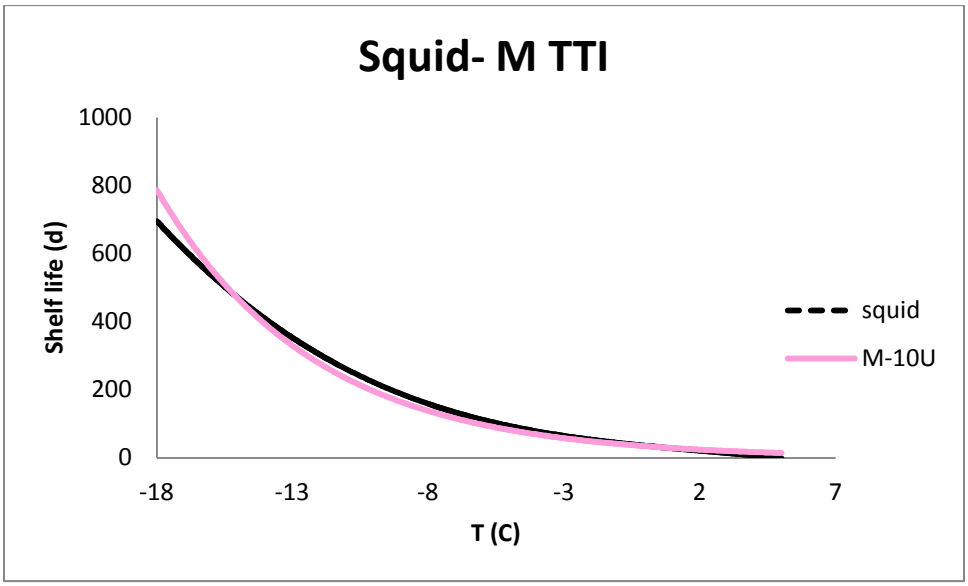
Shelf life θραψάλου	
T (^{o}C)	**SL (days)**
5	6
0	12
-5	112
-8	169
-12	295
-15	454
-18	705

Με βάση τα συνολικά μαθηματικά μοντέλα που προέκυψαν για κάθε τύπο TTI και λαμβάνοντας υπόψην τους χρόνους ζωής των κατεψυγμένων προϊόντων, οι καταλληλότεροι δείκτες που προσδιορίστηκαν για τα κατεψυγμενα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία ήταν οι M-13U και B1-0.3s, ενώ για το κατεψυγμένο θράψαλο οι M-10U και B1-0.4s.

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται η καλύτερη συσχέτιση των θεωρητικών χρόνων απόκρισης των ενζυμικών TTI τύπου M με το χρόνο ζωής των φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου για θερμοκρασίες 5, 0, -5, -8, -10, -12, -15 και -18^{0}C.

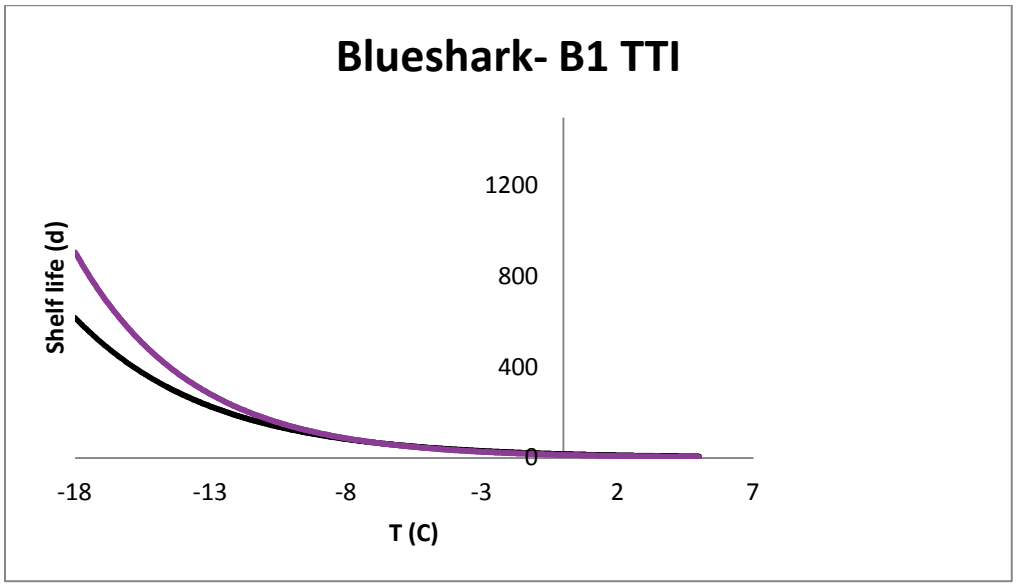


Σχήμα 5 *Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης ενζυμικών TTI με το χρόνο ζωής φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για τις θερμοκρασίες 5, 2.5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*

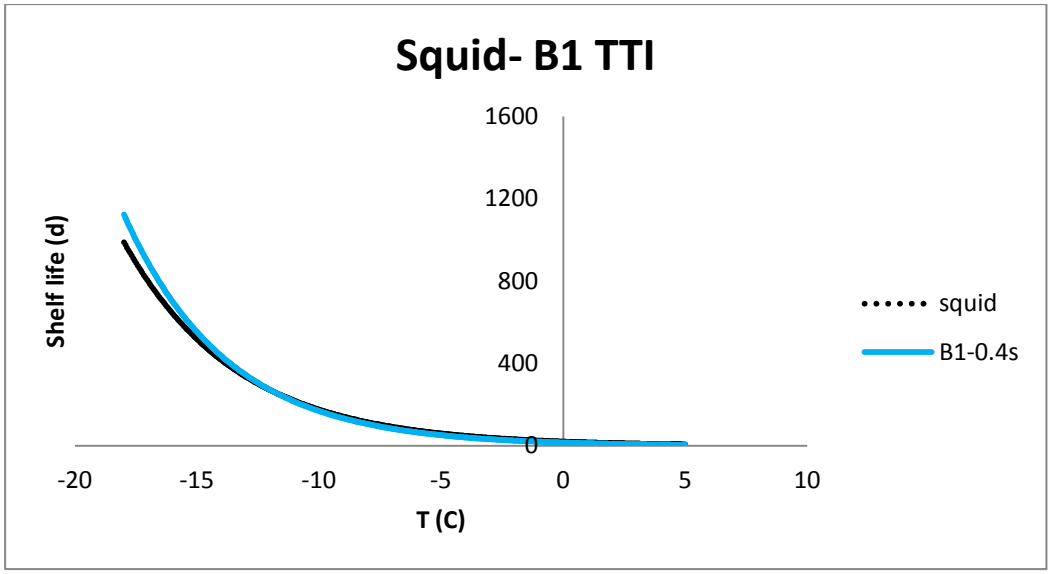


Σχήμα 6 *Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης ενζυμικών TTI τύπου M με το χρόνο ζωής δειγμάτων θραψάλου για τις θερμοκρασίες 5, 2.5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*

Στα παρακάτω σχήματα παρουσιάζεται η καλύτερη συσχέτιση των θεωρητικών χρόνων απόκρισης των φωτοχημικών TTI τύπου B1 με το χρόνο ζωής των φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου για θερμοκρασίες 5, 0, -5, -8, -10, -12, -15 και -18^{0}C.



Σχήμα 7 *Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης φωτοχημικών TTI τύπου B1 με το χρόνο ζωής φιλέτων γλαυκοκαρχαρία για τις θερμοκρασίες 5, 2.5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*



Σχήμα 8 *Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης φωτοχημικού TTI τύπου B1 με το χρόνο ζωής δειγμάτων θραψάλου για τις θερμοκρασίες 5, 2.5, 0, -5, -8, -10,-12,-15 και -18°C*

Μαθηματικά μοντέλα προσδιορισμού ποιότητας κατεψυγμένων τροφίμων

Στο επόμενο στάδιο έγινε χρήση των μαθηματικών μοντέλων που προσδιορίζουν την ποιότητα κατεψυγμένων τροφίμων και έγινε προσπάθεια επαλήθευσής τους (Giannoglou *et al*, 2013).

Τα μαθηματικά μοντέλα που περιγράφουν το χρόνο ζωής των δεδομένων τροφίμων χρησιμοποιούν ως παραμέτρους ποιότητας τις ολικές πτητικές αζωτούχες ενώσεις (TVB-N), είτε την οξείδωση των λιπαρών (TBA), είτε τα αποτελέσματα του οργανοληπτικού ελέγχου (sensory test).

Στη συνέχεια, στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα μαθηματικά μοντέλα του χρόνου ζωής των φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου αντίστοιχα, καθώς και οι απαιτούμενες σταθερές, για κάθε μια από τις εξεταζόμενες παραμέτρους.

Πίνακας 15 *Μαθηματικά μοντέλα προσδιορισμού χρόνου ζωής φιλέτων γλαυκοκαρχαρία*

Temperature range	Mathematical model	Coefficients
TVB-N	$t_{SL} = \dfrac{\ln C_{TVB-N,l} - \ln C_{TVB-N,o}}{k_{ref,TVB-N} \exp\left[\dfrac{-E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]}$	$C_{TVB-N,o}$=9.6 mgN/100g $C_{TVB-N,l}$=12 mgN/100g T_{ref}=-15°C $k_{ref,TBARS}$=0.00063 days^{-1} E_a=116.99 kJ/mol R=8.314J/mol·K
TBARS	$t_{SL} = \dfrac{C_{TBARS,l} - C_{TBARS,o}}{k_{ref,TBARS} \exp\left[\dfrac{-E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]}$	$C_{TBARS,o}$=0.98 mgMDA/kg $C_{TBARS,l}$=3.5 mgMDA/kg T_{ref}=-15°C $k_{ref,TBARS}$=0.0069 days^{-1} E_a=112.44 kJ/mol R=8.314J/mol·K
Sensory scoring (ov.impression)	$t_{SL} = \dfrac{s_o - s_l}{k_{ref,s} \exp\left[\dfrac{-E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]}$	s_o=9, s_l=5 T_{ref}=-10°C $k_{ref,s}$=0.011 days^{-1} E_a=114.20 kJ/mol R=8.314J/mol·K

Πίνακας 16 *Μαθηματικά μοντέλα προσδιορισμού χρόνου ζωής φιλέτων θραψάλου*

Temperature range	Mathematical model	Coefficients
TVB-N	$t_{SL} = \dfrac{\ln C_{TVB-N,l} - \ln C_{TVB-N,o}}{k_{ref,TVB-N} \exp\left[\dfrac{-E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]}$	$C_{TVB-N,o}$=6.2 mgN/100g $C_{TVB-N,l}$=12 mgN/100g T_{ref}=-15°C $k_{ref,TBARS}$=0.0015 days^{-1} E_a=80.53 kJ/mol R=8.314J/mol·K
TBARS	$t_{SL} = \dfrac{C_{TBARS,l} - C_{TBARS,o}}{k_{ref,TBARS} \exp\left[\dfrac{-E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]}$	$C_{TBARS,o}$=0.07 mgMDA/kg $C_{TBARS,l}$=2.0 mgMDA/kg T_{ref}=-15°C $k_{ref,TBARS}$=0.0044 days^{-1} E_a=72.96 kJ/mol R=8.314J/mol·K
Sensory scoring (ov.impression)	$t_{SL} = \dfrac{s_o - s_l}{k_{ref,s} \exp\left[\dfrac{-E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{T_{ref}}\right)\right]}$	s_o=9, s_l=5 T_{ref}=-15°C $k_{ref,s}$=0.0083 days^{-1} E_a=80.26 kJ/mol R=8.314J/mol·K

Επαλήθευση μαθηματικών μοντέλων προσδιορισμού της ποιότητας κατεψυγμένων θαλασσινών

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε επαλήθευση των μαθηματικών μοντέλων προσδιορισμού της ποιότητας κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου, όσον αφορά τους δείκτες TVB-N, TBA και τη συνολική οργανοληπτική εντύπωση.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα και για τα δύο είδη θαλασσινών σε δύο ισοθερμοκρασιακές συνθήκες και σε μια θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενη συνθήκη.

Συγκεκριμένα οι θερμοκρασιακές συνθήκες στις οποίες υποβλήθηκαν τα δείγματα είναι:

- -10°C
- -5°C
- Variable: -5°C (12h), -8 °C (12h), -10°C (12h)

Τα TTI που επιλέχθηκαν και τοποθετήθηκαν σε κάθε προϊόν παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 17 *Τύποι φωτοχημικών TTI τύπου B1 και ενζυμικών TTI τύπου B1 που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα πραγματικών συνθηκών*

Τύπος TTI	Γλαυκοκαρχαριας	Θράψαλο
B1	B1-0.3s B1-0.4s	B1-0.4s B1-0.6s
M	10U 15U 20U	10U 15U

Στα πειράματα πραγματικών συνθηκών σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία και θραψάλου που διεξήχθησαν πραγματοποιήθηκε:

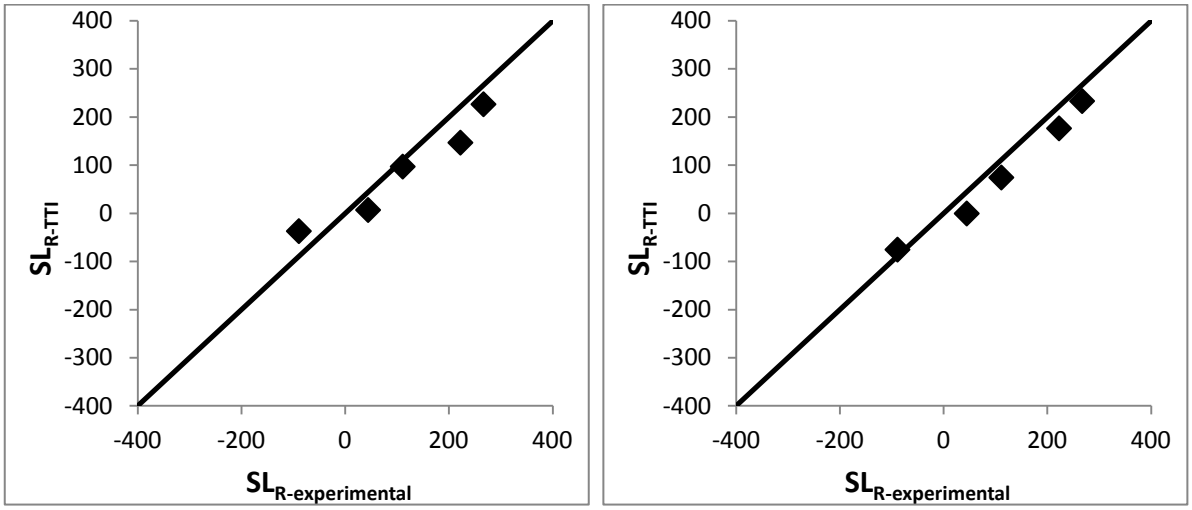
- Μέτρηση της απόκρισης των τοποθετημένων TTI στη συσκευασία του δείγματος
- Προσδιορισμός της ολικής ποσότητας των πτητικών αζωτούχων ενώσεων (TVB-N)
- Προσδιορισμός της οξείδωσης των λιπών (TBA)
- Οργανοληπτικός έλεγχος του δείγματος

Εφαρμογή των Χρονοθερμοκρασιακών Δεικτών για την πρόβλεψη της εναπομένουσας διάρκειας ζωής κατά τη διακίνηση των κατεψυγμένων θαλασσινών

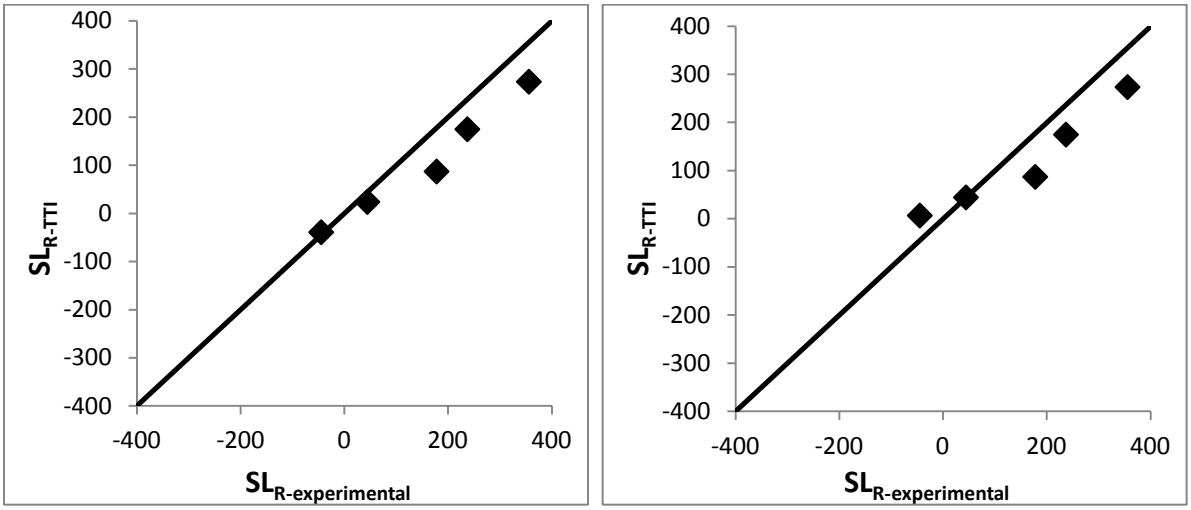
Με βάση το σχήμα του αλγορίθμου χρήσης της απόκρισης των TTI, με ενδιάμεσα απαραίτητα στοιχεία εισαγωγής τα κινητικά χαρακτηριστικά του τροφίμου, την κρίσιμη παράμετρο ποιότητας που σηματοδοτεί τη λήξη του (TVB-N, TBA ή συνολική οργανοληπτική εντύπωση) και τα όρια αποδεκτότητας για το κάθε δείκτη, η ένδειξη του TTI μεταφράζεται τελικά σε ποιότητα και σε εναπομένουσα ζωή του τροφίμου. Η αρχή της προσέγγισης αυτής είναι η σύγκριση της προβλεπόμενης, με βάση το TTI, εναπομένουσας ζωής του τροφίμου, με την πραγματική εναπομένουσα διάρκεια ζωής, όπως αυτή υπολογίζεται από το πραγματικό χρονοθερμοκρασιακό ιστορικό του τροφίμου και τα επαληθευμένα κινητικά μοντέλα της ποιοτικής παραμέτρου αναφοράς (στη συγκεκριμένη μελέτη επιλέχθηκε ο υπολογισμός της εναπομένουσας ζωής του τροφίμου βάσει του κινητικού μοντέλου μεταβολής της συνολικής οργανοληπτικής εντύπωσης με όριο αποδοχής τη βαθμολόγηση με 5).

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι εναπομείναντες χρόνοι ζωής του τροφίμου σύμφωνα με την ένδειξη των TTI, με τους εναπομείναντες χρόνους ζωής του τροφίμου βάσει του κινητικού μοντέλου μεταβολής της συνολικής οργανοληπτικής εντύπωσης, λαμβάνοντας υπόψη το επίπεδο οργανοληπτικής υποβάθμισης της ποιότητας που προσδιορίστηκε με οργανοληπτική αξιολόγηση και θερμοκρασία αναφοράς τους -15°C.

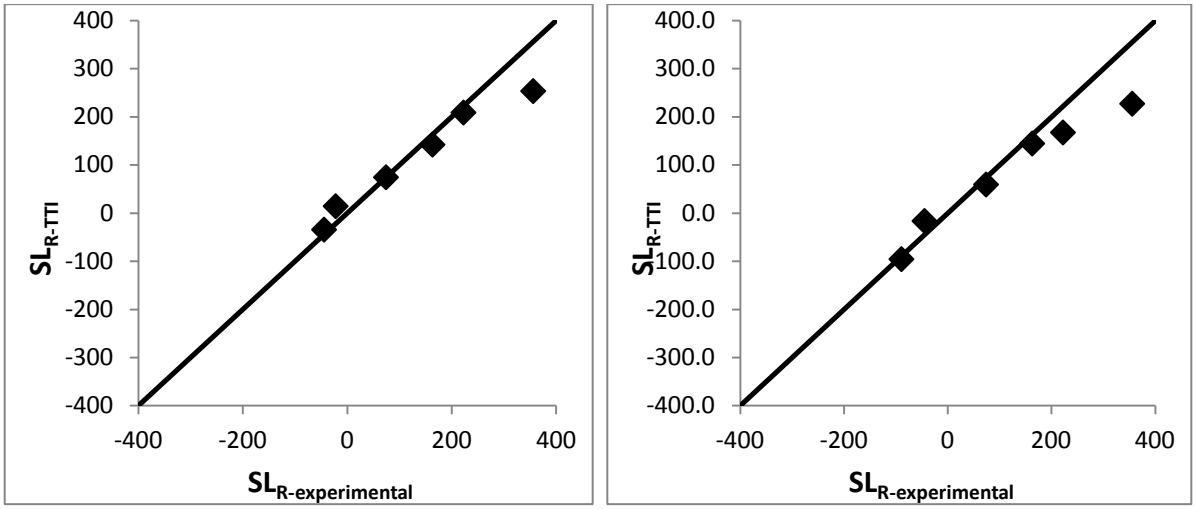
- **Γλαυκοκαρχαρίας:**



Σχήμα 9 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του φωτοχημικού δείκτη B1-0.3s και B1-0.4s σε δείγματα για θερμοκρασία -5°C.*

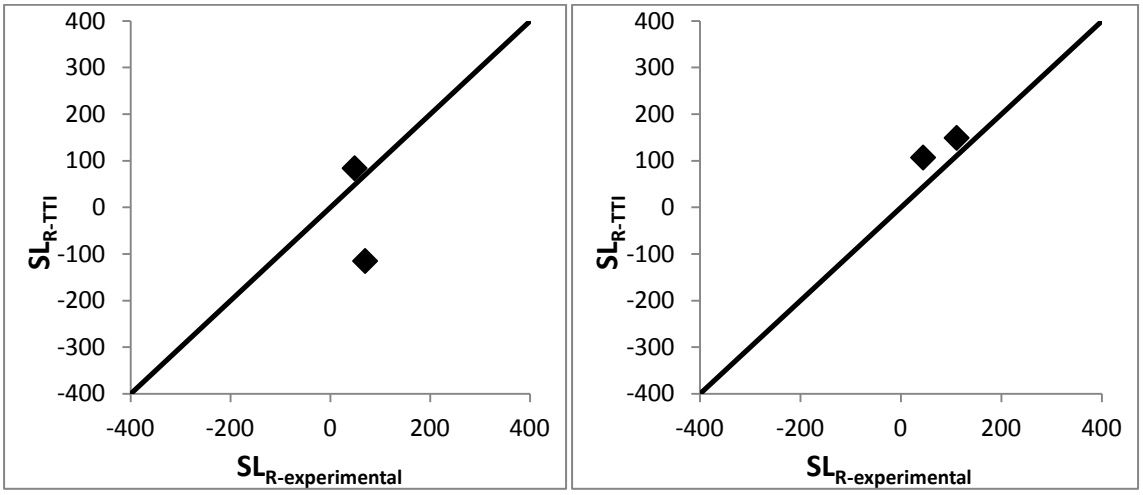


Σχήμα 10 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του φωτοχημικού δείκτη B1-0.3s και B1-0.4s σε δείγματα για θερμοκρασία -10°C.*

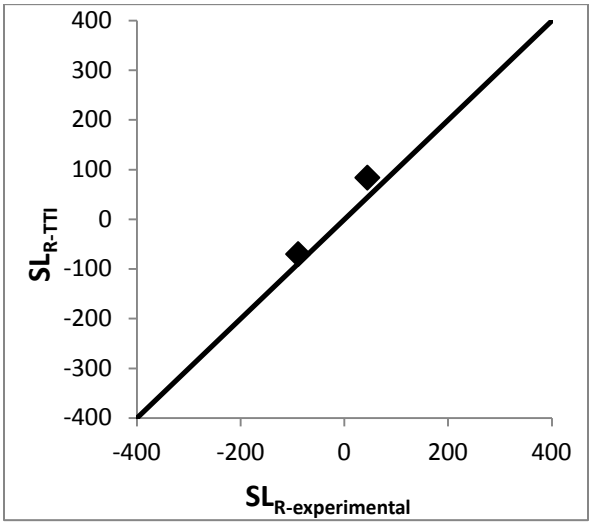


Σχήμα 11 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του φωτοχημικού δείκτη B1-0.3s και B1-0.4s σε δείγματα σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.*

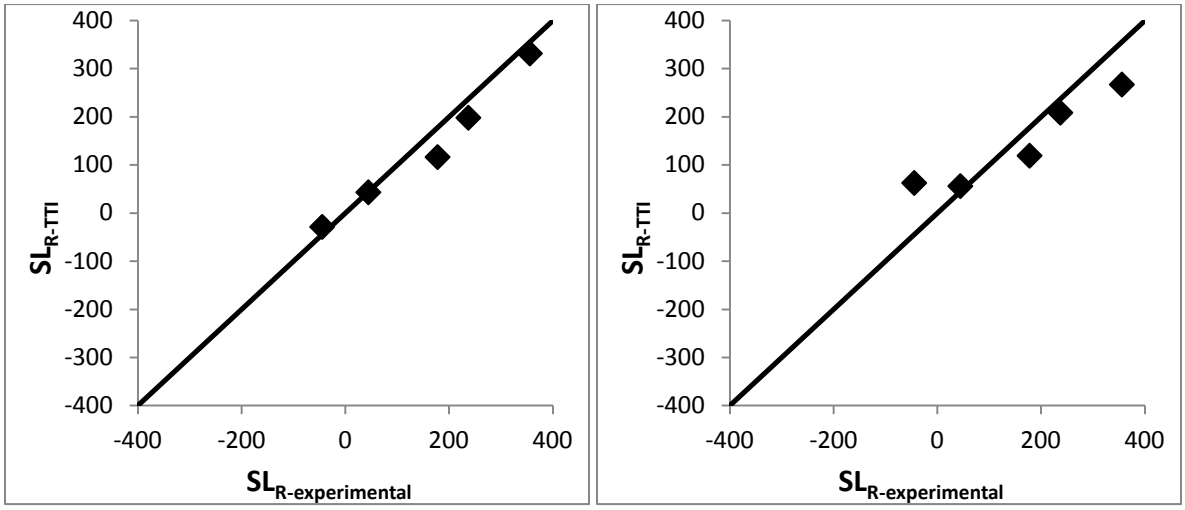
Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται οι πειραματικές και οι υπολογισμένες τιμές απόκρισης, από το κινητικό μοντέλο του ενζυμικού δείκτη M.



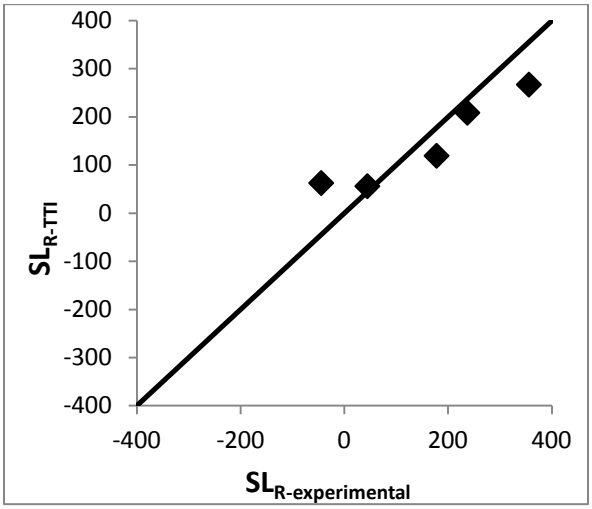
Σχήμα 12 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη* M-10U και M-15U *σε δείγματα για θερμοκρασία -5°C.*



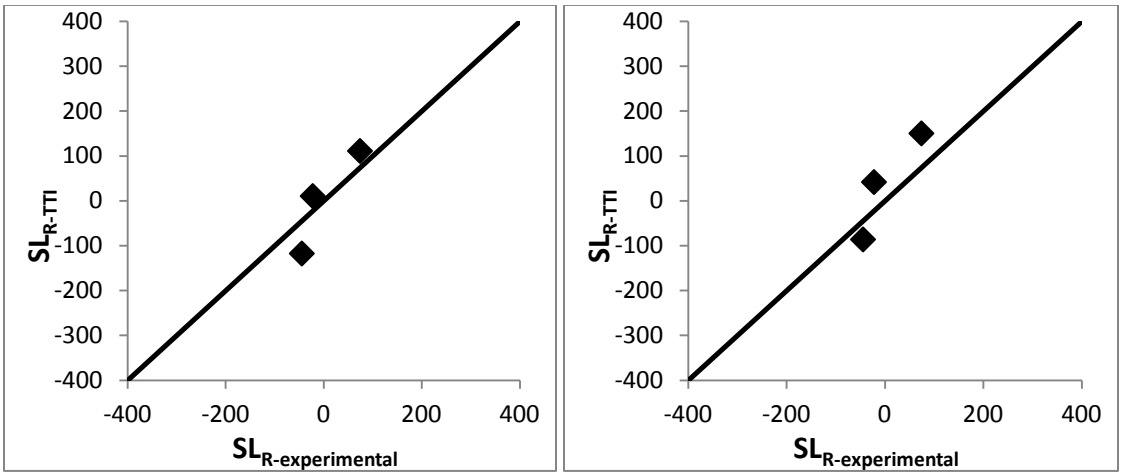
Σχήμα 13 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη* M-20U *σε δείγματα για θερμοκρασία -5°C.*



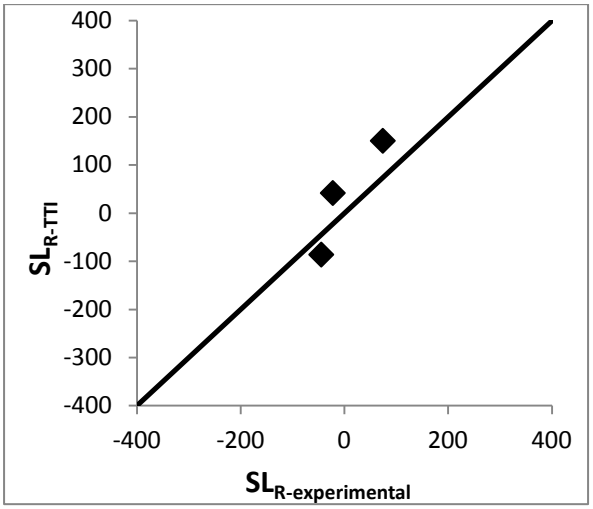
Σχήμα 14 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη* M-10U και M-15U *σε δείγματα για θερμοκρασία -10°C .*



Σχήμα 15 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη* M-20U *σε δείγματα για θερμοκρασία -10°C.*



Σχήμα 16 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη* M-10U και M-15U *σε δείγματα σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.*

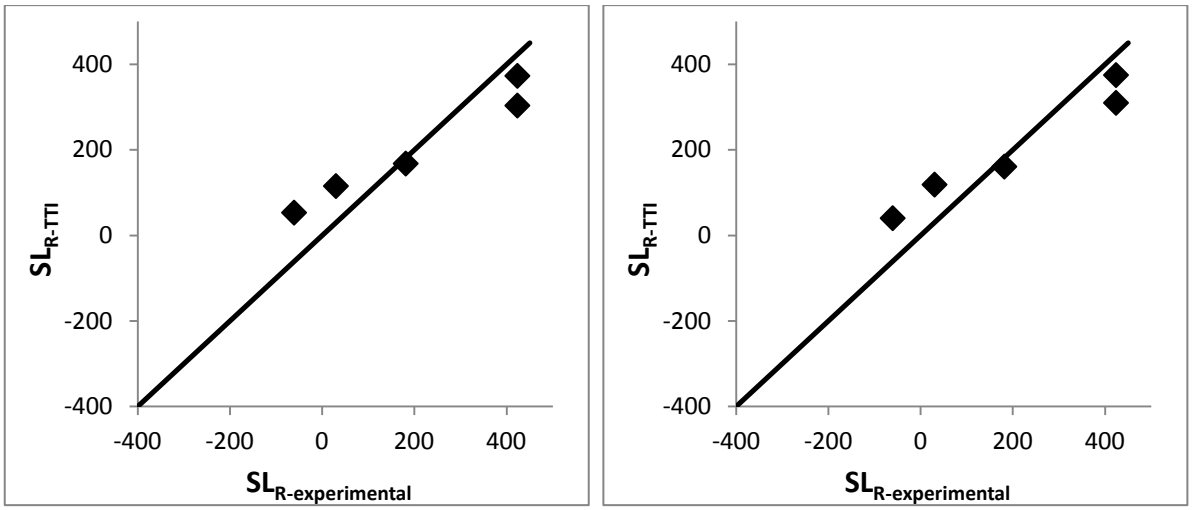


Σχήμα 17 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του γλαυκοκαρχαρία(T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη* M-20U *σε δείγματα σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.*

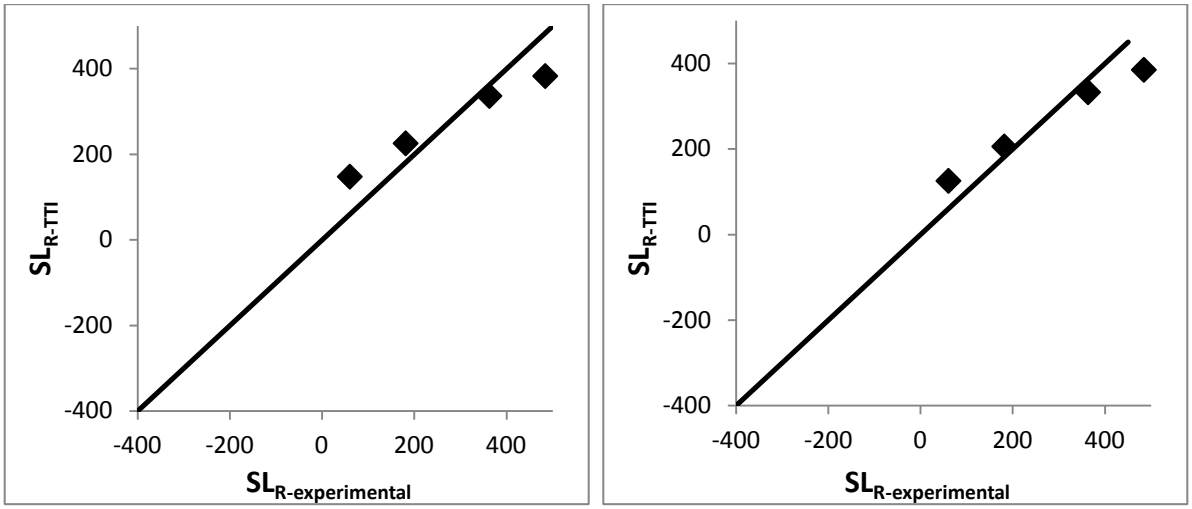
- **Θράψαλο:**

Στα δείγματα του θραψάλου τοποθετήθηκαν κατα τη πειραματική διαδικασία φωτοχημικα TTI τύπου B1-0.4s και B1-0.6s και ενζυμικά TTI τύπου M και συγκεντρώσεως υποστρώματος 10U και 15U.

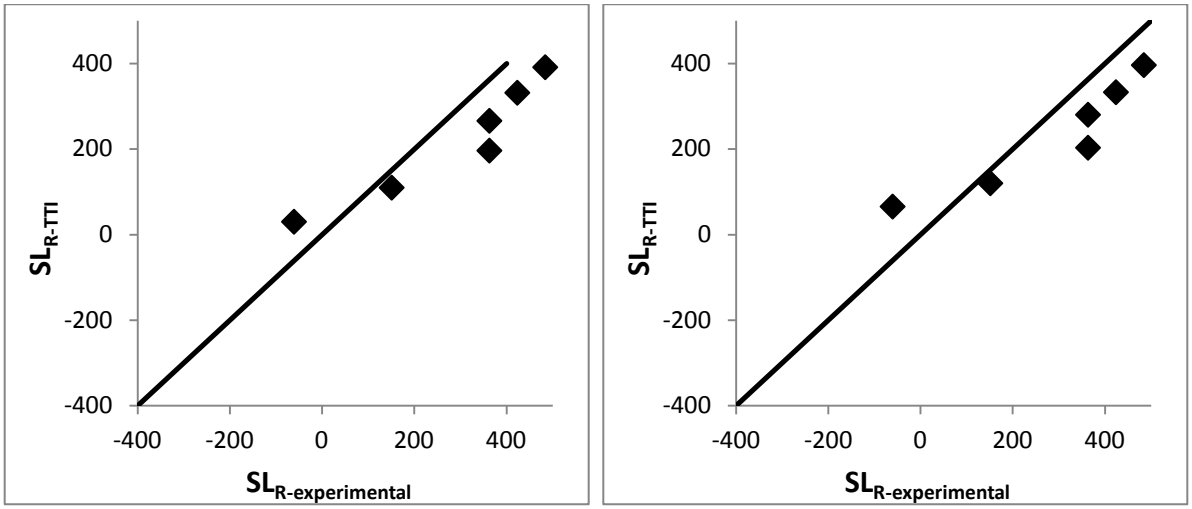
Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται οι πειραματικές και οι υπολογισμένες τιμές απόκρισης, από το κινητικό μοντέλο του φωτοχημικού δείκτη B1.



Σχήμα 18 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του θραψάλου (T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του φωτοχημικού δείκτη B1-0.4s και B1-0.6s σε δείγματα για θερμοκρασία -5°C.*

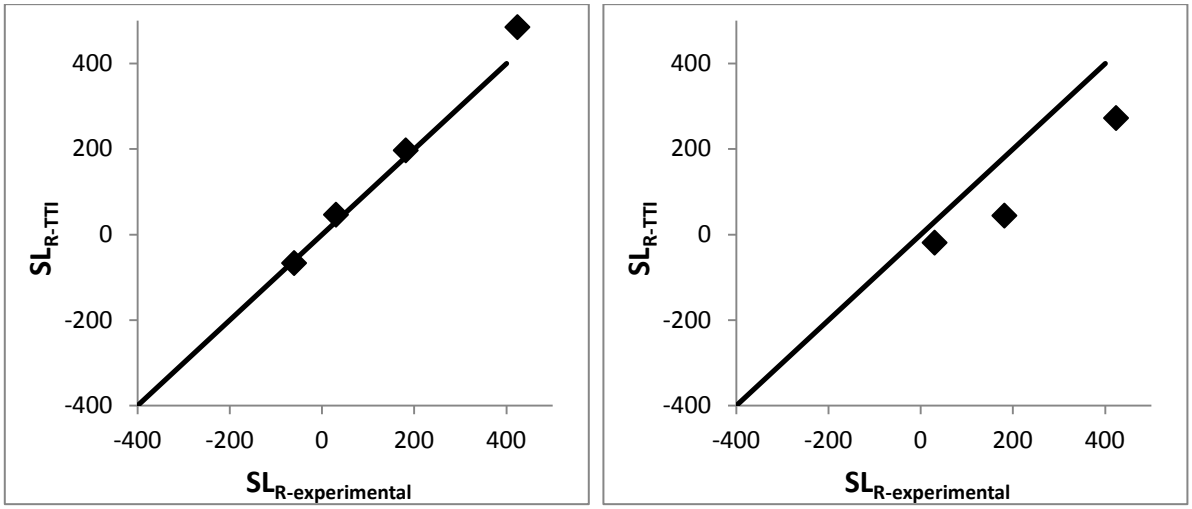


Σχήμα 19 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του θραψάλου (T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του φωτοχημικού δείκτη B1-0.4s και B1-0.6s σε δείγματα για θερμοκρασία -10°C.*

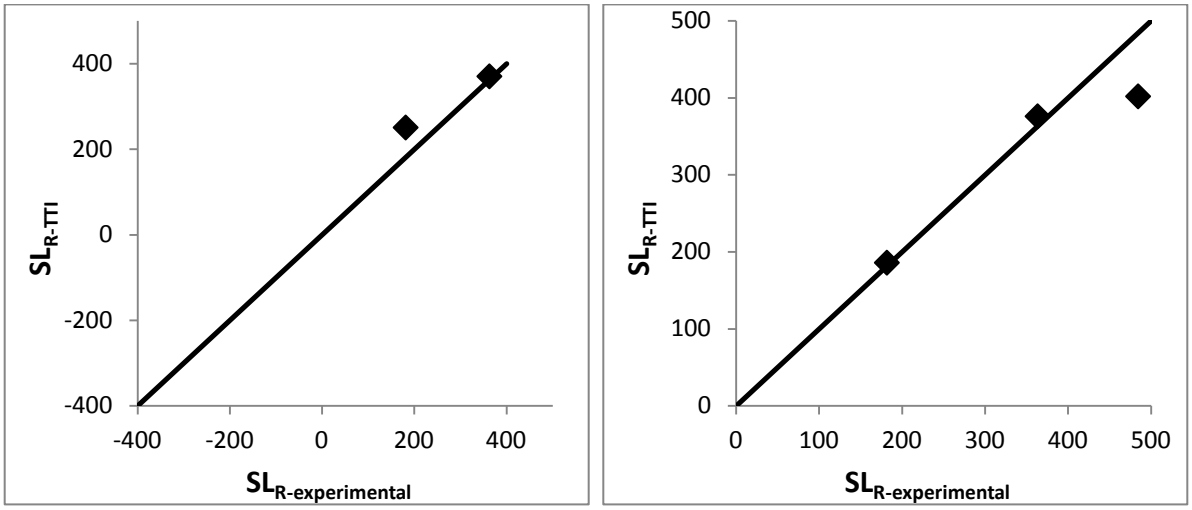


Σχήμα 20 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του θραψάλου (T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του φωτοχημικού δείκτη* B1-0.4s και B1-0.6s *σε δείγματα σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.*

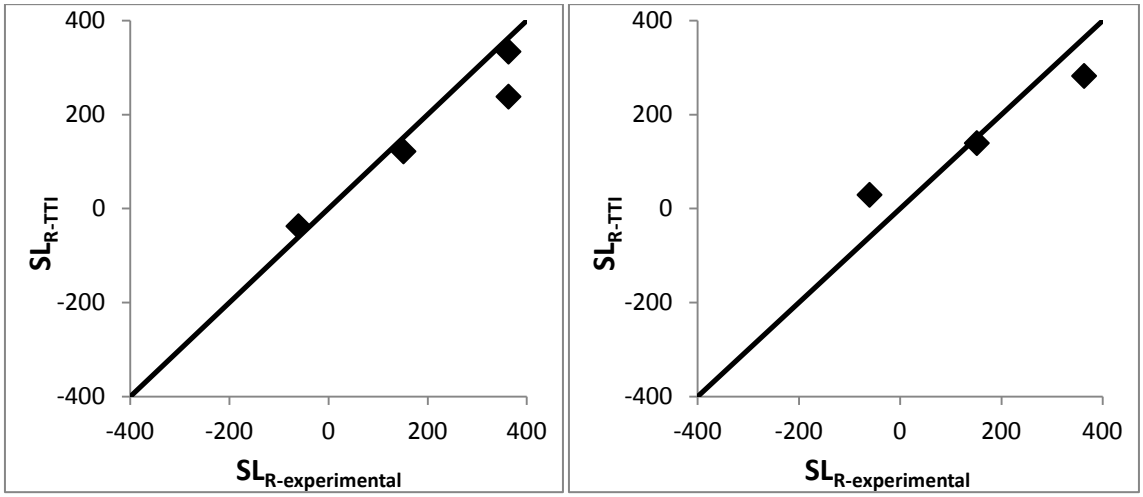
Στα επόμενα διαγράμματα παρουσιάζονται οι πειραματικές και οι υπολογισμένες τιμές απόκρισης, από το κινητικό μοντέλο του ενζυμικού δείκτη Μ.



Σχήμα 21 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του θραψάλου (T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη M-10U και M-15U σε δείγματα για θερμοκρασία -5°C.*



Σχήμα 22 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του θραψάλου (T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη M-10U και M-15U σε δείγματα για θερμοκρασία-10°C.*



Σχήμα 23 *Εναπομείναντες χρόνοι ζωής του θραψάλου (T_{ref}= -15°C) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό (οργανοληπτική αξιολόγηση, $SL_{R\text{-}experimental}$) και την τιμή T_{eff} από την απόκριση του ενζυμικού δείκτη M-10U και M-15U σε δείγματα σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.*

Μικρές αποκλίσεις που παρατηρούνται μεταξύ των τιμών $SL_{R\text{-}experimental}$ και $SL_{R\text{-}TTI}$, είναι το συσσωρευτικό αποτέλεσμα μιας σειράς πηγών σφάλματος που περιλαμβάνουν την ακρίβεια της απόκρισης του TTI, την αξιοπιστία και τα στατιστικά όρια των κινητικών μοντέλων του TTI και των ποιοτικών δεικτών του τροφίμου. Επιπλέον, πρέπει να συνεκτιμηθεί ότι η μεταβολή του ποιοτικού δείκτη μετράται σε σχέση με μια αρχική τιμή σε χρόνο μηδέν, η οποία αποτελεί μια μέση εκτίμηση με δεδομένη μία φυσική διακύμανση. Όλα τα παραπάνω συμβάλλουν και συνυπολογίζονται στο τελικό πειραματικό εκτιμώμενο σφάλμα (Γιαννακούρου, 2003).

Συμπεράσματα-Προτάσεις

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι τα ακόλουθα:

- Από την κινητική μελέτη των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών (TTI) αποδεικνύεται ότι για τους ενζυμικούς δείκτες τύπου M, με αύξηση της συγκέντρωσης του ενζύμου (Units), σημειώνεται μείωση της διάρκειας ζωής του δείκτη, ενώ για τα φωτοχημικά TTI, τύπου On-Vu B1, με αύξηση του χρόνου έκθεσης του δείκτη (charging time) στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV) παρατηρείται αύξηση του χρόνου απόκρισης του.

- Για κάθε ένα από τα μελετηθέντα TTI πραγματοποιήθηκαν 5 πειραματικές επαναλήψεις (μελέτη 5 ετικετών ανά τύπο TTI για κάθε θερμοκρασιακή συνθήκη). Μεταξύ των μετρήσεων των 5 όμοιων ετικετών σε κάθε χρονο-θερμοκρασιακή συνθήκη παρατηρήθηκε πολύ καλή επαναληψιμότητα.

- Τα πειραματικά δεδομένα των δεικτών συγκέντρωσης υποστρώματος M-5U δεν συμπεριλήθηκαν στον προσδιορισμό του συνολικού μαθηματικού μοντέλου απόκρισης του TTI τύπου M καθώς βρίσκονταν σε πρώιμο στάδιο.

- Οι πειραματικές τιμές των χρόνων απόκρισης των TTI συσχετίστηκαν πολύ καλά με τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές που προέκυψαν από τα κατάλληλα μαθηματικά μοντέλα απόκρισης. Οι μόνες αποκλίσεις εμφανίστηκαν στη θερμοκρασία των -15°C για τα ενζυμικά TTI τύπου M, καθώς το πείραμα βρισκόταν σε πρώιμο στάδιο και για τον υπολογισμό των χρόνων απόκρισης πραγματοποιήθηκε προεκβολή.

- Βασικό κριτήριο για την εύρεση του κατάλληλου χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη κάθε τροφίμου είναι τα κινητικά χαρακτηριστικά των παραγόντων αλλοίωσης του να σχετίζονται με τα αντίστοιχα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη ($E_{a\ \text{τροφίμου}} = E_{a\ \text{TTI}}$, $k_{ref\ \text{τροφίμου}} = k_{ref\ \text{TTI}}$).

- Σε περίπτωση που εμφανιστεί κάποιου βαθμού απόκλιση μεταξύ των ενεργειών ενεργοποίησης του παράγοντα αλλοίωσης του τροφίμου και του δείκτη, για την καλύτερη συσχέτιση του χρόνου ζωής ενός ψυγμένου ή ενός κατεψυγμένου τροφίμου με τον χρόνο απόκρισης ενός χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, επιλέγουμε εκείνο το TTI του οποίου ο χρόνος ζωής θα ταιριάζει απόλυτα με αυτόν του τροφίμου στις συνήθεις θερμοκρασίες ψύξης ή κατάψυξης αντίστοιχα. Ενώ στις κρίσιμες θερμοκρασιακές περιοχές (>5°C για την ψύξη και >-10°C για την κατάψυξη) συνίσταται να επιλέγεται χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης που δρα συντηρητικά για την προστασία του καταναλωτή.

- Με βάση τα συνολικά μαθηματικά μοντέλα που προέκυψαν για κάθε τύπο TTI και λαμβάνοντας υπόψη τους χρόνους ζωής των κατεψυγμένων προϊόντων, οι καταλληλότεροι δείκτες που προσδιορίστηκαν για τα κατεψυγμένα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία ήταν οι M-13U και B1-0.3s, ενώ για το κατεψυγμένο θράψαλο οι M-10U και B1-0.4s. Ωστόσο, με την ολοκλήρωση των πειραματικών αποτελεσμάτων κρίθηκε καταλληλότερος ο δείκτης B1-0.2s για τα κατεψυγμένα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία.

- Με χρήση των πειραματικών αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκε επαλήθευση των μαθηματικών μοντέλων που χρησιμοποιούν ως κρίσιμη παράμετρο ποιότητας τις ολικές πτητικές αζωτούχες ενώσεις του τροφίμου (TVB-N), είτε την οξείδωση των λιπαρών του τροφίμου (TBA), είτε τη συνολική οργανοληπτική εντύπωση του τροφίμου (sensory test) τόσο σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, όσο και σε θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενες συνθήκες.

- Η απόκριση των κατάλληλων TTI εξέφρασε το χρονο-θερμοκρασιακό ιστορικό των μελετούμενων προϊόντων και συσχετίστηκε ικανοποιητικά με τη ποιοτική κατάσταση και την εναπομένουσα διάρκεια ζωής του τροφίμου που συνοδεύουν.

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μελέτη με θέμα «**Έξυπνη συσκευασία: Μελέτη και εφαρμογή χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών (TTI) στη ψυκτική αλυσίδα κατεψυγμένων θαλασσινών**» προτείνονται τα ακόλουθα:

- Η συνέχιση των πειραμάτων που δεν είχαν ολοκληρωθεί μέχρι το πέρας της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας και ενσωμάτωση τους στο κινηματικό μοντέλο απόκρισης των TTI, ώστε να εξακριβωθούν τα ακριβή κινητικά χαρακτηριστικά του κι επομένως ο ακριβής χρόνος λήξης τους.

- Η πραγματοποίηση έρευνας πεδίου (field test) κατά την οποία επιλεγμένοι δείκτες θα παρακολουθήσουν το χρονοθερμοκρασιακό προφίλ επιλεγμένων κατεψυγμένων τροφίμων και θα πραγματοποιηθεί επαλήθευση της εφαρμογής των δεικτών αυτών σε πραγματικές συνθήκες.

- Η εφαρμογή της δεδομένης πειραματικής διαδικασίας σε άλλα τρόφιμα. Κρίνεται ιδιαίτερα χρήσιμη η μελέτη ευαλλοίωτων τροφίμων όπως οι γαρίδες, προϊόντα κρέατος (π.χ. κιμάς), λαχανικά κτλ και η μελέτη τροφίμων με μεγαλύτερη λιποπεριεκτικότητα, όπως ο σολωμός.

Βιβλιογραφία

- ✓ Aitken, A., Mackie, I. M., Merritt, J. H., and M. I. Windsor 1982. Fish handling and processing. HMSO Books. Her Majesty's Stationery Office. Edinburgh.
- ✓ Anonymous, 1987. Computerized indicator systems assure Californians of quality. Prepared Foods, 91.
- ✓ Anonymous, 1989. Time-Temperature indicators Packaging Strategies.
- ✓ Anonymous, 1991. Time-temperature indicators: Research into consumer attitudes and behaviour. Ministry of Agriculture. Fisheries and Food National Consumer Counsil. MAFF-Publications, London.
- ✓ Baranyi J., Roberts T.A. & McClure P., 1993, A non-autonomous Differential Equation to Model Bacterial Growth, Food Microbiology, 10, 43-59.
- ✓ Bengtsson N., Liljemark A., Olsson P., Nilsson B., 1972. An attempt to Systemize Time-Temperature Tolerance Data as a Basis for the Development of Time-Temperature Indicators. Intl. Inst. Refrig. Bull. Suppl. 2: 303-311.
- ✓ Borderias, J. A., 1994. Fish protein characteristics. Agro – UETP Seminar. Surimi and minced fish products from underutilized and pelagic fish. November 1-4. Athens, Greece.
- ✓ Botta J.R. (1995). Evaluation of Seafood Freshness Quality, Library of Congress, USA.
- ✓ Burst, J.R., and Hardy, R. 1992. Composition and deterioration of pelagic fish. In: Pelagic Fish, .Burst, J.R., Hardy, R., whittle, K.J. (eds). Fishing New Books. p.115-141.
- ✓ Byrne C.H., 1976. Temperature Indicators - the state of the art. Food Technol 30(6):66-68.
- ✓ Cambell L.A., 1986. Use of a time-temperature indicator in monitoring quality of refrigerated salads. M. S. Thesis. Michigan State University.
- ✓ Chen J.H. and Zall R.R., 1987a. Packaged milk, cream and cottage cheese can be monitored for freshness using polymer indicator labels. Dairy Food Sanitation. 7 (8) 402-5.
- ✓ Chen J.H. and Zall R.R., 1987b. Refrigerated Orange Juice can be monitored for freshness using a polymer indicator label. Dairy Food Sanitation, 7 280-3.
- ✓ Ciani, G, and A. Salerni 1964. The technology of fish utilization (Ed. by R. Kreuzer). Fishing News Books, London.

- ✓ Connell, J.J., Control of fish quality. Fishing News Books 1990. p. 140-144.
- ✓ Cook R., 1990. Marketing food safety: A double - edged sword. Perishable Handling (Univ. of California - Davis). 69.
- ✓ Christofilogiannis P. 2009. FAO. 2006-2009. National Aquaculture Sector Overview. Greece. In: FAO Fisheries and Aquaculture Department, Rome.
- ✓ Dolan K.D., Singh R.P., Wells J.H., 1985. Evaluation of time-temperature related quality changes in ice cream during storage. J. Food Proc. Preserv., (9) 253-71.
- ✓ Els Bobelyn, Maarten L.A.T.M. Hertog, Bart M. Nicolaï, 2006. Applicability of an enzymatic time temperature integrator as a quality for mushrooms in the distribution chain. Postharvest Biology and Technology. Volume 42. Issue 1. p. 104-114.
- ✓ FAO, 2007b. Future prospects for fish and fishery products. 4. Fish consumption in the European Union in 2015 and 2030. Part 1. European overview, FAO Fisheries Circular No. 972/4, Part 1, Food and Aquaculture Organization of the United Nations, Rome, Italy.
- ✓ Fields S.C. and Prusik T., 1986. Shelf life estimation of beverage and food products using bar coded time - temperature indicator labels. In:The Shelf Life of Foods and Beverages. G.Charalambous (ed). Elsevier Science Publishers. Amsterdam. 23.
- ✓ Flechtenmachr, W., 1969, In: Freezing and irradiation of fish. Kreuzer R. (ed). Fishing News Books, London.
- ✓ Galagan Y. and Su W.-F, 2008. Fadable ink for time–temperature control of food freshness:Novel new time–temperature indicator. Food Research International 41 (2008) 653–657.
- ✓ Garthwaite, G. A., 1992. Chilling and freezing of fish. In: Fishing processing technology. Hall, G. M. (ed). Blackie Academic and professional. p. 82-112.
- ✓ Giannakourou M., Koutsoumanis K., Nychas G-J, Taoukis P.S., 2001. Development and assessment of an intelligent shelf life decision system for quality optimization of the food chill chain. J Food Protection 64(7). 1051-1057.
- ✓ Giannakourou M. and Taoukis P.S., 2003a. Application of a TTI-based distribution management system for quality optimisation of frozen vegetables at the consumer end. J.Food Sci. 68(1), 201-209.

- ✓ Giannakourou M. and Taoukis P.S., 2003b. Kinetic modelling of Vitamin C loss in frozen green vegetables at variable storage conditions. Food Chemistry, 83, 33-4.
- ✓ Giannoglou, M., Touli, A., Platakou, E., Tsironi, T., Taoukis, P.S., 2013. Validation of the applicability of selected Time Temperature Integrators for monitoring the shelf life of frozen seafood., IFT Annual Meeting, Chicago, IL, July 13-16 (Accepted)
- ✓ Gould, G.M. (1995). New Methods of Food Preservation, Blackie Academic and Professional, Chapman & Hall, London. p. 304-318.
- ✓ Graham, J., 1982. In: Fish handling and processing. AitkenA., Mackie, I. M., Merritt, J. H. and M. I. Windsor (eds). Edinburg.
- ✓ Gram L., Huss H.H. 1996. Microbiological spoilage of fish and fish products. International Journal of Food Microbiology 33, 121-137.
- ✓ Grisius R., Wells J. H, Barret E. L., Singh R. P., 1897. Correlation of time-temperature response with bicrobial growth in pasteurized milk. J. Food Proc. Preserv., 11 309-324.
- ✓ Groniger, 1980. Αναφέρεται από Martin et al. 1982.
- ✓ Guadagni D.G., 1963. Time-Temperature Indicator: a laboratory evaluation, Frosted Food Field 36(4): 42-44
- ✓ Halver, J.E.,and K.Tiews (eds), 1979. Finfish nutrition and feed technology, Berlin.
- ✓ Hayakawa Kan-Ichi and Yeong F. Wong, 1974. ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) Journal, p/823-827.
- ✓ Hills, C.G. Jr., Grieger-Block, R.A., 1980. Kinetic Data: generation, interpretation and use. Food Technology 34 : 56-66
- ✓ Hu K.H., 1972. Time-Temperature Indicating System "writes" Status of Product Shelf-Life, Food Technol., 26(8): 56-58, 60, 62.
- ✓ Hultin, H. O., 1992. Biochemical deterioration in fish muscle. In: Assurance in the fish industry. Huss, H. H., Jakobsen, M. and Liston, J. (eds), Elsevier, p. 125-137.
- ✓ Huss, H.H. (1995), Quality and quality changes in fresh fish. FAQ Fisheries Technical Paper No 348. FAO, Rome.
- ✓ Jarenback, L. and A. Liljemark 1975. Ultrastructural changes during frozen storage of cod (*Gadus morhua L.*). I. Structure of myofibrilis as revealed by freeze etching preparation. J. Fd. Technol.,10, 229-239.

- ✓ Jones, N. R., 1963. Proc. 11th Intl. Congr. Refrig.
- ✓ Katz E.E. and Labuza T.P., 1981. Effect of water activity on the sensory crispness and mechanical deformation of snack food products. Journal of Food Science 46, p. 403–409.
- ✓ Koutsoumanis K. and Nychas, G-J. E., 2000. Application of systematic experimental procedure to develop a microbial model for rapid fish shelf-life procedure. Int J Food Microb. 60, 171-84.
- ✓ Koutsoumani K., Taoukis P. S., Drosimos E. and Nychas G-j. E., 2000. Applicability of an Arrhenius model for the combined effect of temperature and CO_2 packaging on the spoilage microflora of fish. Appl Env Microbiol. 73: 375-82.
- ✓ Krammer A. and Farquhar J.W., 1976. Testing of Time-Temperature Indicating and Defrost Devices, Food Technol., 32(2): 50, 53, 56.
- ✓ Kreuzer, R., 1971. Fish inspection and quality control. London.
- ✓ Labuza T.P., 1980. The effect of water activity on reactions kinetics of food deterioration. Food Technol. 34 (4): 36-41.
- ✓ Labuza T.P. and Contreras-Medellin R., 1981. Prediction of Moisture Protection Requirements for Foods, Cereal Foods World 26: 335-34.
- ✓ Labuza T.P., 1982. Shelf Life Dating of Foods, Food & Nutrition Press, Westport, CT.
- ✓ Labuza T.P. and Riboh D., 1982. Theory and Application of Arrhenius Kinetics to the Prediction of Nutrient Losses in Food, Food Technol. 36 : 66-74.
- ✓ Labuza T.P. and Kamman J., 1983. Reaction Kinetics and Accelerated Tests Simulation as a Function of Temperature, In: Applications of Computers in Food Research. Saguy, I., (Ed). Marcel Dekker, New York, chap.4.
- ✓ Labuza T.P., Fu B., Taoukis P.S., 1992. Prediction for Shelf Life and Safety of Minimally Processed CAP/MAP Chilled Foods: A Review, Journal of Food Protection, 55:741-750.
- ✓ Lee, C. M., and R. T. Toledo, 1976. Factors affecting textural characteristics of cooked comminuted fish muscle. J. Fd. Sci. 41, 391.
- ✓ Lenz M.K. and Lund D.B., 1980. Experimental procedures for determining destruction kinetics of food components. Food Technology, 34, p. 51-55.
- ✓ Liston J., Microbiology in Fishery Science, In J.J. Connell (ed). Advances in Fishery Science and Technology. Fishing New Books. Farnham, England 1980. p. 138-157.

- ✓ Mistry V.V and Kosikowski F.V., 1983. Use of time – temperature indicators as quality control devices for market milk. J. Food Protection, 46 (1) 52-57.
- ✓ Nickelson R. II, McCarthy S. and G. Finne, 2001. Fish, Crustaceans and precooked seafoods, In: Compendium of methods of the microbiological examination of foods. Downes F.P., Ito K., (eds). American Public Health Association. 4th edition. p.497-499.
- ✓ OTA Open Shelf life Dating of food, 1979. Office of Technology Assessment, Congress of the U.S., Library of Congress Cat. No 79-600128.
- ✓ Patel G.N., Preziosi A.F., Baugham R.H., 1977. Time Temperature indicators. U.S. Patent 3,999,946.
- ✓ Patel G.N. and Yee K.C., 1980. Diacetylene time-temperature indicators. U.S. Patent 4,228,126.
- ✓ Patel G.N. and Yang N, 1983. "Polydiacetylenes: An ideal system for teaching polymer science", J. Chem. (ed), 60(3) 185-5.
- ✓ Ranken, M. B. F.,1969. In: Freezing and irradiation of fish. R. Kreuzer(ed). Fishing News Books, London.
- ✓ Regenstein J.M., Regenstain C.E. (1991). Introduction to Fish Technology, Van Nostand Reinhold (Ed.), NY, USA.
- ✓ Renier J.J. and Morin W.T., 1962. Time-Temperature Indicators, Intl. Inst. Refrig. Bull. Annex, 1: 425-435.
- ✓ Rodriguez and Zaritzki, 1983. Development of time temperature integrator for frozen beef, J. Food Sci. 48 (1983). p. 1526–1531.
- ✓ Ronnow P., Simpson R., Otwell S., 1999. The use of an enzymatic TTI to monitor time-temperature exposure in distribution of chilled seafood. In: Predictive Microbiology Applied to chilled Food Preservation. C.M. Bourgeois, and T. A Roberts (eds.) Refrigeration Science and Technology Proceedings Series, International Institute of Refrigeration(IIR), Paris, France, 308-315.
- ✓ Sherlock , M., Fu B., Taoukis P.S., Labuza T.P., 1991. A systematic evaluation of Time Temperature Indicators for use as consumer tags. Journal of Food Protection, 54(11):885-889.
- ✓ Sherlock M. and Labuza T.P., 1992. Consumers' perceptions of consumer type time-temperature indicators for use on refrigerated dairy foods. J. Food Distrib. Res.
- ✓ Schoen H.M. and Byrne C.H., 1972. Defrost indicators: many designs have been patented yet there is no ideal indicator. Food Technol. 26(10): 46-50.

- ✓ Shellammer T.H and Singh R.P., 1991. Monitoring chemical and microbial changes of cottage cheese using a full history time – temperature indicator. J. Food Sci., 56 402-405.
- ✓ Singh R.P. and Wells J.H., 1985. Use of time-temperature indicators to monitor quality of frozen hamburger. Food Technology, 39 (12) 42-5.
- ✓ Spinelli, J., and J. A. Dassow, 1982. Fish proteins, Their modification and potential uses in the food industry. AVI Publishing Company. Westport, Connecticut, USA.
- ✓ Stoforos N. G. and Taoukis P. S., 1998. A theoretical procedure for using multiple response time-temperature integrators for the design and evaluation of thermal processes. Food Control. 9 (5) 279-87.
- ✓ Stickland, N. C., 1983. Growth and development of muscle fibres in the rainbow trout(*Salmo gairdneri)*. J. Anat., 137, 323-333.
- ✓ Suyama, M., and H. Suzuki, 1975. Bull. Jzp. Sci. Fish., 41, 787-790.
- ✓ Taoukis P.S., El Meskine A., Labuza T.P., 1988. Moisture Transfer and Shelf Life of Packaged Foods, in Food and Packaging Interactions, HotchKiss, J.H., Ed., ACS Symposium Series, No.365, 243-261.
- ✓ Taoukis P.S, 1989. Time - Temperature Indicators as Shelf Life Monitors of Food Products, Ph.D. Thesis, University of Minnesota, p.227.
- ✓ Taoukis P.S. and Labuza T.P., 1989a. Applicability of Time Temperature Indicators as shelf-life monitors of food products. J. Food Sci., 54(4) 737-8.
- ✓ Taoukis P.S. and Labuza T.P., 1989b. Reliability of Time-Temperature Indicators as Food Quality Monitors Under Non Isothermal Conditions, Journal of Food Science. 54(4): 789-792
- ✓ Taoukis P.S., Reineccius G.A., Labuza T.P., 1990. Application of Time-Temperature Indicators to Monitor Quality of Flavoured Products.
- ✓ Taoukis P.S., Fu B., Labuza T.P., 1991. Time-Temperature Indicators, Food Technology, 45(10):70-82.
- ✓ Taoukis P.S., Bili M., Gianakourou M., 1998. Application of shelf life modelling of chilled salad products to a TTI based distribution and stock rotation system. Acta Horticulturae 476, International Society for Horticultural Science (ISHS), Leiden, Netherlands, p. 131-140.
- ✓ Taoukis P.S. and Labuza T.P., 1999. Chemical Time-Temperature Integrators as Quality Monitors in the Chill Chain. Predictive Microbiology Applied to Chilled Food Preservation (Proc. of the International Symposium, Quimper, France. June 16-18, 1997). C.M. Bourgeois and T.A. Roberts. (eds).

Refrigeration Science and Technology Proceedings.Series, International Institute of Refrigeration (IIR). Paris, France, 291-300.

- ✓ Taoukis P.S., Koutsoumanis K., Nychas G.J.E., 1999a. Use of time temperature integrators and predictive modelling for shelf life control of chilled fish under dynamic storage conditions, International Journal of Food Microbiology 53 (1999), p. 21–31.
- ✓ Taoukis P.S., Koutsoumanis K., Nychas G.J.E., 1999b. Applicability of Time-Temperature Indicators as quality monitors of MAP chilled fish stored in variable conditions, presented at the Institute Food Technologists (IFT) 59 Annual Meeting, Chicago, IL.
- ✓ Taoukis P.S., 2001. Modelling the use of time-temperature indicators in distribution and stock rotation. In: Food Process Modelling. Tijkskens LMM, Hertog MLATM, Nicolaï BM, editors. Washington DC: CRC Press.Ch 19. p. 401-431.
- ✓ Taoukis P.S. and Labuza T.P., 2003. Time-Temperature Indicators (TTIs). In: Novel Food Packaging Techniques. R. Ahvenainen, editor. Woodhead Publishing Limited, UK. Ch 6. p. 103-126.
- ✓ Taub I., Irwin A., Sighn I., Paul R., 1998. Food Storage Stability, U.S.A. p. 2-31, 353-355, 414-416.
- ✓ Thorsdottir I., Ramel A. 2008. Fish consumption and the health of children and young adults, in: T. Børresen (Ed.), Improving seafood products for the consumer. Woodhead Publishing Ltd., pp. 136-164.
- ✓ Tinker J.H., Slavin J.W., Learson R.J., Empola V.G., 1985. Evaluation of automated time-temperature monitoring system in measuring for freshness of chilled fish. IIF-IIR Commissions C2, D3 4 286-90.
- ✓ Tsironi T., Dermesonlouoglou E., Giannakourou M., Taoukis P. 2009. Shelf life modelling of frozen shrimp at variable temperature conditions. LWT- Food Science and Technology, 42, 664–671.
- ✓ Tsironi T., Gogou E., Velliou E., Taoukis P.S. 2008. Application and validation of the TTI based chill chain management system SMAS (Safety Monitoring and Assurance System) on shelf life optimization of vacuum packed chilled tuna. International Journal of Food Microbiology 128(1), 108-115.
- ✓ Tsironi T., Stamatiou A., Giannoglou M., Velliou E., Taoukis P.S. 2011. Predictive modelling and selection of Time Temperature Integrators for monitoring the shelf life of modified atmosphere packed gilthead seabream fillets LWT - Food Science and Technology 44 (2011), 1156-1163.

- ✓ Vaikousi Hariklia, Biliaderis Costas G., Koutsoumanis K., 2009. Applicability of a microbial Time Temperature Indicator (TTI) for monitoring spoilage of modified atmosphere packed minced meat. International Journal of Food Microbiology 133 (2009) 272–278.
- ✓ Ward, D.R., Hackney- Cameron R. 1991. Microbiology of Marine Food Products, Van Nostrand, N.York. p. 373-390.
- ✓ Wells J.H., Singh R.P., Nobel A.C., 1987. A graphical interpretation of Time-Temperature related quality changes in frozen foods, J. Food Sci, 52:436.
- ✓ Wells J.H and Singh R.P., 1988. Application of time-temperature indicators in monitoring changes in quality attributes of perishable and semi- perishable foods. J. Food Sci., 53 148-152.
- ✓ Wendin K, Broberg A. and Borch E., 2005. Consumer attitudes on the use of TTI for monitoring fresh meat. Swedish Institute for Food and Biotechnology.
- ✓ Wendle L.C., Indrawati A.M., Van L., E.H. Marc, 2003. Review: are intrinsic TTIs for thermally processed milk applicable for high-pressure processing assessment?, Innovative Food Science and Emerging Technologies 4 (2003). p. 1–14.
- ✓ Yoon S.H., C.H. Lee, D.Y. Kim, J.W. Kim and K.H. Park, 1994. Time–temperature indicator using phospholipid–phospholipase system and application to storage of frozen pork, J. Food Sci. 59, p. 490–493.
- ✓ Zall R.R., Chen J., Fields S.C., 1986. Evaluation of automated time-temperature monitoring systems in measuring freshness of UHT milk. Dairy and Food Sanitation. 6 (7) 285-90.
- ✓ Giannoglou M. N., Loukianou M., Tsatsaragou K., Tsironi T. and Taoukis P.S. 2011 Optimization of shelf life distribution of frozen fish products based on modeling and TTI monitoring, iCEF 2011 Athens
- ✓ Γεωργάκης, Σ., Τεχνολογία τροφίμων ζωικής προελεύσεως. Γενική τεχνολογία τροφίμων. Θεσσαλονίκη 1982.
- ✓ Κατσανίδης Ε., Τεχνολογία Αλιευμάτων, 2009 Εργαστήριο Επεξεργασίας και Μηχανικής Τροφίμων Τομέας Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων Γεωπονική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- ✓ Κατσαρού Ε., Κολίντζα Σ., Λουγκοβόης Β. 2002. Συσκευασία ιχθυηρών σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα – Ανασκόπηση. In: CAFT-EM2002: 1-9, (Jun 2002)
- ✓ Μπαλατσούρας, Γ. Δ., 1969. Μέθοδοι συντήρησης των τροφίμων. Αθήνα.

- ✓ Μπλούκας, Ι. Γ., 2004. Επεξεργασία και συντήρηση τροφίμων, εκδόσεις Σταμούλης. Αθήνα. σελ.25.
- ✓ Μεταξά Η., 2009. Μελέτη νέων χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών (TTI) για τη διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας: Εφαρμογή σε προϊόντα κρέατος. Διπλωματική Εργασία. Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων. Αθήνα.
- ✓ Πανέτσος, Α., 1978. Υγιεινή Τροφίμων Ζωικής Προελεύσεως, Τομ.Α. Θεσσαλονίκη.
- ✓ Παπαναστασίου Δ.Π., 1990, Τεχνολογία και Ποιητικός έλεγχος αλιευμάτων, τόμος Α, Εκδόσεις Ίων , Αθήνα
- ✓ Παπούτσογλου, Ε. Σ., 2008. Διατροφή ιχθύων. εκδόσεις Σταμούλης Α.Ε.. Αθήνα. σελ. 481 - 490, 804 - 806.
- ✓ Πατσιούρα Ε., 2009. Επιθεώρηση αλιευμάτων (ιχθύων) σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση, Πτυχιακή εργασία, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, Τμήμα Ζωικής Παραγωγής
- ✓ Πνευματικάκος, Γ. Η., 1996. Ιχθυοτροφία και Ιχθυοπαθολογία, Θεσσαλονίκη-Αθήνα, εκδόσεις αδερφοί Κυριακίδη Α.Ε., Αθήνα.
- ✓ Πνευματικάκος, Γ. Η., 1970. Κριτήρια νωπότητας των ιχθύων, Δελτ. Ελλ. Κτην. Εταιρ., 21. σελ.252-261.
- ✓ Ταούκης Π.Σ., 2005. Έλεγχος και διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας με χρονοθερμοκρασιακούς δείκτες-SMAS. Ημερίδα: ‘Η Ιχνηλασιμότητα στα τρόφιμα’. Αθήνα, Νοέμβριος 2005: 28-32.
- ✓ Ταούκης Π.Σ,, Ωραιοπούλου Β., 2006. Εφαρμοσμένη Μικροβιολογία Χημεία και Μηχανική Διεργασιών των τροφίμων, Επιστήμη και Μηχανική Βιολογικών Συστημάτων και Προϊόντων. Εκδόσεις Ε.Μ.Π.. Αθήνα.σελ. 66-80.
- ✓ Τζιά Κ., Ταούκης Π., Ωραιοπούλου Β., 2009. Επιστήμη και Μηχανική Τροφίμων. Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα. σελ.9, 185 – 188.
- ✓ Τζιά Κ., Ωραιοπούλου Β., 2010. Σχεδιασμός Βιομηχανιών Τροφίμων – Επεξεργασία και Συντήρηση Τροφίμων. Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2008.σελ. 213-221.
- ✓ Τσιρώνη Ν. Θεοφανία, (2010), Μελέτη μη θερμικών προκατεργασιών για την βελτίωση της διατηρησιμότητας ιχθυρών, διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

Δικτυακοί τόποι

- http://www.fao.org/fishery/en
- http://www.packworld.com
- http://www.vitsab.com
- http://www.freshcheck.com
- http://www.temptimecorp.com
- http://www.freshpoint-tti.com
- http://www.smas.chemeng.ntua.gr

Παράρτημα Ι

ΕΝΤΥΠΟ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗΣ ΔΟΚΙΜΗΣ ΦΙΛΕΤΩΝ ΤΣΙΠΟΥΡΑΣ

Ημερομηνία: ...../...../.....

Ονοματεπώνυμο: ……

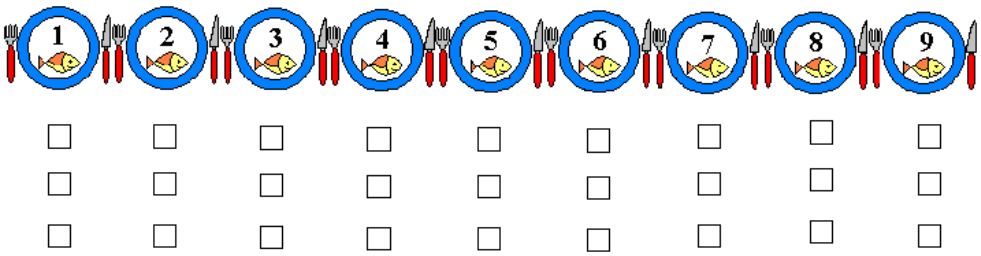
Δείγμα 1: …….

Δείγμα 2: ……..

Δείγμα 3: ……..

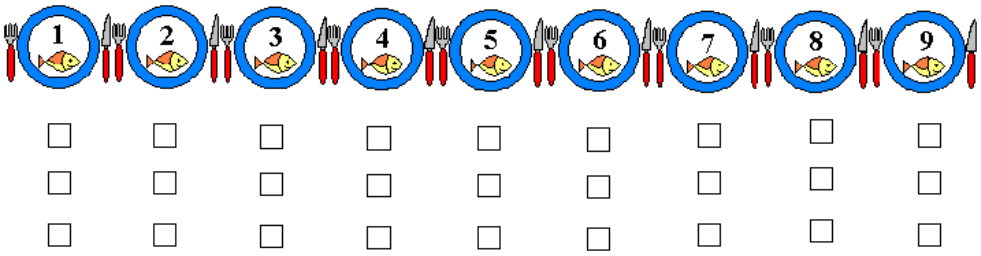
<u>Οργανοληπτική εξέταση νωπών δειγμάτων</u>

Χρώμα :



Παρατηρήσεις:……

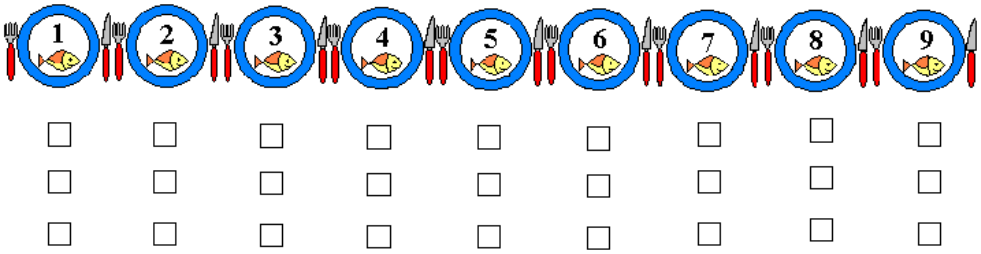
Άρωμα :



Παρατηρήσεις:……

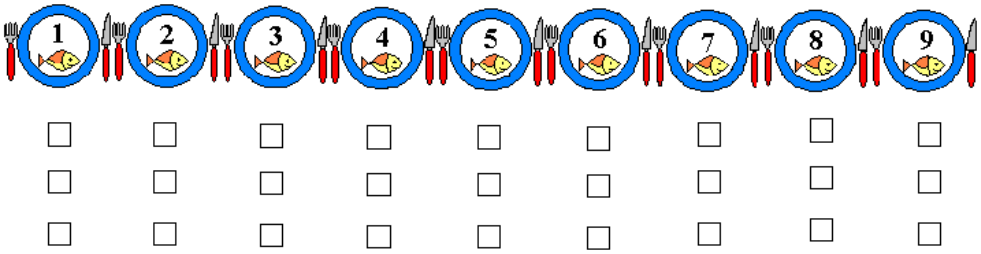
<u>Οργανοληπτική εξέταση μαγειρεμένων δειγμάτων</u>

Χρώμα :



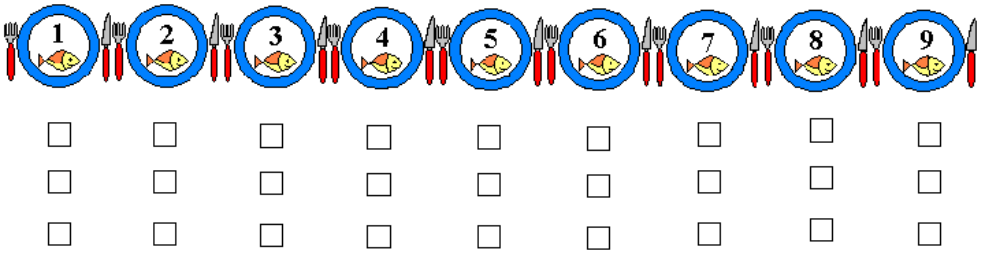
Παρατηρήσεις:……

Άρωμα :



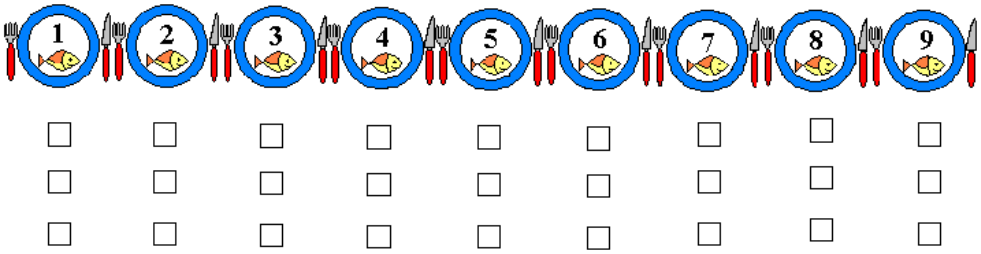
Παρατηρήσεις:……

Υφή :



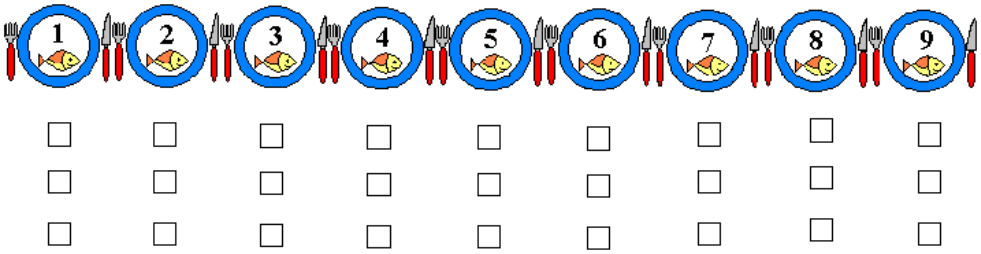
Παρατηρήσεις:……

Γεύση :



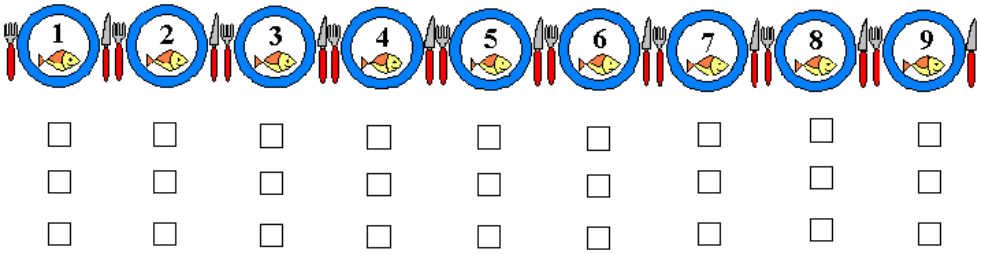
Παρατηρήσεις:……

Μετάγευση :



Παρατηρήσεις:……

Συνολική εντύπωση προϊόντος :



Παρατηρήσεις:……