



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας IV: Σύνθεσης & Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διεργασιών

Εργαστήριο Χημείας & Τεχνολογίας Τροφίμων

Μελέτη της διάρκειας ζωής της βρεφικής σκόνης γάλακτος ως
συνάρτηση της θερμοκρασίας και της ενεργότητας νερού

Διπλωματική εργασία: Διαμαντόπουλος Α. Γεώργιος

Επιβλέπων καθηγητής: Πέτρος Σ. Ταούκης, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, 2014

...στην οικογένειά μου...

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με θέμα «Μελέτη και μοντελοποίηση της διάρκειας ζωής της βρεφικής σκόνης γάλακτος ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της ενεργότητας νερού» εκπονήθηκε στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Εδώ, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον καθηγητή μου, τον κύριο Πέτρο Ταούκη, ο οποίος με την καθοδήγησή του και την στήριξή του, με βοήθησε να ολοκληρώσω την έρευνά μου και να συγγράψω την διπλωματική μου εργασία.

Ακόμη, ένα ευχαριστώ σε όλους τους υποψηφίους διδάκτορες του εργαστηρίου, για την όποια βοήθεια, συμβουλή και συμβολή τους στα πειράματα και το ευχάριστο και συνεργατικό κλίμα που έδρασε καταλυτικά στην πορεία της εργασίας μου, ενώ ένα ακόμα ευχαριστώ στις καθηγήτριες Κα. Τζιά Κωνσταντίνα και Κα. Ωραιοπούλου Βασιλική, για τις πολύτιμες γνώσεις τους κατά την διάρκεια των σπουδών μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα κ. Γιώργο Κατσαρό, για τις χρήσιμες συμβουλές του και, τέλος, τον υποψήφιο διδάκτορα Ζαχαρία Αλεξανδράκη για την καθημερινή στήριξη, την πολύτιμη βοήθεια και υπομονή του, στοιχεία απαραίτητα για την διεξαγωγή των πειραμάτων και την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους ανθρώπους που στάθηκαν δίπλα μου, όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Περίληψη

Οι βρεφικές σκόνες γάλακτος αποτελούν τα πρώτα βιομηχανοποιημένα σκευάσματα τα οποία θα καταναλώσει το βρέφος είτε παράλληλα είτε μετά από το θηλασμό. Οι ολοένα περισσότερες απαιτήσεις για την βελτιστοποίηση της θρεπτικής αξίας των βρεφικών σκονών γάλακτος (καλύτερη προσομοίωση αυτών των προϊόντων με τα χαρακτηριστικά του μητρικού γάλακτος) καθιστούν τη μελέτη τους ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα. Όπως όλα τα αφυδατωμένα προϊόντα, έτσι και οι βρεφικές σκόνες γάλακτος είναι ευαίσθητες στη θερμοκρασία και την υγρασία του περιβάλλοντος που αποθηκεύονται με αποτέλεσμα την επιταχυνόμενη μείωση της διάρκειας ζωής τους, σε συνθήκες πέρα των σχεδιασμένων. Είναι συνεπώς απαραίτητη η γνώση της εξάρτησης της διατηρησιμότητας του προϊόντος, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας, ώστε να προσδιορίζεται με ακρίβεια η διάρκεια ζωής του. Η υποβάθμιση της ποιότητας που συμβαίνει με την πάροδο του χρόνου, λόγω βραδείων φυσικοχημικών μεταβολών, έχει άμεση επίδραση στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και τη θρεπτική αξία του προϊόντος.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η διατηρησιμότητα της βρεφικής σκόνης γάλακτος πρώτης βρεφικής ηλικίας, η οποία αποθηκεύτηκε υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας. Χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία Επιταχυνόμενων Δοκιμών Διατηρησιμότητας (ASLT: Accelerated Shelf Life Testing) και εκτιμήθηκε η διάρκεια ζωής (Shelf life) του υπό έρευνα προϊόντος. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ενδεχομένως να δίνουν τη δυνατότητα εντοπισμού των κρίσιμων σημείων ελέγχου ποιότητας στην παραγωγική διαδικασία και τον ποσοτικό προσδιορισμό της επίδρασής τους σε αυτήν. Συνολικά εφαρμόστηκαν εννέα διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης συνδυάζοντας τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (25 °C, 35 °C, 45 °C) και τρεις διαφορετικές σχετικές υγρασίες. Όταν τα τρία δείγματα ήρθαν σε ισορροπία με τη RH, οι τιμές ενεργότητας νερού που προέκυψαν ήταν 0.33, 0.43 και 0.68. Η επιλογή των συγκεκριμένων συνθηκών έγινε ώστε να συμπεριλαμβάνονται τόσο οι συνθήκες υπό τις οποίες αποθηκεύεται το προϊόν από τους καταναλωτές (25°C, $a_w=0.33$), όσο και ακραίες συνθήκες όπως αυτή των 45°C και $a_w=0.68$.

Στο πρώτο μέρος της εργασίας προσδιορίστηκαν οι ισόθερμες ρόφησης της βρεφικής σκόνης γάλακτος, προκειμένου να συσχετιστεί η περιεχόμενη υγρασία τους με την ενεργότητα νερού. Τα δεδομένα προσαρμόστηκαν στις εξισώσεις GAB και BET, ενώ στη συνέχεια προσδιορίστηκαν οι σταθερές αυτών των εξισώσεων. Ενδεικτικά, οι παράμετροι της GAB στους 25°C ήταν $m_0 = 7.91 \text{ gH}_2\text{O}/100\text{g}$ ξηρού βάρους, $C=29.98$ και $K=0.67$. Με τη βοήθεια των παραμέτρων των εξισώσεων GAB μπορεί να προσδιοριστεί με έμμεσο τρόπο η ενεργότητα του νερού των εξεταζόμενων τροφίμων και επομένως μπορεί να γίνει εκτίμηση της σταθερότητας του τροφίμου.

Στο δεύτερο μέρος εξετάστηκαν οι κρίσιμες παράμετροι που εξετάστηκαν και οι οποίες μεταβάλλονται σημαντικά με τον χρόνο αποθήκευσης στα συγκεκριμένα προϊόντα όπως είναι

η οξείδωση των λιπιδίων που έχει και άμεσο αντίκτυπο και στην οργανοληπτική αξιολόγηση των δειγμάτων και η αμαύρωση που παρατηρείται στο χρώμα εξαιτίας της αντίδρασης Maillard. Σε αντίθεση με άλλα τρόφιμα, στις βρεφικές σκόνες γάλακτος επιλέγονται από τη βιομηχανία έλαια και λιπαρά τα οποία είναι εξαιρετικά μικρής περιεκτικότητας σε πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, ώστε να είναι ανθεκτικότερα στην οξείδωσή τους. Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τον αριθμό των υπεροξειδίων είναι το οξυγόνο και η θερμοκρασία, οι οποίοι ήταν και οι μεταβλητές των συνθηκών αποθήκευσης. Παρατηρήθηκε ότι η οξείδωση των λιπαρών στη σκόνη γάλακτος με το χρόνο αποθήκευσης μεταβαλλόταν εκθετικά. Οι ρυθμοί μεταβολής του αριθμού υπεροξειδίων (k_{PV} , days^{-1}) προσδιορίστηκαν σε κάθε συνθήκη αποθήκευσης. Σε θερμοκρασία 25°C και $a_w = 0.33$ προσδιορίστηκε ρυθμός ίσος με 0.0053 days^{-1} , ενώ στο χειρότερο σενάριο αποθήκευσης που μελετήθηκε (45°C και $a_w = 0.68$) ήταν 19 φορές μεγαλύτερος ($k_{PV} = 0.1014 \text{ days}^{-1}$).

Η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης στο k_{PV} της βρεφικής σκόνης περιγράφηκε από την εξίσωση Arrhenius, μέσω της οποίας υπολογίστηκε η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης E_a . Η δε επίδραση της ενεργότητας νερού στο μέγεθος αυτό περιγράφηκε από μια γραμμική εξίσωση σε ικανοποιητικό βαθμό. Ένα συνολικό μαθηματικό μοντέλο αναπτύχθηκε λαμβάνοντας υπόψη την επίδραση της θερμοκρασίας και της ενεργότητας νερού στον ανωτέρω δείκτη αλλοίωσης του μελετώμενου προϊόντος. Μέσω της μαθηματικής μοντελοποίησης ήταν δυνατή η πρόρρηση της διατηρησιμότητας υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και ενεργότητας νερού. Από βιβλιογραφικές πηγές και έπειτα από οργανοληπτική αξιολόγηση των δειγμάτων, η τιμή PV πάνω από το οποίο η βρεφική σκόνη γάλακτος κρίθηκε μη αποδεκτή προσδιορίστηκε ίση με 10 Meq/kg. Οι εκτιμώμενοι χρόνοι διατηρησιμότητας για τους 25°C ήταν 15.0, 4.7 και 1.2 μήνες για ενεργότητες 0.33, 0.43 και 0.68 αντίστοιχα, ενώ για τους 35°C ήταν 10.0, 3.1, 1.0 μήνες για αντίστοιχες ενεργότητες. Τέλος, για τους 45°C ο εκτιμώμενος χρόνος ήταν 4.5, 2.1, 0.9 μήνες για ενεργότητες 0.33, 0.43 και 0.68, αντίστοιχα.

Αναφορικά με τη μελέτη της μεταβολής του χρώματος της σκόνης γάλακτος παρατηρήθηκε ότι με την ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας και της ενεργότητας νερού ο ρυθμός αμαύρωσης των δειγμάτων αυξανόταν, με αποτέλεσμα το δείγμα να χάνει το χαρακτηριστικό λευκό χρώμα του. Στις εξεταζόμενες συνθήκες παρατηρήθηκε ότι τα πειραματικά σημεία προσαρμόζονται καλύτερα με φαινόμενη τάξη αντίδρασης $n=0.4$. Όπως στην περίπτωση της οξείδωσης των λιπαρών και για αυτό το δείκτη ποιότητας αναπτύχθηκε αντίστοιχη μαθηματική εξίσωση. Η τιμή του χρώματος που θεωρήθηκε μη αποδεκτή ήταν $\Delta E = 9.8$ (βάσει οπτικής αξιολόγησης). Έτσι, στους 25°C ο εκτιμώμενος χρόνος διατηρησιμότητας ήταν 17, 4 και 1 μήνας για ενεργότητες 0.33, 0.43 και 0.68 αντίστοιχα, στους 35°C ήταν 9, 3 και 1 μήνας για τις αντίστοιχες ενεργότητες και τέλος για τους 25°C ήταν 5 και 2 μήνες για 0.33 και 0.43, ενώ μόνο 25 μέρες για ενεργότητα 0.68. Κατ' αντιστοιχία με τους παραπάνω εκτιμώμενους χρόνους κινήθηκαν και τα αποτελέσματα των οπτικών ελέγχων του προϊόντος,

που αφορούσαν τη συνολική εικόνα του δείγματος και τη διαλυτότητα του στις ενδεδειγμένες συνθήκες προετοιμασίας του γάλακτος από τον κατασκευαστή. Η αποδοχή των δειγμάτων ως προς την αμαύρωση ήταν συγκριτικά μικρότερη από αυτήν της διαλυτότητας, για δείγματα ίδιας θερμοκρασίας και ενεργότητας. Τα δείγματα στις πιο έντονες συνθήκες αποθήκευσης (45°C, $a_w=0.68$) ξεκίνησαν με πολύ χαμηλό βαθμό αποδοχής, γι' αυτό και κρίθηκαν ως μη αποδεκτά σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα.

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας μπορεί να αποτελέσουν χρήσιμο εργαλείο για τη βελτιστοποίηση της διατηρησιμότητας και συντήρησης του προϊόντος, υποδεικνύοντας τις κατάλληλες συνθήκες αποθήκευσής του μετά το πρώτο άνοιγμα. Επιπλέον, μπορούν να οδηγήσουν σε τροποποιήσεις στην παραγωγική διαδικασία που θα έχουν ως στόχο την ελαχιστοποίηση του κόστους παραγωγής του προϊόντος (αύξηση περιεχόμενου νερού), διασφαλίζοντας τη διατήρηση της ποιότητάς τους μέχρι το τέλος της ημερομηνίας λήξης τους, ακόμα και σε συνθήκες που ξεφεύγουν από τις προβλεπόμενες.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο I - Παραγωγή γάλακτος	11
1.1 Γενικά	11
1.1.1 Παγκόσμια παραγωγή γάλακτος	12
1.1.2 Παραγωγή γάλακτος στην Ελλάδα	15
1.2 Παραλαβή νωπού γάλακτος και κατεργασία	18
1.2.1 Κατεργασία γάλακτος με διήθηση ή διαύγαση	18
1.2.2 Κατεργασία γάλακτος με ψύξη	18
1.2.3 Ομογενοποίηση του γάλακτος	19
1.2.4 Παστερίωση του γάλακτος	20
1.2.5 Αποστείρωση του γάλακτος	24
1.2.6 Συμπύκνωση του γάλακτος	26
1.2.7 Ξήρανση του γάλακτος	27
1.2.8 Ξηρή ανάμιξη	29
1.2.9 Υγρή ανάμιξη	31
Κεφάλαιο II – Σύσταση γάλακτος και βρεφικές σκόνες	33
2.1 Σύσταση του γάλακτος	33
2.1.1 Νερό-Λίπος	34
2.1.2 Αζωτούχες ενώσεις	38
2.1.3 Λακτόζη	41
2.1.4 Ένζυμα γάλακτος	42
2.1.5 Άλατα	44
2.1.6 Ιχνοστοιχεία – Βιταμίνες	45
2.3 Θρεπτική αξία γάλακτος	45
2.4 Φόρμουλες ειδικών γαλάτων / Παθήσεις βρεφών	49
2.5 Συζητήσεις & προβληματισμοί για τα βρεφικά γάλατα σε σκόνη	53
Κεφάλαιο III – Μελέτες διατηρησιμότητας - Δείκτες ποιότητας	55
3.1 Μέθοδος επιταχυνόμενου ελέγχου διατηρησιμότητας (Μ.Ε.Ε.Δ.)	55
3.2 Το νερό και το μόριό του	57
3.2.1 Η κατάσταση και ο ρόλος του νερού στα τρόφιμα	59
3.3 Ενεργότητα νερού (a_w)	60

3.4	Ισόθερμες ρόφησης	62
3.4.1	Το φαινόμενο της υστέρησης	64
3.4.2	Μέθοδοι προσδιορισμού των ισόθερμων ρόφησης	66
3.4.3	Επίδραση της θερμοκρασίας στις ισόθερμες ρόφησης	67
3.4.4	Μοντέλα περιγραφής ισόθερμων ρόφησης	68
3.5	Λιπαρά και Αριθμός υπεροξειδίων (Peroxide Value - P.V.)	71
3.5.1	Οι λιπαρές ουσίες	71
3.5.2	Η σημασία των λιπαρών ουσιών στην διατροφή του ανθρώπου	72
3.5.3	Οξειδωση των λιπαρών	73
3.5.3.1	Μηχανισμός οξειδωσης	73
3.5.3.2	Παράγοντες που υποβοηθούν την οξειδωση των λιπαρών ουσιών	76
3.5.3.3	Φωτοοξειδωση	77
3.5.4	Αριθμός υπεροξειδίων	78
3.5.4.1	Ορισμός και μέθοδος	78
3.5.4.2	Οξειδωτικός ταγγισμός – γεύση	79
3.5.4.3	Αυτοοξειδωση λιπαρών	80
3.6	Μέτρηση χρώματος	80
3.6.1	Το χρωματικό μοντέλο RGB	81
3.6.2	Το χρωματικό μοντέλο CIE Lab	82
3.7	Δείκτες ποιότητας τροφίμων	87
3.8	Κινητική αντιδράσεων αλλοίωσης τροφίμων	88
3.8.1	Βασικές αρχές	88
3.8.2	Επίδραση θερμοκρασίας	91
3.9	Η Μεθοδολογία για τον καθορισμό χρόνου ζωής	93
3.9.1	Ολοκληρωμένες μέθοδοι προσδιορισμού της διατηρησιμότητας	93
3.9.2	Νομοθεσία τροφίμων και διάρκεια ζωής	95
3.9.3	Τρόποι ποιοτικής υποβάθμισης του τροφίμου κατά την αποθήκευση	95
3.9.4	Η σημασία της διάρκειας ζωής των τροφίμων στην ποιότητα και στη διανομή τους	96
3.9.5	Καθορισμός διάρκειας ζωής	98
Κεφάλαιο IV – Σκοπός – Υλικά και μέθοδοι		101
4.1	Σκοπός	101
4.2	Υλικά του πειράματος	103

4.2.1	Νερό	103
4.2.2	Σκόνη γάλακτος 1 ^{ης} βρεφικής ηλικίας	103
4.2.3	Άλατα	104
4.3	Πρώτο μέρος του πειράματος – Ισόθερμες ρόφησης	104
4.4	Δεύτερο μέρος του πειράματος – Εισαγωγή	107
4.4.1	Πείραμα οξείδωσης λιπαρών	108
4.4.1.1	Διαδικασία παραλαβής ελαίου	108
4.4.1.2	Μέτρηση υπεροξειδίων με τιτλοδότηση	109
4.4.1.3	Υπολογισμός βαθμού υπεροξειδίων	110
4.5	Τρίτο μέρος του πειράματος - Μέτρηση χρώματος	110
4.6	Οπτικός έλεγχος	116
4.7	Περιγραφή λογισμικού για πρόβλεψη διατηρησιμότητας	117
4.7.1	Εισαγωγή	117
4.7.2	Σύντομη περιγραφή της Visual-Basic for Applications	117
4.7.3	Γενικά χαρακτηριστικά	118
4.7.4	Δεδομένα εισόδου	119
4.7.5	Δεδομένα εξόδου	124
4.7.6	Εφαρμογές λογισμικού	126
Κεφάλαιο V – Αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων		129
5.1	Προσδιορισμός ισόθερμων ρόφησης	129
5.2	Μέτρηση οξείδωσης λιπαρών	134
5.3	Ανάλυση αποτελεσμάτων χρώματος	145
5.4	Οπτικός έλεγχος	154
Κεφάλαιο VI –Συζήτηση αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα		157
Βιβλιογραφία		161

ΚΕΦΑΛΑΙΟ I

Παραγωγή γάλακτος

1.1 Γενικά

Η παραλαβή και η χρησιμοποίηση του γάλακτος από τον άνθρωπο ανάγεται στην προϊστορική εποχή. Τα πρώτα ζώα που εξημέρωσε ο άνθρωπος ήταν τα βοοειδή μεταξύ 10.000 με 6.000 π.Χ. και τα οποία ήταν πολύ σημαντικά γι' αυτόν. Αργότερα η αγελάδα έγινε και θεωρείται ακόμη ιερό ζώο για τους Ινδούς. Οι στρατιώτες του Τζέγκις Χαν (Μογγόλου Αυτοκράτορα) που κυριεύσαν την Ασία και μεγάλο μέρος της Ευρώπης τον 13ο αιώνα μ.Χ. κουβαλούσαν γάλα σε ξηρή μορφή και αποτελούσε μεγάλο μέρος της διατροφής τους.

Μέχρι το 1850 οι άνθρωποι γνώριζαν ότι το γάλα περιέχει πρωτεΐνες, ασβέστιο, λίπος και σάκχαρα. Η συστηματική μελέτη του γάλακτος πραγματοποιήθηκε τα τελευταία 150 χρόνια. Οι επιστημονικές έρευνες αποκάλυψαν το μεγάλο αριθμό συστατικών του γάλακτος (πρωτεΐνες, ένζυμα, βιταμίνες, μέταλλα) και χωρίς αμφιβολία και άλλα συστατικά και ιδιότητες αναμένεται να βρεθούν.

Το γάλα είναι το σπουδαιότερο τρόφιμο και μπορεί να χαρακτηριστεί ως η τέλεια τροφή, γιατί περιέχει τις περισσότερες θρεπτικές ουσίες που είναι απαραίτητες για τη διατροφή του ανθρώπου. Αυτός είναι και ο λόγος που αποτελεί αποκλειστική τροφή των νεογέννητων, μέσω του θηλασμού ή από εμπορικά σκευάσματα σκόνης γάλακτος πρώτων βρεφικών ηλικιών, τα οποία εμπλουτίζονται με πρόσθετες ουσίες, όπως βιταμίνες, ιχνοστοιχεία και σε σκευάσματα τελευταίας τεχνολογίας FOS και pre-/pro-biotics.

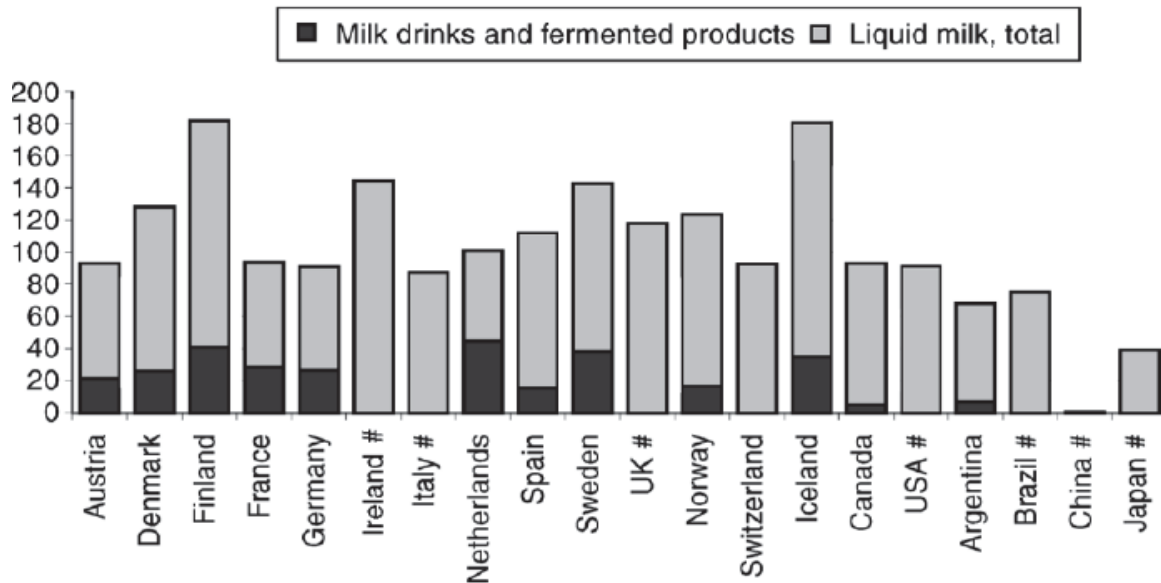
1.1.2 Παγκόσμια παραγωγή γάλακτος

Η ραγδαία αύξηση του πληθυσμού είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγής τροφίμων. Ο ρυθμός της παγκόσμιας παραγωγής τροφίμων έχει αυξηθεί σε ένα ποσοστό 2,5% ετησίως που είναι παραπάνω από την αύξηση του πληθυσμού (1,9%).

Σύμφωνα με τα παραπάνω θα ήταν αναμενόμενο ο αριθμός των αγελάδων και των αγροκτημάτων να αυξάνεται από έτος σε έτος. Αν και ο αριθμός των αγελάδων σε όλο το κόσμο είναι περίπου 290 εκατομμύρια, παρατηρείται πτώση αυτού του αριθμού κατά 0,4% ανά έτος.

Πίνακας 1.1 : Παγκόσμια παραγωγή του αγελαδινού γάλακτος για το 2012 (DairyCo – Market Information).

Οι πρώτες 10 χώρες παραγωγής γάλακτος για το 2012 (Tonnes)			
	2010	2011	2012
Ηνωμένες πολιτείες	87,474,381	89,015,235	90,865,000
Ινδία	54,903,000	53,500,000	54,000,000
Κίνα	36,036,043	36,928,896	37,767,991
Βραζιλία	30,715,460	32,096,214	32,304,421
Ρωσία	31,585,230	31,385,732	31,576,047
Γερμανία	29,616,284	30,323,465	30,506,929
Γαλλία	23,331,837	24,361,095	23,983,197
Νέα Ζηλανδία	17,010,456	17,893,848	20,053,000
Τουρκία	12,418,544	13,802,428	15,977,837
Ηνωμένο Βασίλειο	14,071,000	13,849,000	13,884,000
Παγκοσμίως	597,071,398	607,391,767	620,361,802



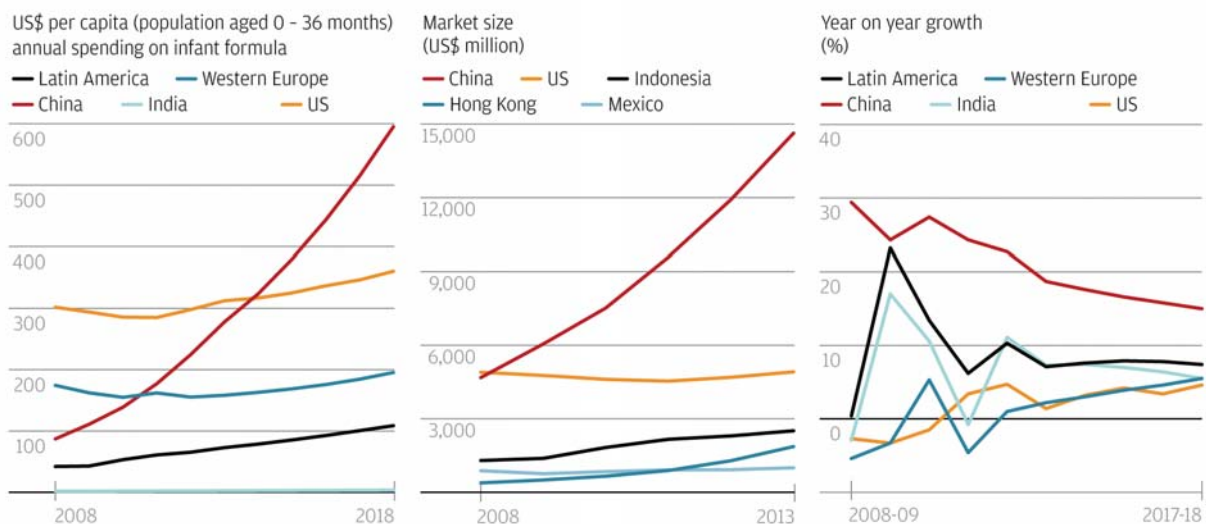
Σχήμα 1.1: Η κατανάλωση γάλακτος και ζυμωμένων προϊόντων καθώς και η ολική κατανάλωση γάλακτος (DairyCo - FaoStat).

Η παραγωγή γάλακτος ανά τον κόσμο εκτιμήθηκε άνω των 600 εκατομμυρίων τόνων και η αξία του σχεδόν στα 110 εκατομμύρια δολάρια ετησίως για το 2012 (σχήμα 1.1). Το αγελαδινό γάλα αντιπροσωπεύει το 90,8% της παγκόσμιας παραγωγής γάλακτος και ακολουθεί το γάλα βουβάλου με 6% , το γάλα που προέρχεται από πρόβατα 1,7% και από κασίκια 1,5%. Οι στατιστικές μελέτες της κατανάλωσης του γάλακτος δείχνουν ότι περίπου 94% του γάλακτος επεξεργάζεται ή χρησιμοποιείται για την παραγωγή γαλακτοκομικών προϊόντων (πίνακας 1.1 - FaoStat).

Σε ό,τι αφορά τα βρεφικά γάλατα, αξίζει να σημειωθεί ότι σχεδόν το 95% της παραγωγής τους προέρχεται από αγελαδινό γάλα (περίπου το 15-20% της συνολικής παραγωγής γάλακτος). Ακόμη, λόγω του σύγχρονου τρόπου ζωής (συνεχής κόπωση, κακή διατροφή, στρες) οι μητέρες θηλάζουν όλο και λιγότερο τα νεογέννητα βρέφη τους, είτε επειδή σταματά η παραγωγή του γάλακτος από τους μαστούς, είτε επειδή το παραγόμενο γάλα είναι πτωχό σε θρεπτικά συστατικά. Απότοκος αυτών είναι ότι η χρήση του εμπορικού βρεφικού γάλακτος σε σκόνη για την 1^η, 2^η και 3^η βρεφική ηλικία αυξάνει όλο και περισσότερο στις ανεπτυγμένες χώρες (αύξηση 2001-2012 15-20%) (Colen C., 2014).

Τέλος, παρατηρείται ότι οι βρεφικές σκόνες γάλακτος καταλαμβάνουν με σχεδόν εκθετικό ρυθμό μερίδιο αγοράς στην Κίνα, όπως φαίνεται στο δεύτερο διάγραμμα του σχήματος 1.2., ενώ αντίστοιχα οι Ηνωμένες Πολιτείες κρατούν σχεδόν σταθερό το μέγεθος της αγοράς της σκόνης γάλακτος. Ανεξάρτητα, όμως, από το μέγεθος της αγοράς, εντυπωσιακό είναι ότι η κατά κεφαλήν διάθεση εισοδήματος για την αγορά βρεφικής σκόνης γάλακτος αυξήθηκε έως και 6 φορές, στην περίπτωση της Κίνας, όπως φαίνεται στο πρώτο διάγραμμα του παρακάτω σχήματος.

Lucrative trade



Σχήμα 1.2: Τα κόστη και τα περιθώρια κέρδους στο βρεφικό γάλα (Euromonitor – China Research Group).

1.1.3 Παραγωγή γάλακτος στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα, ο κλάδος της γαλακτοβιομηχανίας είναι ιδιαίτερα ανταγωνιστικός, ενώ παράλληλα είναι δυναμικός και κερδοφόρος. Γι' αυτό το λόγο οι επιχειρήσεις που δραστηριοποιούνται σε αυτόν βρίσκονται σε διαρκή κινητικότητα. Σημαντικές επενδύσεις, νέα εργοστάσια, νέα προϊόντα, έντονος ανταγωνισμός σε επίπεδο επικοινωνίας, διανομής και προσφορών είναι ορισμένα από τα χαρακτηριστικά του.

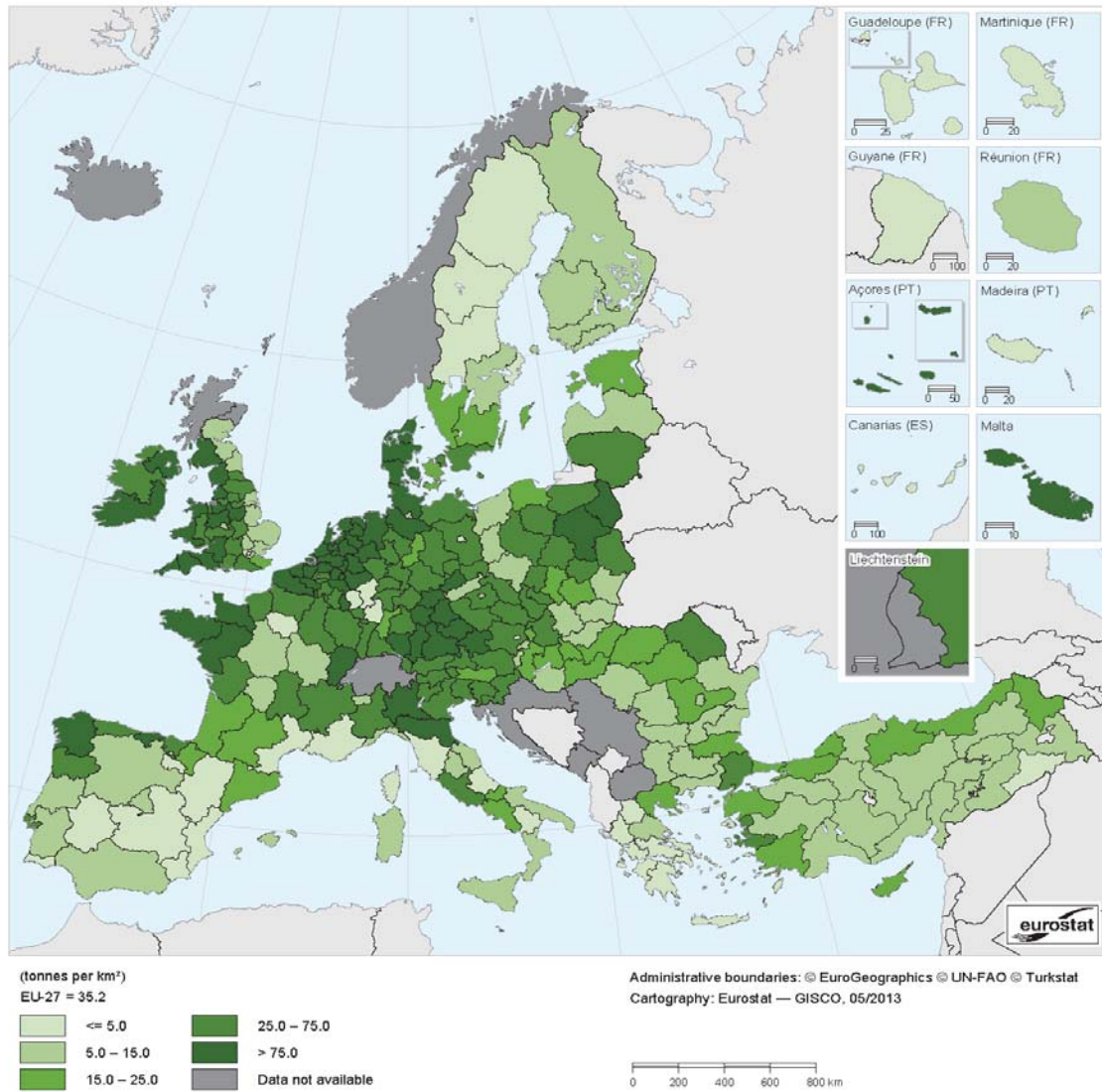
Η συνολική αγορά των γαλακτοκομικών προϊόντων σε αξία υπερβαίνει τα 2,5 δις. ευρώ. Οι κυριότερες κατηγορίες είναι αυτή του παγωτού (με αξία 250 εκατ. ευρώ), του γιαουρτιού (330 εκατ. ευρώ), του γάλακτος (650 εκατ. ευρώ) και των τυροκομικών (1,3 εκατ. ευρώ). Είναι γεγονός ότι το ελληνικό γάλα δεν επαρκεί για την παρασκευή όλων των γαλακτοκομικών προϊόντων, γι' αυτό και εισάγεται γάλα σαν πρώτη ύλη σε αναλογία 50% του συνόλου (Abas Z., 2013). Η εγχώρια παραγωγή γάλακτος (κυρίως αγελαδινού) υπολείπεται σταθερά της κατανάλωσης. Το αγελαδινό γάλα χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή γάλακτος κατανάλωσης. (Τσινάβος Π., 2007)

Στην ελληνική αγορά παρατηρείται πληθώρα εισαγόμενων βρεφικών γαλάτων σε εξαιρετικά ανταγωνιστικές τιμές, με μόνο ελληνικό ανταγωνιστικό προϊόν το Sanilac 1, 2 & 3, για την 1^η, 2^η και 3^η βρεφική ηλικία αντίστοιχα, από την εταιρία ΓΙΩΤΗΣ Α.Ε.. Για τους παραπάνω λόγους και κυρίως για το ότι εισάγεται μεγάλο μέρος του αγελαδινού γάλακτος, το γάλα, ως πρώτη ύλη, είναι ακριβό και δεν υπάρχει πρόσφορο έδαφος για ανάπτυξη του κλάδου στην ελληνική βιομηχανία.

Από την έρευνα της Eurostat, η οποία παρατίθεται παρακάτω (σχήμα 1.3), φαίνεται πως η παραγωγή γάλακτος στη λεκάνη της Μεσογείου περιορίζεται σε λιγότερο από 5 τόνους ανά τετραγωνικό χιλιόμετρο, σε αντίθεση με την κεντρική

Ευρώπη που υπερβαίνει τους 75. Οι χώρες αυτές, με περίσσεια γάλακτος εξάγουν σε άλλες χώρες, καθώς και στην Ελλάδα, προκειμένου να καλυφθεί η έλλειψη. Με τα δεδομένα του σχήματος 1.3, δικαιολογείται η ύπαρξη ισχυρών βιομηχανιών γάλακτος σε χώρες της κεντρικής Ευρώπης. Παραδειγματικά, η Ολλανδία έχει επενδύσει ιδιαίτερα σε βιομηχανικό εξοπλισμό και υποδομές, καθώς είναι η χώρα που προσελκύει μεγάλες εταιρείες στο χώρο της παραγωγής βρεφικού γάλακτος. (Eurostat, 2012)

Production of cows' milk on farms, by NUTS 2 regions, 2011 (*)
(tonnes per km²)



(*) EU-27, excluding Malta: Estonia, Cyprus, Latvia, Lithuania and the United Kingdom (see exceptions), 2010; Luxembourg and Shropshire and Staffordshire (UKG2), 2009; Malta, 2008; Région de Bruxelles-Capitale / Brussels Hoofdstedelijk Gewest (BE10) and Greater Manchester (UKD3), 2006; Tees Valley and Durham (UKC1), Northumberland and Tyne and Wear (UKC2), West Midlands (UKG3), East Anglia (UKH1), Essex (UKH3), Inner London (UKI1) and Outer London (UKI2), 2005; Turkey, 2004; Spain, provisional; based on total area for those Member States for which land area is not available.
Source: Eurostat (online data codes: agr_r_milkpr and demo_r_d3area)

Σχήμα 1.3: Παραγωγή αγελαδινού γάλακτος ανά τετραγωνικό χιλιόμετρο στην Ευρώπη (Eurostat, 2010)

1.2 Παραλαβή νωπού γάλακτος και κατεργασία

Μετά την άμελη που πραγματοποιείται με ειδικές αμελκτικές μηχανές, το γάλα απομακρύνεται και υποβάλλεται σε ορισμένες κατεργασίες που αποβλέπουν στη βελτίωση, εξυγίανση και παράταση του χρόνου ζωής του. Τέτοιες είναι η διήθηση, η ψύξη και η συντήρηση υπό ψύξη. Στη συνέχεια είτε αφυδατώνεται και μετά εμπλουτίζεται, είτε εμπλουτίζεται στην υγρή φάση και τέλος αφυδατώνεται. Υπάρχουν περιπτώσεις σε «ειδικά» γάλατα (σύσταση με υδρολυμένη πρωτεΐνη, φόρμουλα για κολικούς ή αναγωγές) κατά την παραγωγή των οποίων χρησιμοποιείται συνδυασμός των δυο παραπάνω μεθόδων.

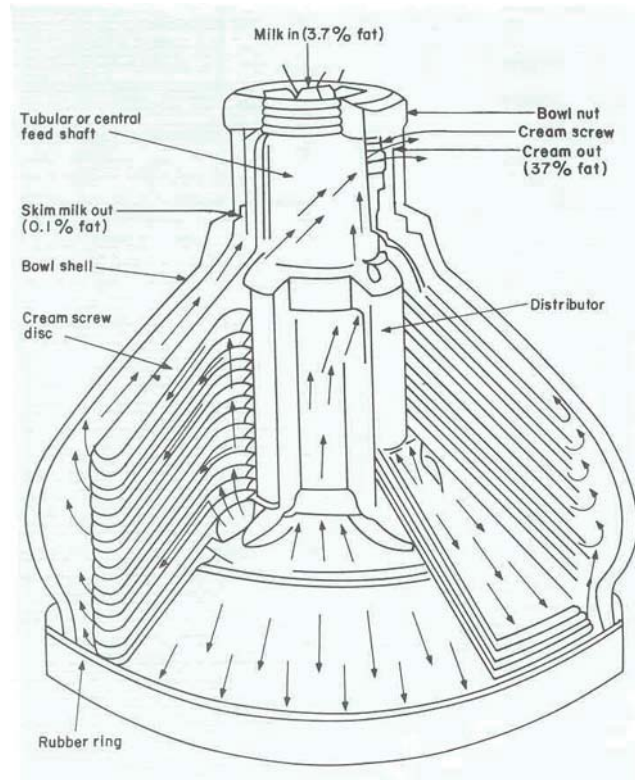
1.2.1 Κατεργασία γάλακτος με διήθηση ή διαύγαση

Μέσω της διήθησης λαμβάνεται γάλα απαλλαγμένο από ορατές προσμίξεις, χωρίς ωστόσο να μειώνεται το μικροβιακό φορτίο. Σήμερα για το σκοπό αυτό οι περισσότερες βιομηχανίες χρησιμοποιούν διαυγαστήρες απομακρύνοντας από το γάλα τις ξένες ύλες, τα σωματικά κύτταρα και ορισμένα μικρόβια, αποφεύγοντας παράλληλα το διαχωρισμό της κρέμας του γάλακτος. Η φυγοκεντρική διαύγαση του γάλακτος πλεονεκτεί της διηθήσεως ως προς στην απόδοση και ως προς την ευκολία καθαρισμού (C. White, 2011) (σχήμα 1.4).

1.2.2 Κατεργασία γάλακτος με ψύξη

Αμέσως μετά τη διήθηση ή τη διαύγαση ακολουθεί η ψύξη που κατεβάζει τη θερμοκρασία κάτω από τους 10°C. Η ψύξη οδηγεί στον περιορισμό του

πολλαπλασιασμού των μικροοργανισμών του γάλακτος, που αποτελεί την κύρια αιτία αλλοίωσης του.



Σχήμα 1.4: Συσσκευή διαχωρισμού γάλακτος με φυγοκέντρηση.

1.2.3 : Ομογενοποίηση του γάλακτος

Κατά την παραμονή του γάλακτος σε ηρεμία γίνεται με την πάροδο του χρόνου αυτόματη αποκορύφωσή του, δηλαδή άνοδος των λιποσφαιρίων στην επιφάνεια και σχηματισμός κρέμας. Ο διαχωρισμός αυτός είναι ανεπιθύμητος και για το λόγο αυτό αναζητήθηκαν τρόποι αποφυγής του. Επειδή η ταχύτητα σχηματισμού της κρέμας εξαρτάται από το μέγεθος των λιποσφαιρίων και το ιξώδες του γάλακτος, είναι δυνατή η παρεμπόδιση της αυτόματης αποκορυφώσεως με σμίκρυνση του μεγέθους των λιποσφαιρίων ή με αύξηση του ιξώδους του γάλακτος.

Ομογενοποίηση ορίζεται ως η κατάτμηση των λιποσφαιρίων, με συνέπεια η τάση ανόδου τους στην επιφάνεια να μηδενίζεται πρακτικά και να αποφεύγεται ο

διαχωρισμός της κρέμας. Σαν ομογενοποιημένο χαρακτηρίζεται το γάλα που δεν παρουσιάζει ορατό διαχωρισμό κρέμας μετά από παραμονή σε ηρεμία επί 48 ώρες στους 7°C. Επιπλέον, στο ομογενοποιημένο γάλα θα πρέπει το ανώτερο στρώμα του να μην παρουσιάζει διαφορά λιποπεριεκτικότητας μεγαλύτερη του 10% από την υπόλοιπη μάζα του γάλακτος.

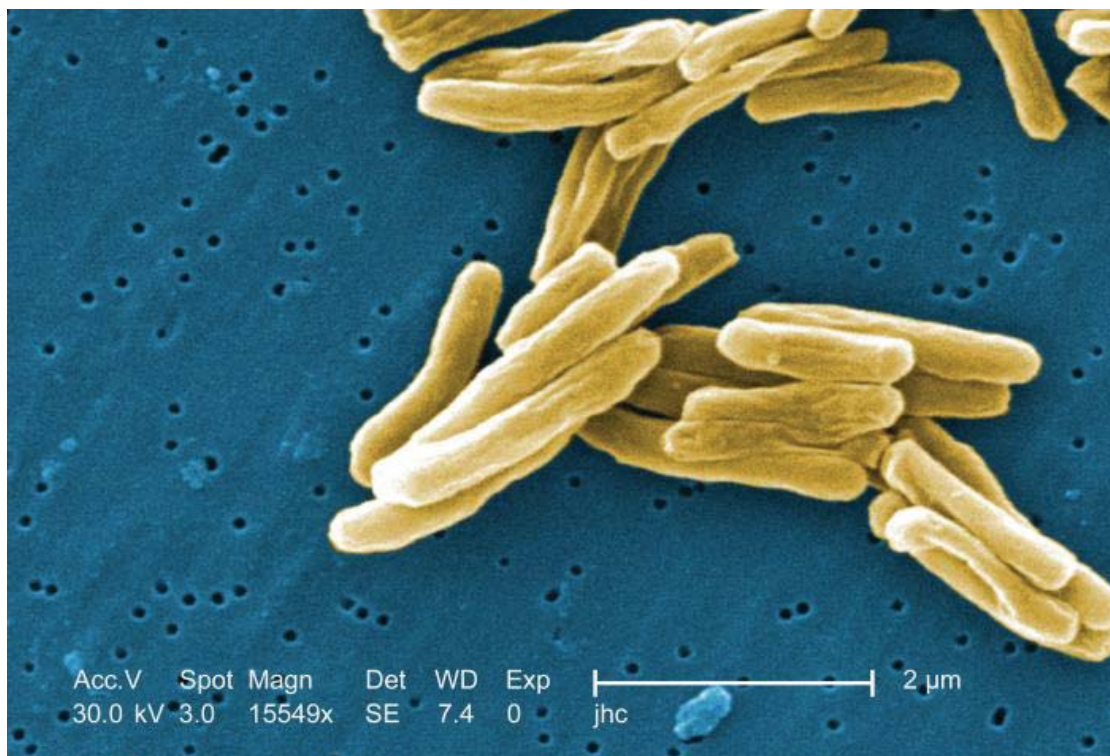
Η ομογενοποίηση επιτυγχάνεται με διοχέτευση του γάλακτος υπό πίεση 150-250 atm και θερμοκρασία 60-70°C μέσα από πολύ λεπτές σχισμές, κατά προτίμηση μορφής τεθλασμένης γραμμής, οπότε και τα λιποσφαίρια διαχωρίζονται σε λεπτότατα τμήματα.

Τα μικύλλια της καζεΐνης καταστρέφονται μερικώς κατά την ομογενοποίηση και οι υποομάδες που προκύπτουν προσφύονται στα λιποσφαίρια. Τα δύο αυτά φαινόμενα σταθεροποιούν το γαλάκτωμα, επιβραδύνοντας το διαχωρισμό της κρέμας και τη συγκόλληση των λιποσφαιρίων. Η ομογενοποίηση βελτιώνει την υφή του γάλακτος, αυξάνει τη λευκότητα του και το κάνει πιο εύπεπτο, καθώς οι λιπάσες των γαστρικών υγρών εισδύουν πιο εύκολα σε λεπτότερο γαλάκτωμα. Για τον ίδιο λόγο ωστόσο, το ομογενοποιημένο γάλα είναι πολύ ευαίσθητο στις λιπάσες με αποτέλεσμα την εμφάνιση ταγγισμού. Προς αποφυγή του ταγγισμού η ομογενοποίηση πρέπει να γίνεται σε παστεριωμένο γάλα ή σε γάλα το οποίο θα παστεριώνεται αμέσως μετά την ομογενοποίηση. Τέλος, η ομογενοποίηση μπορεί να γίνει και σε ημιαποβουτυρωμένο γάλα (Koehler et.al., 2011).

1.2.4 : Παστερίωση του γάλακτος

Το νωπό γάλα μετά από τη διήθηση ή τη φυγοκεντρική διαύγαση πρέπει σε σύντομο χρονικό διάστημα να παστεριωθεί. Η κατεργασία αυτή έχει σαν στόχο να καταστρέψει το σύνολο των παθογόνων μικροοργανισμών, με την κατά το δυνατόν μικρότερη αλλοίωση της σύστασης, της φυσικοχημικής δομής και των βιοχημικών συστατικών του γάλακτος.

Από έρευνες που έχουν γίνει έχει διαπιστωθεί ότι ο πιο θερμοάντοχος παθογόνος μικροοργανισμός είναι ο βάκιλος της φυματίωσης (tubercle bacillus – σχήμα 1.5). Έτσι κατάλληλη θερμοκρασία παστερίωσης θεωρείται αυτή που είναι ικανή να καταστρέψει τον παθογόνο αυτό βάκιλο. Κατά την παστερίωση εκτός από τους παθογόνους μικροοργανισμούς καταστρέφονται σε σημαντικό βαθμό και άλλοι μικροοργανισμοί του γάλακτος, καθώς και ορισμένα ένζυμα όπως οι λιπάσες. Η παστερίωση λοιπόν όχι μόνο εξυγιάνει το γάλα, αλλά παρατείνει και τη διάρκεια ζωής του. Το παστεριωμένο γάλα θα πρέπει να ψυχθεί γρήγορα στους 5°C και να συντηρηθεί υπό ψύξη, για να προληφθεί ο πολλαπλασιασμός των θερμοάντοχων βακτηρίων που έχουν επιζήσει (Gandy et.al,2008



Σχήμα 1.5: Απεικόνιση σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του *Mycobacterium Tuberculosis*, υπεύθυνου βακτηρίου για τη φυματίωση.

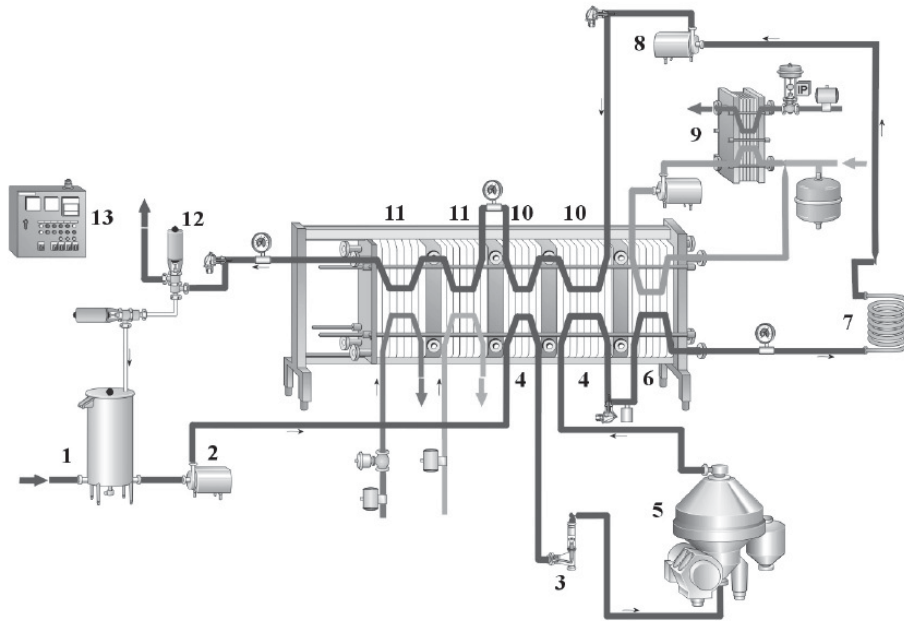
Για την παστερίωση του γάλακτος υπάρχουν δύο, κυρίως, μέθοδοι που αφορούν σε βιομηχανική κλίμακα:

- Χαμηλή παστερίωση:

Είναι η μέθοδος κατά την οποία το γάλα θερμαίνεται στους 63°C, διατηρείται στη θερμοκρασία αυτή επί 30 λεπτά και μετά ψύχεται. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία επεξεργασίας μειώνεται παράλληλα και ο απαιτούμενος χρόνος. Ωστόσο δεν συνιστάται θερμοκρασία επεξεργασίας άνω των 65°C καθώς παρατηρείται αλλοίωση στην γεύση του γάλακτος.

- Υψηλή παστερίωση:

Κατά την υψηλή παστερίωση το γάλα θερμαίνεται γρήγορα στους 85°C και παραμένει στη θερμοκρασία αυτή για τουλάχιστον 10 δευτερόλεπτα. Η μέθοδος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική όσον αφορά τη θανάτωση των μικροοργανισμών, αλλά προκαλεί σημαντικές μεταβολές στα συστατικά και τις ιδιότητες του γάλακτος. Έτσι, έχει επικρατήσει μια τροποποίηση της, η μέθοδος H.T.S.T. (*High Temperature Short Time*) που χαρακτηρίζεται σαν στιγμιαία παστερίωση. Κατά τη μέθοδο αυτή το γάλα σε λεπτότατη στοιβάδα θερμαίνεται ταχύτατα στους 72-75°C και παραμένει στη θερμοκρασία αυτή επί τουλάχιστον 15 δευτερόλεπτα (Ranieri et.al.,2009).



Σχήμα 1.6: Μια πλήρης εγκατάσταση παστερίωσης γάλακτος, περιλαμβάνει :
(1) δεξαμενή γάλακτος, (2) αντλία τροφοδοσίας, (3) ρυθμιστής ροής, (4) συστήματα προθέρμανσης, (5) φυγοκεντρικός διαχωριστήρας, (6) αυτοανακυκλούμενα συστήματα θέρμανσης, (7) σωλήνας εκμετάλλευσης, (8) συμπληρωματική αντλία, (9) σύστημα θέρμανσης με ζεστό νερό, (10) αυτοανακυκλούμενα συστήματα ψύξης, (11) τμήματα ψύξης, (12) βαλβίδα αναστροφής ροής και (13) πίνακας ελέγχου.

(Reproduced by courtesy of Tetra Pak A/B, Lund, Sweden,2006.)



Σχήμα 1.7: Συσκευή παστερίωσης γάλακτος

1.2.5 : Αποστείρωση του γάλακτος

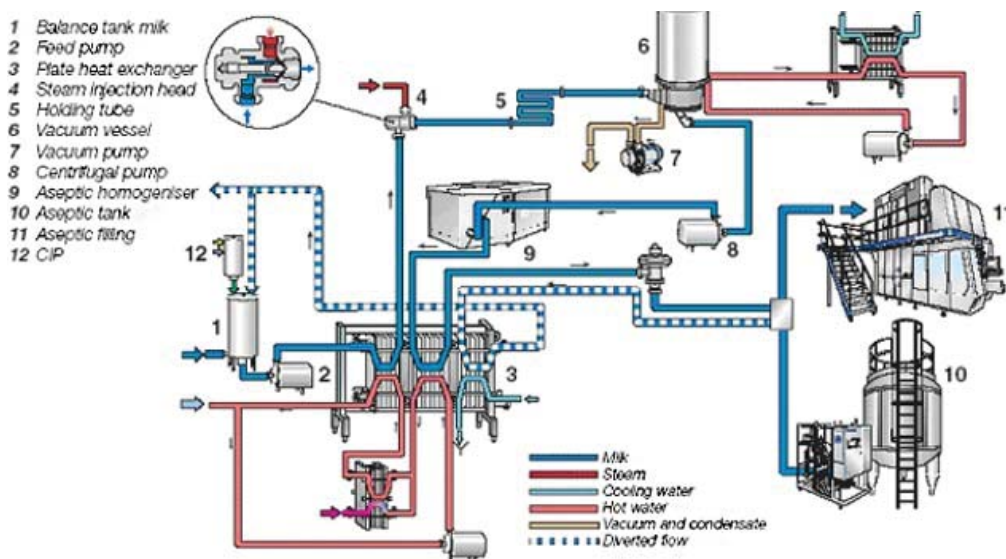
Η διατήρηση του γάλακτος για μεγάλα χρονικά διαστήματα είναι δυνατή μόνο αν καταστραφούν ολοκληρωτικά οι περιεχόμενοι μικροοργανισμοί και τα σπόρια, δηλαδή μετά το στάδιο της αποστείρωσης.

Η αποστείρωση μπορεί να γίνει με θέρμανση σε διάφορες θερμοκρασίες άνω των 100°C, με τη διάρκειά της να ελαχιστοποιείται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Με την εφαρμογή όμως υψηλών θερμοκρασιών η καταστροφή των μικροοργανισμών και των σπορίων προχωρά πιο γρήγορα από την παράλληλα επερχόμενη αλλοίωση των συστατικών του γάλακτος. Για το λόγο αυτό επιδιώκεται η αποστείρωση του γάλακτος με κατεργασία σε υψηλή θερμοκρασία και σύντομο χρονικό διάστημα.

Κατά την κλασική μέθοδο αποστείρωσης, το γάλα αφού ομογενοποιηθεί συσκευάζεται σε φιάλες, οι οποίες σφραγίζονται ερμητικά και κατόπιν

τοποθετούνται στο αυτόκλειστο για αποστείρωση που γίνεται συνήθως σε θερμοκρασία 115-120°C και για χρονικό διάστημα 15-20 λεπτών.

Πολύ μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αποστείρωση του γάλακτος, ασυσκευάστου με συνεχή ροή, που γίνεται σε θερμοκρασία 140-150°C και για πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Είναι η μέθοδος U.H.T.(*Ultra High Temperature*), η οποία μερικές φορές αναφέρεται και σαν υπερυψηλή παστερίωση. Το γεγονός όμως ότι με τη μέθοδο αυτή λαμβάνεται γάλα με μεγάλη διάρκεια ζωής και μάλιστα χωρίς ψύξη, σε αντίθεση με την ολιγοήμερη και υπό ψύξη συντήρηση του παστεριωμένου γάλακτος, δικαιολογεί την ταξινόμησή της στις μεθόδους αποστείρωσης. Και στη μέθοδο U.H.T. όπως και στη συμβατική μέθοδο, το προς αποστείρωση γάλα πρέπει προηγουμένως να έχει ομογενοποιηθεί (Hinrichs, 2011).



Σχήμα 1.8: Διάταξη UHT - αποστείρωσης γάλακτος με πλακοειδείς εναλλάκτες.

Για την εφαρμογή της μεθόδου U.H.T. χρησιμοποιούνται δύο τύποι εγκαταστάσεων, που αν και έχουν την ίδια αποστειρωτική ικανότητα, δεν δίνουν το ίδιο τελικό προϊόν. Διακρίνουμε την κατεργασία U.H.T. με εναλλάκτες θερμότητας και την κατεργασία U.H.T. με άμεση θέρμανση από συμπύκνωση ατμού (σχήμα 1.8).

1.2.6 : Συμπύκνωση του γάλακτος

Η συμπύκνωση του γάλακτος όπως και η ξήρανση του είναι τεχνικές, οι οποίες επιτρέπουν τη διατήρησή του, με ελαττωμένο όγκο, για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Διακρίνονται δύο τύποι συμπυκνωμένου γάλακτος:

- Γάλα συμπυκνωμένο μη σακχαρούχο, το οποίο είναι αποστειρωμένο και προσφέρεται στην κατανάλωση με το όνομα «γάλα εβαπορέ».
- Γάλα συμπυκνωμένο σακχαρούχο, το οποίο δεν είναι αποστειρωμένο και προσφέρεται στην κατανάλωση με το όνομα «συμπυκνωμένο γάλα».

Η συμπύκνωση του γάλακτος γίνεται, πάντοτε, με θέρμανση υπό ελαττωμένη πίεση, ώστε να κατέρχεται η θερμοκρασία βρασμού (ταπείνωση σημείου βρασμού). Το γάλα αρχικά τυποποιείται, για τη ρύθμιση της σύστασής του σε ό,τι αφορά το στερεό υπόλειμμα και το λίπος, ώστε το τελικό συμπυκνωμένο προϊόν να έχει σταθερή σύσταση. Μετά την τυποποίηση το γάλα θερμαίνεται στους 105-120°C για μερικά δευτερόλεπτα για την καταστροφή των περισσότερων μικροοργανισμών και λιπασών, όπως αναλύθηκε παραπάνω. Από το σημείο αυτό, η πορεία επεξεργασίας διαφοροποιείται ανάλογα με τον τύπο συμπυκνωμένου γάλακτος που πρόκειται να παραχθεί.

- Γάλα συμπυκνωμένο μη σακχαρούχο

Το τυποποιημένο και θερμικά κατεργασμένο γάλα, υποβάλλεται σε αφυδάτωση υπό κενό, από την οποία λαμβάνεται προϊόν συμπυκνωμένο από το 1/2 μέχρι και το 1/3 του αρχικού του όγκου. Μετά τη συμπύκνωση το γάλα ομογενοποιείται, ώστε να μη γίνει διαχωρισμός του λίπους κατά τη διάρκεια

αποθηκεύσεως του. Ακολούθως ψύχεται σε θερμοκρασία 7-8°C και μεταφέρεται σε δεξαμενές.

- Γάλα συμπυκνωμένο σακχαρούχο

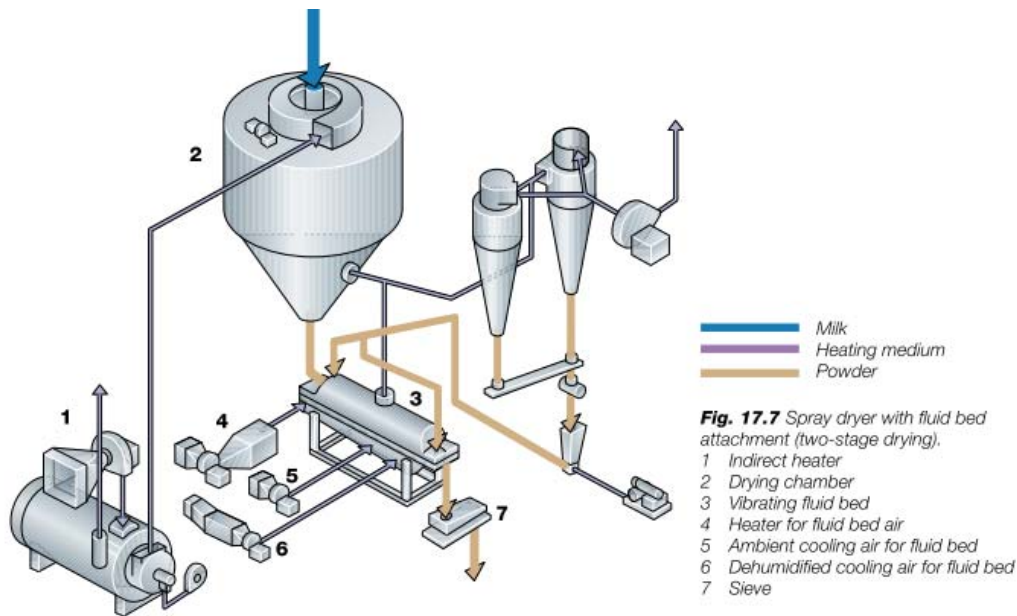
Στο τυποποιημένο και θερμικά κατεργασμένο γάλα προστίθεται αποστειρωμένο διάλυμα 70% καθαρής σακχαρόζης, σε αναλογία 17 κιλά σακχαρόζης σε 100 κιλά γάλακτος. Μετά τη διάλυση της ζάχαρης το γάλα συμπυκνώνεται υπό κενό και θερμοκρασία όχι μεγαλύτερη από 55°C, στο 1:2,5 του αρχικού του όγκου. Ακολουθεί γρήγορη ψύξη υπό ανάδευση στους 30°C για τη λεπτοκρυσταλλική κρυστάλλωση της λακτόζης, που διαφορετικά με βραδεία ψύξη θα σχημάτιζε αδρούς κρυστάλλους και θα έδινε στο προϊόν αμμώδη υφή. Ύστερα από τελική ψύξη στους 15°C, το συμπυκνωμένο σακχαρούχο γάλα συσκευάζεται και σφραγίζεται.

Το συμπυκνωμένο σακχαρούχο γάλα δεν αποστειρώνεται και η ικανότητα συντηρήσεως που παρουσιάζει οφείλεται στην προσθήκη της ζάχαρης, η οποία αυξάνει την ωσμωτική του πίεση και παρεμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών.

1.2.7: Ξήρανση του γάλακτος

Η παρασκευή ξηρού γάλακτος ή σκόνης γάλακτος παρουσιάζει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον, γιατί με τον τρόπο αυτό πολύ μεγάλες ποσότητες γάλακτος μπορούν εύκολα να συντηρηθούν, να αποθηκευτούν και να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις. Τα διάφορα είδη σκόνης γάλακτος που προσφέρονται στο εμπόριο παρουσιάζουν μεταξύ τους πολύ μεγάλες διαφορές ποιότητας. Τα γνωρίσματα που κυρίως χαρακτηρίζουν μια σκόνη γάλακτος καλής ποιότητας, είναι η καλή διαλυτότητα, η ευχάριστη γεύση, η διατηρημένη θρεπτική αξία καθώς και η εξασφαλισμένη υγιεινή κατάσταση. Οι ιδιότητες της σκόνης του γάλακτος επηρεάζονται καθοριστικά από την εφαρμοζόμενη μέθοδο ξηράνσεως.

Η ξήρανση του γάλακτος πραγματοποιείται σε δύο φάσεις. Αρχικά το γάλα παστεριώνεται και συμπυκνώνεται στο 1/4 του αρχικού όγκου και κατόπιν γίνεται ξήρανση, από την οποία παραλαμβάνεται το τελικό προϊόν, με περιεκτικότητα σε νερό 3-4%. Οι μέθοδοι ξηράνσεως του γάλακτος είναι η ξήρανση με θερμαινόμενους κυλίνδρους και η ξήρανση με ψεκάσμο (Kentisha, 2005).



Σχήμα 1.9: Διάταξη ξήρανσης με ψεκάσμο για τη δημιουργία σκόνης γάλακτος.

Η ποιότητα της σκόνης γάλακτος εξαρτάται όχι μόνο από την ποιότητα του νωπού γάλακτος που υποβάλλεται σε ξήρανση, αλλά ακόμα από τη θερμοκρασία ξηράνσεως και από την τεχνική που εφαρμόστηκε για να ληφθεί προϊόν εύκολα διαλυτό. Η βιομηχανία παράγει τρεις τύπους σκόνης γάλακτος: Σκόνη πλήρους γάλακτος, σκόνη ημιαποβουτυρωμένου γάλακτος και σκόνη αποβουτυρωμένου γάλακτος.

Το ξηρό γάλα συσκευάζεται σε μεταλλικά δοχεία ή σε παραφινωμένους σάκους με φροντίδα προστασίας του προϊόντος από την υγρασία, τον ατμοσφαιρικό αέρα (αποφυγή ταγγισμού του λίπους) και το φως (σχήμα 1.9).

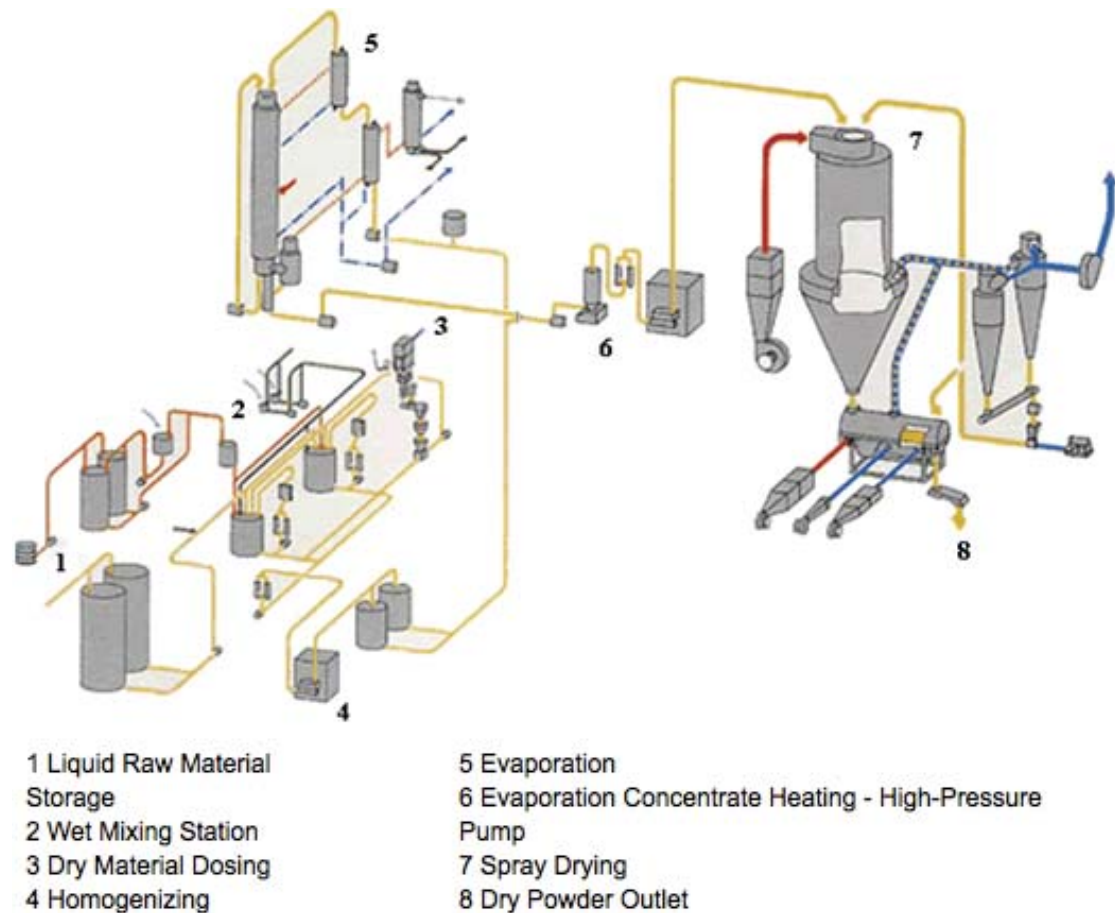
1.2.8: Ξηρή ανάμιξη (Dry blending)

Κατά την ξηρή ανάμιξη, η αφυδατωμένη σκόνη γάλακτος ανακατεύεται με τα επίσης αφυδατωμένα συστατικά εμπλουτισμού (πρωτεΐνες, σίδηρος, πολυακόρεστα λιπαρά οξέα DHA-ARA) μέχρις ότου επιτευχθεί τέλεια ανάμιξη στα μικρο- και μακρο- θρεπτικά συστατικά. Η ξηρή ανάμιξη υπερτερεί παραγωγικά από την υγρή ανάμιξη (αναλύεται παρακάτω) καθώς είναι πιο αποδοτική ενεργειακά και οικονομικότερη. Επίσης, καθώς αυτή η διαδικασία δεν απαιτεί νερό, η γραμμή παραγωγής μπορεί να έχει μεταβαλλόμενο χρόνο, επειδή ο ρυθμός αλλοίωσης είναι εξαιρετικά μικρός. Σε τέτοιο ξηρό περιβάλλον τα βακτήρια δεν μπορούν να αναπτυχθούν και με αυτόν τον τρόπο παθογόνα βακτήρια δεν μπορούν να αναπαραχθούν στο εργοστάσιο (αποφυγή μόλυνσης προϊόντος).

Η ποιότητα του προϊόντος –μικροβιολογικά- καθορίζεται απόλυτα από την πρώτη ύλη και το μικροβιακό φορτίο αυτής. Στην διεργασία της ξηρής ανάμιξης δεν υπάρχει κάποια θερμική κατεργασία να καταστρέψει τα βακτήρια στο τελικό προϊόν. Αυτός είναι και ο λόγος που απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στις πρώτες ύλες, διότι εάν ένα συστατικό που θα χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή της σκόνης γάλακτος είναι μολυσμένο, έστω και με το ελάχιστο μικροβιακό φορτίο, τότε είναι πολύ πιθανό τα βακτήρια να εμφανιστούν στο τελικό προϊόν. Οι πρώτες ύλες αποθηκεύονται μόλις ληφθούν από τον προμηθευτή μέχρι να ολοκληρωθούν όλοι οι ποιοτικοί έλεγχοι, ώστε να βεβαιωθεί η ασφάλειά τους και ότι πληρούν τα επιθυμητά και επιτρεπτά χαρακτηριστικά από τις διεθνείς και ευρωπαϊκές νόρμες. Για τους παραπάνω λόγους είναι σημαντικό οι εταιρίες παραγωγής να κρατήσουν καλή συνεργασία και στενές σχέσεις εμπιστοσύνης με τους προμηθευτές πρώτων υλών.

Τα ξηρά συστατικά ανακατεύονται σε μεγάλες παρτίδες (500 – 2500 kg) σε ειδικά διαμορφωμένους αναδευτήρες (ribbon blender) μέχρι να επιτευχθεί η πλήρης ανάμιξή τους. Κατόπιν το μίγμα περνά από ένα κόσκινο, ώστε να υπάρχει ομοιομορφία ως προς την κοκκομετρία του τελικού προϊόντος. Το κοσκινισμένο

προϊόν περνά από έναν ισχυρό μαγνήτη, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ρινίσματα σιδήρου, τα οποία προήλθαν από την ανάμιξη μέσα στα ανοξείδωτα σκεύη. Τέλος, το προϊόν μεταφέρεται σε σάκους, ανοξείδωτα δοχεία ή σιλό αεροστεγώς κλεισμένα. Κάποιες φορές το προϊόν μεταφέρεται απευθείας στους τελικούς περιέκτες, όπου κλείνεται αεροστεγώς, παρουσία αδρανούς αερίου και συσκευάζεται σε κούτες και παλέτες, έτοιμο για τη διανομή του (σχήμα 1.10).



Σχήμα 1.10: Διάταξη υγρής ανάμιξης για τη δημιουργία σκόνης γάλακτος.

1.2.9: Υγρή ανάμειξη (Wet blending)

Κατά την υγρή ανάμειξη, τα συστατικά (γάλα και πρόσθετα εμπλουτισμού) αναμιγνύονται, ομογενοποιούνται και παστεριώνονται μαζί και στο τέλος μέσω της ξήρανσης με ψεκασμό, παράγεται το τελικό προϊόν. Σε σύγκριση με την προηγούμενη μέθοδο, η παστερίωση εξουδετερώνει ή αδρανοποιεί μικροοργανισμούς τόσο στο γάλα, όσο και στα επιπρόσθετα συστατικά. Με αυτό τον τρόπο δεν χρειάζεται σχολαστικός έλεγχος για τις πρώτες ύλες, σε ό,τι αφορά μικροοργανισμούς, ενώ επιτυγχάνεται ο μέγιστος βαθμός ανάμειξης των συστατικών μέσα στη σκόνη γάλακτος.

Για την παραγωγική διαδικασία της υγρής ανάμειξης επιβάλλεται να πληρούνται αυστηρά πρωτόκολλα, τα οποία αφορούν τον υγρό καθαρισμό των συσκευών αποθήκευσης, ανάμειξης και ξήρανσης. Τόσο ο υγρός καθαρισμός με νερό ή διαλύματα απολυμαντικών, όσο και η περιβάλλουσα υγρασία στους χώρους παραγωγής πριν το στάδιο της ξήρανσης, δημιουργούν ένα φιλικό περιβάλλον – υγρασίας- προς τα βακτήρια να αναπτυχθούν και να δημιουργήσουν εστίες μικροβίων μέσα στους χώρους παραγωγής. Για την διασφάλιση των παραπάνω, τα εργοστάσια, τα οποία δραστηριοποιούνται στον τομέα αυτόν, υποχρεώνονται να σημαίνουν και να διαχωρίζουν σαφώς τους «υγρούς» από τους «ξηρούς» χώρους, καθώς και να περιορίζουν συγκεκριμένους εργάτες στους αντίστοιχους χώρους, ώστε ένας δυνητικά μολυσμένος εργάτης, ο οποίος χειρίζεται την ρευστοποιημένη κλίνη («υγρός» χώρος), να μην μπορεί να εισέλθει στην γραμμή συσκευασίας ή ξήρανσης («ξηρός» χώρος).

Η συγκεκριμένη παραγωγική διαδικασία ξεκινά με την παραλαβή των πρώτων υλών και την προσωρινή αποθήκευσή τους, μέχρι το πέρας των ελέγχων συμμόρφωσης των προϊόντων με τις τεχνικές προδιαγραφές που απαιτούνται. Μετά την ολοκλήρωση των ελέγχων, οι πρώτες ύλες ελευθερώνονται και κατευθύνονται προς την γραμμή παραγωγής. Το πρώτο βήμα είναι η ανάμειξή τους με νερό σε μεγάλα δοχεία (500-2500kg) και στη συνέχεια η παστερίωσή τους. Κατόπιν το ήδη

παστεριωμένο μίγμα ομογενοποιείται. Αξίζει να σημειωθεί πως τα δύο προηγούμενα στάδια μπορούν να αλλάξουν σειρά. Αρκετοί παραγωγοί πρώτα ομογενοποιούν και μετά παστεριώνουν το μίγμα. Όταν οι παραπάνω θερμικές κατεργασίες τελειώσουν, προστίθενται στο μίγμα όλα τα θερμικά ευπαθή συστατικά, όπως βιταμίνες, αμινοξέα και λιπαρά, τα οποία χρειάζονται σχολαστικό μικροβιολογικό έλεγχο, καθώς δεν επίκειται στο προϊόν περαιτέρω θερμική κατεργασία. Τέλος το μίγμα είτε συμπυκνώνεται και μετά εξατμίζεται, είτε ξηραίνεται με ψεκασμό, απευθείας.

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση της εξάτμισης το προϊόν θερμαίνεται στους 62° - 76° C, ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις το συμπύκνωμα ψύχεται σε λιγότερο από 7° C και αποθηκεύεται σε μεγάλα δοχεία των περίπου 4.5 – 14 τόνων. Επίσης, πριν την ξήρανση με ψεκασμό το μίγμα προθερμαίνεται στους 73° – 90° C και περνά μέσω μιας αντλίας υψηλής πίεσης στα ακροφύσια ψεκασμού. Μετά ακολουθεί η διαδικασία, όπως περιγράφεται στην παράγραφο “1.2.8.”.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ II

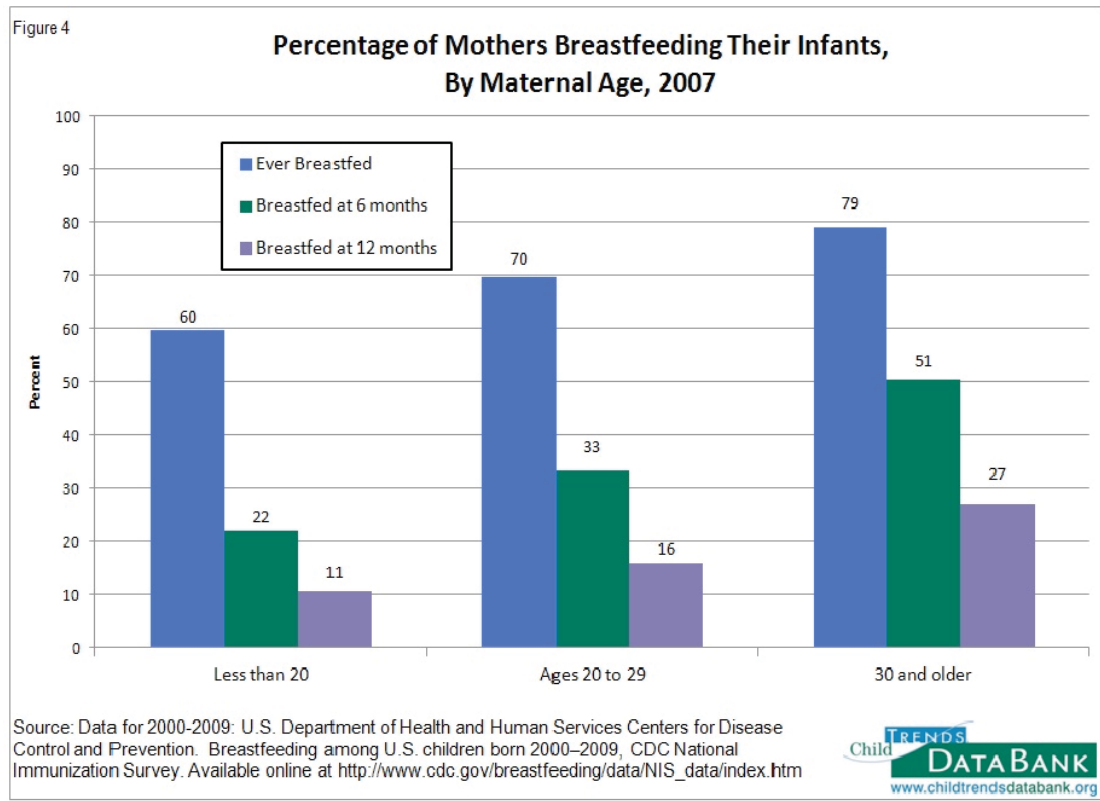
Σύσταση γάλακτος και βρεφικές σκόνες

2.1 Σύσταση του γάλακτος

Το γάλα κάθε θηλαστικού περιέχει, σε περίσσεια, το συστατικό που έχει ως στόχο το όργανο-μέσο επιβίωσής του. Έτσι το γάλα της φώκιας είναι πλούσιο σε λίπος για να προστατεύσει από το ψύχος το νεογέννητο, ενώ το γάλα της αγελάδας είναι πλούσιο σε ασβέστιο για την γρήγορη οστική ωρίμανση ενός ογκώδους οργανισμού. Το όργανο επιβίωσης του ανθρώπου είναι ο εγκέφαλος του. Το μητρικό γάλα περιέχει όλα τα απαραίτητα αμινοξέα, τα λιπαρά οξέα και όλες τις ουσίες που χρειάζονται για την ταχεία ανάπτυξη του εγκεφάλου του νεογέννητου, η οποία επιτελείται τα δύο πρώτα χρόνια της ζωής του.

Ο αποκλειστικός μητρικός θηλασμός είναι η ιδανική και πλήρης διατροφή για τους 6 πρώτους μήνες της ζωής. Ο μητρικός θηλασμός πρέπει να συνεχίζεται και μετά την προσθήκη των στερεών τροφών, τουλάχιστον μέχρι τον πρώτο χρόνο της ζωής και μπορεί να συνεχισθεί για όσο διάστημα το επιθυμούν η μητέρα και το παιδί. (Αμερικάνικη Παιδιατρική Ακαδημία, 1997). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) συνιστά μητρικό θηλασμό 2 χρόνια (σχήμα 2.1).

Οι βρεφικές σκόνες γάλακτος δρουν σε αρκετές περιπτώσεις ως υποκατάστατα του μητρικού γάλακτος ή ως συμπληρώματα αυτού. Το μεγαλύτερο ποσοστό στις σκόνες αποτελείται από αγελαδινό γάλα, το οποίο για τους λόγους που προαναφέρθηκαν, εμπλουτίζεται (όπως θα αναλυθεί παρακάτω) με συστατικά ώστε να παρομοιάζει το μητρικό γάλα. Στις περιπτώσεις των γαλάτων «ειδικής» διατροφής για τα βρέφη, χρησιμοποιούνται και άλλοι τύποι γαλάτων (αιγοπρόβειο).



Σχήμα 2.1: Ποσοστά μητρικού θηλασμού, ανά ηλικιακή ομάδα της μητέρας (Child Trends Data Bank, 2010)

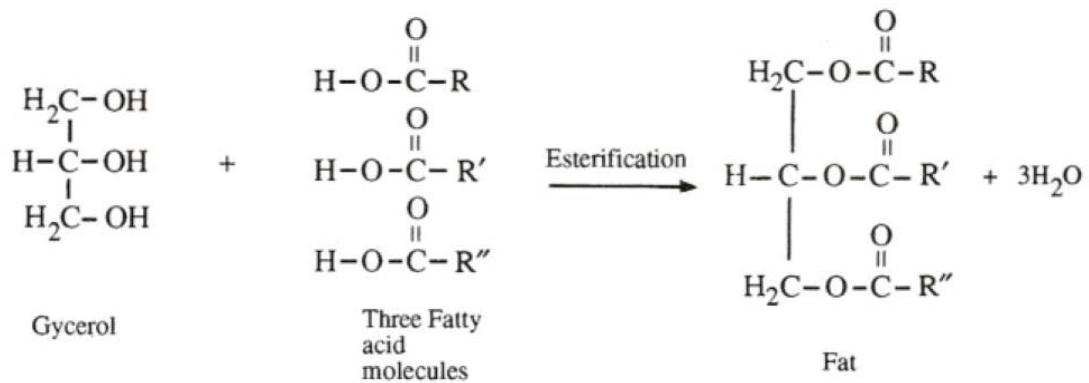
2.1.1 Νερό-λίπος

Η περιεκτικότητα του γάλακτος αγελάδας σε νερό κυμαίνεται από 85% έως 88%, ενώ σε λίπος κυμαίνεται από 2,5 έως 6%.

Η λιπαρή ουσία του γάλακτος βρίσκεται σε λεπτότατη διασπορά υπό μορφή μικρών λιποσφαιρίων. Τα λιποσφαίρια ανάλογα με το είδος του γάλακτος έχουν διάμετρο, η οποία συνήθως κυμαίνεται από 1-10 μικρά (μm). Κατά την παραμονή του γάλακτος σε ηρεμία τα λιποσφαίρια ανεβαίνουν στην επιφάνειά του σχηματίζοντας την κρέμα. Η θέρμανση στους 80° C και η ελάττωση του pH επιταχύνουν αυτή τη διαδικασία, ενώ αντίθετα οι λεκιθίνες που βρίσκονται στη

μεμβράνη που περιβάλλει τα λιποσφαίρια, συντελούν με τη γαλακτωματοποιητική τους δράση στη διατήρηση της διασποράς των λιποσφαιρίων μέσα στην υδατική φάση. Τα τριγλυκερίδια, οι ζωοστερίνες, τα λιποχρωστικά και τα φωσφατίδια αποτελούν την λιπαρή ουσία του γάλακτος, ενώ τα τριγλυκερίδια αποτελούν το 97-99% του συνόλου των λιπιδίων (Θωμόπουλος, 1981).

Η βασική δομή αυτών προκύπτει από την εστεροποίηση των λιπαρών οξέων πάνω σ' ένα μόριο γλυκερίνης (σχήμα 2.2). Το R, R' και R'' αντιπροσωπεύουν τα λιπαρά οξέα που μπορεί να είναι ίδια ή διαφορετικά. Τα λιπαρά οξέα είναι οργανικά οξέα που αποτελούνται από αλυσίδες υδρογονανθράκων με μία καρβοξυλική ομάδα (-COOH) στο τέλος της αλυσίδας. Αυτά μπορεί να είναι κορεσμένα ή ακόρεστα (F.Harding,1999).



Σχήμα 2.2 : Εστεροποίηση λιπαρών οξέων

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζεται η σύσταση του λίπους του γάλακτος της αγελάδας.

Πίνακας 2.1 : Σύσταση του λίπους του γάλακτος αγελάδας

Είδος Λιπιδίων	% ολικού λίπους
Τριγλυκερίδια	95-96
Διγλυκερίδια	1,26-1,59
Μονογλυκερίδια	0,016-0,038
Κετοξυγλυκερίδια	0,85-1,28
Υδροξυγλυκερίδια	0,60-0,78
Ελεύθερα Λιπαρά Οξέα	0,1-0,44
Φωσφολιπίδια	0,8-1,00
Σφιγγολιπίδια	0,06
Στερόλες (χοληστερόλη)	0,22-0,41
Λιποδιαλυτές Βιταμίνες (A, D, E, K) και καροτίνη	0,0031-0,004

(Kurtz, 1974)

Τα τριγλυκερίδια περιέχουν κορεσμένα λιπαρά οξέα σε αναλογία 60-70%, μονοακόρεστα λιπαρά οξέα σε αναλογία 25-30% και πολυακόρεστα λιπαρά οξέα σε αναλογία 2-5%. Χαρακτηριστικό του λίπους του γάλακτος είναι η μεγάλη, σε σύγκριση με άλλα λίπη, περιεκτικότητα των γλυκεριδίων του σε λιπαρά οξέα μικρού μοριακού βάρους και κυρίως βουτυρικό οξύ. (Θωμόπουλος 1981)

Τα λιπαρά οξέα μέχρι 12 άτομα C είναι πτητικά ενώ το βουτυρικό και καπρονικό είναι ρευστά στη θερμοκρασία δωματίου και επηρεάζουν το σημείο τήξεως του βουτύρου. Το καπρυλικό και το καπρινικό βρίσκονται σε μεγάλη αναλογία στο λίπος του γάλακτος της κασίικας (2,7 και 7,09% αντίστοιχα) και του προσδίδουν ιδιαίτερη γεύση και άρωμα.

Πίνακας 2.2 : Κυριότερα Λιπαρά οξέα του λίπους του γάλακτος αγελάδας

Λιπαρό Οξύ	Άτομα άνθρακα	% συνόλου Λιπαρών οξέων	Διπλοί δεσμοί	Φυσική κατάσταση
Κορεσμένα:				
Βουτυρικό	4	2,79	-	Πτητικά, ρευστά
Καπρονικό	6	2,34	-	Διαλυτά στο νερό
Καπρυλικό	8	1,06	-	Πτητικά,στερεά
Καπρινικό	10	3,04	-	αδιάλυτα στο
Λαυρικό	12	2,87	-	νερό
Μυριστικό	14	8,94	-	Μη πτητικά,
Παλμιτικό	16	23,8	-	στερεά
Στεατικό	18	13,2	-	
Ακόρεστα:				
Ελαϊκό	18	29,6	1	Ρευστά σε
Λινελαϊκό	18	2,6	2	θερμοκρασία
Λινολεϊκό	18	1,3	3	περιβάλλοντος

(Campbell and Marshall, 1975)

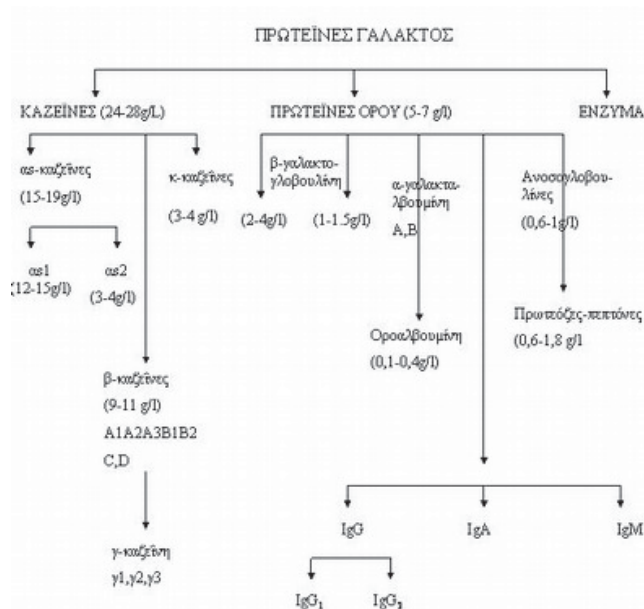
Από το κλάσμα των κετογλυκεριδίων και των υδροξυγλυκεριδίων έχουν απομονωθεί μεθυλοκετόνες και δ- και γ-λακτόνες αντίστοιχα, οι οποίες είναι σε μικρή αναλογία. Αυξημένη αναλογία των ουσιών αυτών στο λίπος έχει ως αποτέλεσμα την αλλοίωση της οσμής και της γεύσης του γάλακτος ή των προϊόντων του (Eriksen, 1976).

Το κλάσμα των στερολών (0,3-0,4% του λίπους) αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από τη χοληστερόλη, εστεροποιημένη ή μη. Εξάλλου έχει διαπιστωθεί, σε ελάχιστη ποσότητα, η παρουσία δύο άλλων στερολών, της λανοστερόλης και της διϋδρολανοστερόλης (0,005% του λίπους) και σε ίχνη της β-σιτοστερόλης. Το 70% της χοληστερόλης βρίσκεται στον πυρήνα του λιποσφαιρίου, το 10% στη μεμβράνη και το υπόλοιπο στην υδάτινη φάση (Jenness, 1974).

2.1.2 Αζωτούχες ενώσεις

Το γάλα περιέχει διάφορες πρωτεϊνικές ουσίες, που αποτελούν το 95% του συνόλου των αζωτούχων συστατικών του. Η περιεκτικότητα του γάλακτος αγελάδας σε πρωτεΐνες κυμαίνεται από 3,3 g/100 ml έως 3,9 g/100 ml, με μέσο όρο 3,5 g/100 ml. Το πρωτεϊνικό κλάσμα αποτελείται κατά 2,9% περίπου από καζεΐνες και κατά 0,6% από τις πρωτεΐνες του ορού του γάλακτος (Eigel et al, 1984).

Τα κύρια πρωτεϊνικά συστατικά του γάλακτος είναι η καζεΐνη (τυρίνη), η γαλακτοαλμπουμίνη και η γαλακτογλοβουλίνη (γαλακτοσφαιρίνη) (σχήμα 2.3).



Σχήμα 2.3 : Πρωτεΐνες γάλακτος . Μέσα στις παρανθέσεις δίνεται η περιεκτικότητα σε g/l.

- Η καζεΐνη:

Ανήκει στις φωσφοροπρωτεΐνες, και είναι η ποσοτικά σπουδαιότερη πρωτεΐνη του γάλακτος, η οποία αποτελεί το 80% περίπου του συνόλου των πρωτεϊνών του. Η περιεκτικότητα του γάλακτος σε καζεΐνη κυμαίνεται από 2,2-3,2% (Θωμόπουλος, 1981).

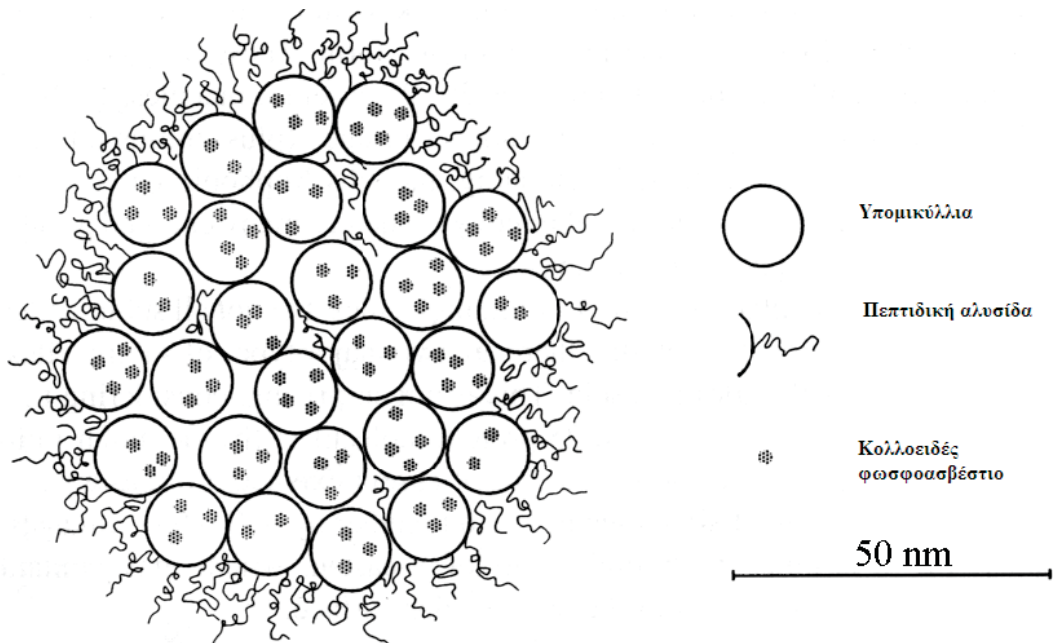
Η καζεΐνη της οποίας το ισοηλεκτρικό σημείο είναι σε τιμή pH 4,7 δεν είναι μια σαφής χημική ένωση αλλά ένα μείγμα διάφορων τύπων μορίων που μπορούν να διαχωριστούν με ηλεκτροφόριση ή με υπερφυγοκέντρωση. Η συνολική καζεΐνη έχει τη σύσταση που παρουσιάζει ο Πίνακας 2.3. Έτσι λοιπόν οι καζεΐνες που απαντώνται στο γάλα βρίσκονται με τη μορφή σύμπλοκων μορίων των α_{s1} , α_{s2} , β - και κ -καζεϊνών, τα οποία καλούνται μικύλλια, και βρίσκονται σε κολλοειδή διασπορά στην υδάτινη φάση. Τα μικύλλια αποτελούνται κατά 93% από καζεΐνες ενώ το υπόλοιπο είναι ανόργανη ύλη. Κύριο συστατικό της ανόργανης ύλης αποτελούν ο φώσφορος και το ασβέστιο, τα οποία απαντώνται κυρίως με τη μορφή κολλοειδούς φωσφοασβεστίου (CCP) και συμβάλλουν στο σχηματισμό και τη διατήρηση του σχήματος των μικυλλίων. Επίσης σημαντικό ρόλο παίζουν και τα κτιρικά άλατα, τα οποία ρυθμίζουν την ισορροπία της κατάστασης διασποράς των μικυλλίων. Μέσα στο γάλα τα μικύλλια παρουσιάζονται ισχυρώς ενυδατωμένα (2 g H₂O/g πρωτεΐνης).

Σχετικά με τον τρόπο με τον οποίο οι διάφορες καζεΐνες συμπλέκονται και σχηματίζουν μικύλλια και υπομικύλλια έχει επικρατήσει η θεωρία του Schmidt (1982). Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο οι καζεΐνες συνενώνονται και σχηματίζουν σχεδόν σφαιρικούς σχηματισμούς με υδρόφοβο πυρήνα, που αποτελείται από α_s και β -καζεΐνες και μια επιφάνεια που αποτελείται από συμπλέγματα κ - και α_s -καζεϊνών. Η επιφάνεια αυτή παρουσιάζει έτσι δύο τμήματα. Ένα υδρόφοβο που ανταποκρίνεται στις α_s -καζεΐνες και ένα υδρόφιλο που ανταποκρίνεται στην κ -καζεΐνη.

Πίνακας 2.3 : Σύσταση μικυλλίων καζεΐνης γάλακτος αγελάδας σε θερμοκρασία δωματίου

Συστατικό	%	Συστατικό	%
α_{s1} -καζεΐνη	35,6	Ασβέστιο	2,87
α_{s2} -καζεΐνη	9,9	Μαγνήσιο	0,11
β -καζεΐνη	33,6	Νάτριο	0,11
		Κάλιο	0,26
κ -καζεΐνη	11,9	Ανόργανος Φώσφορος	2,89
Σύνολο	93,3		6,6

(Schmidt, 1982)



Σχήμα 2.4: Μορφή μικυλλίου της καζεΐνης (Walstra, 1999).

Κατά την οξίνιση του γάλακτος με δράση μικροοργανισμών, η καζεΐνη καθιζάνει και σχηματίζει ένα πήγμα. Πήξη της καζεΐνης προκαλείται επίσης και με την προσθήκη πυτιάς στο γάλα, οπότε το περιεχόμενο στην πυτιά ένζυμο χυμοσίνη ή ρεννίνη αποχωρίζει από το σύμπλεγμα των καζεϊνών την κ-καζεΐνη, που έχει σταθεροποιητική δράση, και τελικά σχηματίζεται αδιάλυτο παρακαζεϊνικό ασβέστιο.

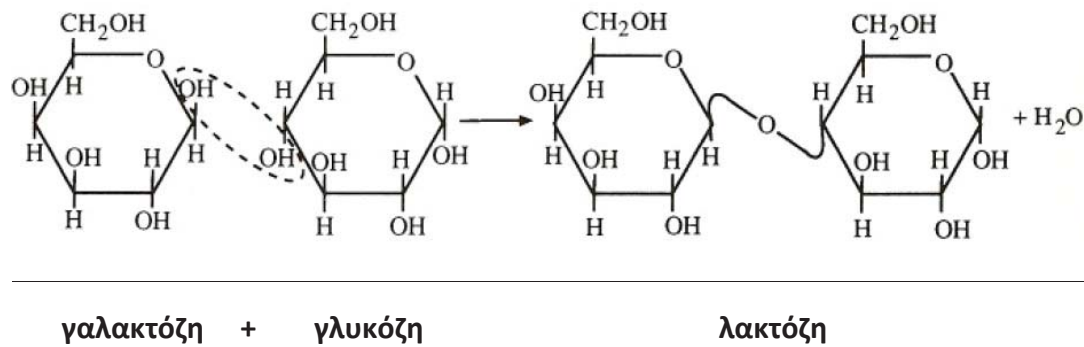
- Η γαλακτοαλμπουμίνη

Αποτελεί την πρωτεΐνη του ορού του γάλακτος, δηλαδή του υγρού που παραμένει μετά την αφαίρεση από το γάλα του λίπους και της καζεΐνης. Περιέχεται σε αναλογία 0,4-0,7%. Διαφέρει από την καζεΐνη στο ότι δεν περιέχει φώσφορο, ενώ από βιολογική πλευρά υπερτερεί από αυτή γιατί στη δομή της μετέχουν και θειούχα και απαραίτητα αμινοξέα. Η γαλακτοαλμπουμίνη αδιαλυτοποιείται ολοκληρωτικά με θέρμανση στους 85°C, αλλά δεν καταβυθίζεται με πυτιά και παραμένει στον ορό του γάλακτος.

2.1.3 Λακτόζη

Είναι ο μοναδικός υδατάνθρακας που περιέχεται στο γάλα και βρίσκεται σε όλα τα είδη του γάλακτος. Επιπλέον είναι ένα σάκχαρο που μόνο στο γάλα βρίσκεται στη φύση. Από χημική πλευρά είναι ένας δισακχαρίτης που συντίθεται από ένα μόριο d-γαλακτόζης και ένα μόριο d-γλυκόζης (σχήμα 2.5). Η περιεκτικότητα του γάλακτος σε λακτόζη κυμαίνεται από 3-6%. Η λακτόζη παίζει ένα σημαντικό ρόλο στο γάλα και τα προϊόντα του, σαν υπόστρωμα ζυμώσεως των γαλακτικών βακτηρίων, που τελικά τη μετατρέπουν σε γαλακτικό οξύ.

Στο γάλα η λακτόζη μπορεί να υποστεί δύο ζυμώσεις, τη γαλακτική και την οινοπνευματική, ενώ στα τυριά τρεις, τη γαλακτική, την πριονική και τη βουτυρική (F.Harding,1999).



Σχήμα 2.5 : Σχηματισμός ενός μορίου λακτόζης

2.1.4 Ένζυμα γάλακτος

Στο γάλα περιέχονται διάφορα ένζυμα εκ των οποίων άλλα μεν υπάρχουν από την αρχή, άλλα δε σχηματίζονται αργότερα από μικροοργανισμούς. Τα κυριότερα ένζυμα που υπάρχουν στο γάλα είναι τα παρακάτω:

- **Λιπάσες**

Υδρολύουν τα γλυκερίδια σε γλυκερίνη και λιπαρά οξέα και συχνά σ' αυτές οφείλονται η αλλοιωμένη γεύση του γάλακτος.

- **Φωσφατάσες**

Διασπούν τους εστέρες του φωσφορικού οξέος. Καταστρέφονται ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες και η ιδιότητα τους αυτή χρησιμεύει για τον έλεγχο της καλής παστερίωσης του γάλακτος.

- Υπεροξειδάσες

Διασπούν τα υπεροξειδία και μεταφέρουν το οξυγόνο σε κατάλληλο δέκτη, του οποίου η παρουσία είναι απαραίτητη. Είναι ευαίσθητες στη θέρμανση και η καταστροφή τους χρησιμοποιείται στον έλεγχο της παστερίωσης του γάλακτος.

- Ρεδουκτάσες

Τα ένζυμα της ομάδας αυτής διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Τα κυτταρικής προελεύσεως αποχρωματίζουν ορισμένες χρωστικές παρουσία αλδεΐδης. Τα μικροβιακής προελεύσεως αποχρωματίζουν το κυανό του μαθυλενίου απουσία αλδεΐδης, και η ταχύτητα του αποχρωματισμού δίνει τον αριθμό των μικροοργανισμών στο γάλα.

- Καταλάσες

Διασπούν το υπεροξείδιο του υδρογόνου σε νερό και μοριακό οξυγόνο. (Θωμόπουλος, 1981)

- Ξάνθινη Οξειδάση

Είναι γνωστή και σαν ένζυμο του Schardinger. Δεν αδρανοποιείται στη θερμοκρασία παστερίωσης, αλλά σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 80°C, γι' αυτό και χρησιμοποιείται για να διαπιστωθεί αν το γάλα έχει υποστεί βρασμό.

- Πρωτεάσες

Παρ' ότι ανευρίσκονται σε μικρή συγκέντρωση στο γάλα παίζουν ρόλο στη διάσπαση των πρωτεϊνών κατά τη συντήρηση του παστεριωμένου γάλακτος ή των γαλακτοκομικών προϊόντων. Απαντώνται σε αλκαλική και όξινη μορφή και φέρονται συνδεδεμένες με τις καζεΐνες. Στο γάλα ωστόσο υπάρχουν και μικροβιακής προελεύσεως πρωτεάσες.

2.1.5 Άλατα

Το γάλα περιέχει αρκετά μεταλλικά στοιχεία, είτε σε ιοντική μορφή, είτε δεσμευμένα σε άλλα συστατικά, είτε τέλος με μορφή οργανικών ή ανόργανων αλάτων. Από τα κατιόντα τα κυριότερα είναι το Ca^{++} , το Na^+ , το K^+ και το Mg^{++} , ενώ από τα ανιόντα το Cl^- , ο P^- και τα κιτρικά. (Πίνακας 2.4)

Η σχέση λακτόζης και αλάτων παρουσιάζεται να μένει σταθερή στα διάφορα γάλατα και αυτό έχει σχέση με τη διατήρηση της ωσμωτικής πίεσης του γάλακτος σε τιμές ίδιες με εκείνες του αίματος.

Πίνακας 2.4 : Συγκέντρωση Αλάτων στο Γάλα Αγελαδας

Άλατα	mg/100g
Ασβέστιο	123
Μαγνήσιο	12
Νάτριο	58
Κάλιο	141
Χλώριο	119
Φώσφορος	95
Κιτρικό Οξύ	160
Θείο	30

(Johnson 1974, Jenness1974)

Το γάλα είναι κορεσμένο σε φωσφορικό και κιτρικό ασβέστιο. Σχετικά με το φώσφορο το 30% περίπου είναι σε ανόργανη διαλυτή μορφή (HPO_4^- , $H_2PO_4^-$), το 20% είναι δεσμευμένο στα μόρια των καζεϊνών, το 40% σε κolloειδή ανόργανη μορφή και το υπόλοιπο 10% περίπου είναι δεσμευμένο σε λιπίδια.

2.1.6 Ιχνοστοιχεία-Βιταμίνες

Το γάλα περιέχει πολλά στοιχεία σε συγκεντρώσεις της τάξεως των ppm (mg/λίτρο) ή ppb (μg/ λίτρο) και τα οποία είναι γνωστά ως ιχνοστοιχεία. Η παρουσία τους στο γάλα είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας τους στην τροφή του ζώου. Πάντως σε σχέση με τα ιχνοστοιχεία το γάλα θεωρείται πλούσια πηγή, αν και για ορισμένα από αυτά (μόλυβδος, αρσενικό κ.α.) έχουν παρατηρηθεί τιμές που χαρακτηρίζονται ως ρύπανση.

Τα ιχνοστοιχεία βρίσκονται στο γάλα κυρίως με τη μορφή οργανικών ενώσεων, συνδεδεμένα κυρίως με τις πρωτεΐνες, αν και ορισμένα από αυτά βρίσκονται και στη μεμβράνη των λιποσφαιρίων.(Αντωνίου, 2000)

Το γάλα περιέχει όλες σχεδόν τις αναγκαίες για τον άνθρωπο βιταμίνες. Στο γάλα απαντώνται η βιταμίνη Α σε αρκετή ποσότητα, που σαν λιποδιαλυτή βρίσκεται κυρίως στο λίπος, καθώς και οι υπόλοιπες λιποδιαλυτές βιταμίνες οι D, E και Κ. Από τις υδατοδιαλυτές βρίσκονται στο γάλα οι βιταμίνες του συμπλέγματος Β και σε πολύ μικρά ποσά η βιταμίνη C.(Θωμόπουλος 1981)

Άλλα συστατικά που περιέχονται στο γάλα είναι ορμόνες, αλδεΐδες, κετόνες και αλειφατικά οξέα. Επίσης ενώσεις είτε αζωτούχες μη πρωτεϊνικής φύσεως είτε θειούχες. Τέλος μπορεί να υπάρχουν χρωστικές, αέρια και κύτταρα.

2.3 Θρεπτική αξία γάλακτος

Το γάλα είναι ένα ρευστό τρόφιμο, αλλά η περιεκτικότητά του σε στερεό υπόλειμμα (10-13 %) το φέρνει κοντά σε πολλά στερεά τρόφιμα. Η θερμιδική του αξία είναι περίπου 700 Kcal/L. Οι πρωτεΐνες του έχουν υψηλή θρεπτική αξία και

ιδιαίτερα οι πλούσιες σε θειούχα αμινοξέα γαλακτοαλμπουμίνη και γαλακτοβουλίνη. Το γάλα είναι επίσης μια εξαιρετική πηγή ασβεστίου, φωσφόρου και ριβοφλαβίνης και είναι σχετικά πλούσιο σε θειαμίνη, βιταμίνη B₁₂ και βιταμίνη A.

Στις περισσότερες χώρες αποκλειστική τροφή των βρεφών είναι το μητρικό γάλα, καθώς τα συστατικά του βρίσκονται σε κατάλληλη ισορροπία. Γι' αυτό το λόγο παρασκευάζεται, για τη διατροφή των βρεφών, από τις γαλακτοβιομηχανίες, γάλα που πλησιάζει τη σύσταση του μητρικού γάλακτος (σχήμα 2.6). Αυτό βέβαια είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο, γιατί η θρεπτική και η βιολογική αξία του γάλακτος δε καθορίζεται μόνο από τα βασικά χημικά συστατικά του, αλλά και από άλλες ουσίες (Θωμόπουλος, 1981).

Όπως έγινε αναφορά προηγουμένως, οι μητέρες ολοένα και περισσότερο καταφεύγουν στη λύση των εμπορικών βρεφικών σκονών γάλακτος για να αντικαταστήσουν μερικώς ή πλήρως το μητρικό γάλα, από την πρώτη κιόλας βρεφική ηλικία. Αυτό επιτάσσει τις βιομηχανίες παραγωγής των προϊόντων αυτών να επικαιροποιούν συνεχώς τις γνώσεις τους πάνω στις διατροφικές απαιτήσεις των βρεφών σε συνεργασία με παιδιάτρους, ώστε να αναπτύσσουν νέες φόρμουλες και να βελτιώνουν το προϊόν αυτό.

Από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα υπήρχε η ανάγκη για την ανάπτυξη υποκατάστατων γαλάτων για τις βρεφικές ηλικίες. Τα στάδια που πέρασαν τα βρεφικά γάλατα (infant formula) καθώς η βιομηχανία προσπαθούσε να εξομοιώσει το γάλα της αγελάδας με το μητρικό, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.5 : Στάδια ανάπτυξης βρεφικού γάλακτος

Χρονικές περιόδοι	Στάδια βρεφικού γάλακτος
1867	Γάλα αγελάδας με αλεύρι, βύνη, όξινου ανθρακικού καλίου
1915	Γάλα αγελάδας σε σκόνη, λακτόζη, έλαια
1929	Γάλα σόγιας
1935	Προστέθηκε πρωτεΐνη
1959	Εμπλουτισμός με σίδηρο
1962	Αναλογία πρωτεΐνης ορού γάλακτος / καζεΐνη παρόμοια με ανθρώπινο γάλα
1984	Εμπλουτισμός με Ταυρίνη
Τέλη 1990	Εμπλουτισμός με Νουκλεοτιδία
Αρχές του 2000	Εμπλουτισμός με πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, όπως Docosahehexaenoic οξέος (DHA) και Arachidonic οξέος (ARA)

(48^ο Πανελλήνιο παιδιατρικό συνέδριο, 2010)

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η τελευταία δεκαετία, σε ό,τι αφορά την ανάπτυξη και βελτίωση της θρεπτική αξίας των προϊόντων αυτών. Έχοντας από την μια πλευρά αυστηρές νόρμες και διατάξεις από την Ευρωπαϊκή Ένωση και τον F.D.A. και από την άλλη πλευρά τον ισχυρό ανταγωνισμό των πλέον ακριβών γαλακτοπαραγωγικών χωρών (Ολλανδία, Γαλλία) που στοχεύουν στην 100% εξομοίωση του “τεχνητού” γάλακτος με το μητρικό, η επιστήμη του βρεφικού γάλακτος έστρεψε το προσανατολισμό της προς τους ζωντανούς μικροοργανισμούς, οι οποίοι θα εμπλουτίσουν τις φόρμουλες των βρεφικών γαλάτων, ανεβάζοντας ακόμη περισσότερο τον πήχη στη θρεπτική αξία τους.

Μία κατηγορία πρόσθετων που εισάγονται είναι τα προβιοτικά. Πρόκειται για ζωντανούς μικροοργανισμούς σε επαρκή συγκέντρωση, οι οποίοι μπαίνουν στο έντερο και αλλάζουν την μικροβιακή χλωρίδα του εντέρου προς το υγιεινότερο. Με άλλα λόγια στο έντερο επικρατούν τα «καλά» μη παθογόνα μικρόβια ενάντια σε δυνητικά επικίνδυνα. Το φυσιολογικό έντερο του βρέφους με αποκλειστικό μητρικό

θηλασμό κυριαρχείται από αθώα μικρόβια που συμβιώνουν αρμονικά με τον οργανισμό, όπως λακτοβάκιλλοι και bifidobacterium (Zurra A.et al., 2010).

Μια δεύτερη κατηγορία πρόσθετων είναι τα πρεβιοτικά. Αυτά είναι θρεπτικά συστατικά που δεν απορροφώνται από το έντερο και το επηρεάζουν θετικά ευνοώντας την ανάπτυξη και την δραστηριότητα των καλών μικροβίων του εντέρου (προβιοτικών). Το φυσιολογικό έντερο του βρέφους με αποκλειστικό μητρικό θηλασμό περιέχει συγκεκριμένους ολιγοσακχαρίτες, οι οποίοι βοηθούν στην επικράτηση των καλών μικροβίων (Zurra A.et al., 2010).

Table I Chemical composition of human milk compared with milk from various species (values per 100 ml)

Constituents	Human milk	Cow milk	Buffalo milk
Protein (g)	1.2	3.3	3.8
Casein (g)	0.4	2.8	3.0
Lactalbumin (g)	0.3	0.4	0.4
Lactoglobulin (g)	0.2	0.2	0.2
Fat (g)	3.8	3.7	7.5
Lactose (g)	7.0	4.8	4.4
Calorie (Kcal)	71	69	100
Mineral matter (g)	0.21	0.72	0.80
Calcium (mg)	33	125	210
Phosphorus (mg)	15	96	130
Chlorine (mg)	43	103	112
Magnesium (mg)	4	12	15
Potassium (mg)	55	138	142
Sodium (mg)	15	58	65
Iron (mg)	0.15	0.10	0.20
Copper (mg)	0.04	0.03	0.02
Magnesium (mg)	0.7	2.0	–
Zinc (mg)	0.53	0.38	–
Iodine (mg)	0.007	0.021	0.004
Vitamin A (IU)	160	158	200
Vitamin D (IU)	1.4	2.0	–
Thiamine (mg)	0.017	0.04	0.05
Riboflavin (mg)	0.04	0.18	0.10
Nicotinic acid (mg)	0.17	0.08	0.28
Pantothenic acid (mg)	0.20	0.35	–
Vitamin B ₆ (mg)	0.001	0.035	–
Folic acid (μg)	1.3	5.6	3.3
Biotin (μg)	0.4	2.0	–
Vitamin B ₁₂ (μg)	0.03	0.50	0.30
Vitamin C(mg)	4.0	2.0	2.5

Source: Swaminathan (1998)

Σχήμα 2.6 : Συγκριτικός πίνακας θρεπτικής αξίας μεταξύ ανθρωπίνου, αγελαδινού και βουβαλίσσιου γάλακτος

Τέλος τα συμβιωτικά είναι πρόσθετα που περιέχουν και πρεβιοτικά και προβιοτικά, δηλαδή ένας συνδυασμός τροφικών συστατικών και καλών μικροβίων που συνεργούν μεταξύ τους, αυξάνοντας την αποτελεσματικότητα του προϊόντος.

2.4 Φόρμουλες ειδικών γαλάτων / Παθήσεις βρεφών

Πολλές φορές οι όροι "αλλεργία στο γάλα" και "δυσανεξία στη λακτόζη" χρησιμοποιούνται εναλλακτικά, δημιουργώντας σύγχυση μεταξύ των ανθρώπων και ειδικά των γονιών. Εντούτοις, είναι διαφορετικές καταστάσεις με διαφορετικές αιτίες, συμπτώματα, ομάδες ανθρώπων και απαιτούνται διαφορετικές αντιμετώπισεις για να αντισταθμίσουν τα αποτελέσματά τους. Είναι επομένως επιτακτικό να περιγραφούν οι διαφορές μεταξύ αυτών των δύο όρων. Από την μία, όταν μιλάμε για τη "δυσανεξία τροφίμων," αναφερόμαστε σε μια δυσμενή αντίδραση του σώματος σε μια ουσία ή μια πρόσθετη ουσία που περιλαμβάνει την πέψη ή το μεταβολισμό (αποικοδόμηση των τροφίμων από το σώμα) αλλά δεν περιλαμβάνει το ανοσοποιητικό σύστημα. Η δυσανεξία στη λακτόζη είναι ένα παράδειγμα αυτού. Εμφανίζεται όταν ένα άτομο στερείται το ένζυμο (λακτάση) που απαιτείται για να αφομοιώσει το σάκχαρο του γάλακτος (λακτόζη). Αφ' ετέρου, η "αλλεργία στα τρόφιμα" είναι μια αντίδραση του ανοσοποιητικού συστήματος του σώματος σε ένα τρόφιμο ή ένα συστατικό τροφίμου - συνήθως μια πρωτεΐνη. Το γάλα αγελάδος, η σόγια, τα αυγά, και ο σίτος είναι μεταξύ των πιο κοινών πηγών αλλεργιών στα τρόφιμα στα παιδιά και ιδιαίτερα τα πρώτα δύο για τα νεογέννητα βρέφη. Η αλλεργία στο γάλα προκαλείται από μια ανώμαλη αντίδραση του ανοσοποιητικού συστήματος στις πρωτεΐνες του γάλακτος. Επιπλέον, τα συμπτώματα της αλλεργίας στο γάλα και της δυσανεξίας στη λακτόζη μπορούν να πάρουν πολλές μορφές, και πολλές φορές αυτές διαφέρουν πολύ μεταξύ των

ατόμων. Στην αλλεργία στο γάλα αγελάδος, τα αποτελέσματα μπορούν να είναι άμεσα ή καθυστερημένα και τα συμπτώματα θα εμφανιστούν σε όλο το σώμα. Οι περιοχές που επηρεάζονται συνήθως είναι η πεπτική οδός (ναυτία, στομαχικές κράμπες, εμετός, διάρροια), το δέρμα (αλλεργία, έκζεμα, πρήξιμο), και οι αναπνευστικοί οδοί (δύσπνοια, μύτη που τρέχει, ρινική συμφόρηση, βήξιμο). Ένας από τους μέγιστους κινδύνους στις αλλεργίες στα τρόφιμα προέρχεται από την αναφυλαξία, η οποία μπορεί σε αυτήν την περίπτωση να είναι σπάνια, οξεία ή ακόμα και να παραγάγει μερικές φορές μια αναπάντεχη αντίδραση του ανοσοποιητικού συστήματος. Για μερικούς ανθρώπους, η αλλεργία στο γάλα αγελάδος μπορεί να προκαλέσει μόνο αλλεργία στο δέρμα ή μια διαταραχή στο στομάχι για άλλους. Εντούτοις, μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή ασθένεια ή ακόμα και το θάνατο (Bunyananich S.,et.al.2014).

Η δυσανεξία στη λακτόζη μπορεί να προκαλέσει συμπτώματα παρόμοια με την αλλεργία στο γάλα αγελάδος, όπως η διάρροια, ο εμετός ή/και κράμπες στο στομάχι. Εντούτοις, μπορεί να οδηγήσει σε κοιλιακό πρήξιμο. Η δριμύτητα των συμπτωμάτων ποικίλλει ανάλογα με το ποσό λακτόζης που κάθε άτομο μπορεί να ανεχτεί. (V.A.Vaclavik and E.W.Christian,2003) .

Όλοι οι παραπάνω λόγοι οδήγησαν στην ανάπτυξη των «ειδικών» γαλάτων, δηλαδή γαλάτων, τα οποία είναι ειδικά σχεδιασμένα για την αντιμετώπιση αυτών των προβλημάτων στα νεογέννητα, προβλήματα για τα οποία στατιστικά πωλήσεων «ειδικών» γαλάτων δείχνουν, πως αυξάνονται όλο και περισσότερο.

Πίνακας 2.6 : Ενδείξεις ενδεικτικών γαλάτων

<p>Τα ειδικά γάλατα που χρησιμοποιούνται συνήθως στην καθημερινή παιδιατρική άσκηση είναι :</p> <ol style="list-style-type: none">1. Γάλατα χωρίς λακτόζη.2. Γάλατα σόγιας.3. Αντιαναγωγικά γάλατα (με χαρουπάλευρο ή αμυλοπεκτίνη, άμυλο καλαμποκιού).4. Υποαλλεργικά γάλατα μερικής υδρόλυσης (γάλατα HA).5. Υποαλλεργικά γάλατα με πρωτεΐνη εκτεταμένης υδρόλυσης, περιέχοντα αμινοξέα με ή χωρίς MCT.6. Στοιχειακά παρασκευάσματα περιέχοντα αμινοξέα.7. Υπερθερμιδικά εντερικά διαλύματα: α) ολικής πρωτεΐνης, β) μερικής υδρόλυσης.8. Γάλατα με χαμηλή περιεκτικότητα πρωτεΐνης, νατρίου, καλίου: για νεφρική, ηπατική ανεπάρκεια.9. Γάλατα για πρόωρα βρέφη.10. Γάλατα για μεταβολικά νοσήματα πχ PKU

(48^ο Πανελλήνιο παιδιατρικό συνέδριο, 2010)

Οι πρώτοι τέσσερις τύποι ειδικών γαλάτων είναι οι πλέον διαδεδομένοι, καθώς αφορούν τις πιο συχνές αλλεργίες των βρεφών. Συνοπτικά αναλύονται οι ιδιότητές τους και οι θρεπτικές τους αξίες, παρακάτω:

- Γάλατα ελεύθερα λακτόζης (FL)

Ενδείκνυται για την επίκτητη ανεπάρκεια λακτάσης που συνήθως προκαλείται από φλεγμονώδεις καταστάσεις του εντέρου, όπως είναι η οξεία γαστρεντερίτιδα. Η χρήση τους είναι πολύ περιορισμένη, διότι πλέον στην οξεία γαστρεντερίτιδα συνιστάται από την βιβλιογραφία (ESPGHAN/WHO) η παροδική διακοπή σίτισης, (όχι περισσότερο από ένα 24ωρο), η ενυδάτωση, καθώς και η γρήγορη επανασίτιση χωρίς διαιτητικούς περιορισμούς. Σωστή δηλαδή θερμιδική και ηλεκτρολυτική κάλυψη του ασθενούς. Το γάλα που δίνεται αν δεν θηλάζει το παιδί, πρέπει να είναι το γάλα το κατάλληλο για την ηλικία του, στη σωστή αραιώση (και όχι αραιωμένο) (Adhikari K.et al. 2010).

- Γάλατα σόγιας

Τα γάλατα σόγιας έχουν κριθεί από την Αμερικανική Παιδιατρική Εταιρεία ως ασφαλή υποκατάστατα του γάλακτος αγελάδας σε βρέφη των οποίων οι γονείς τους θέλουν να ακολουθήσουν δίαιτα φυτοφάγων και σε βρέφη που πάσχουν από γαλακτοζαιμία ή συγγενή ή επίκτητη ανεπάρκειας λακτάσης. Ενώ δεν ενδείκνυται για πρόωρα βρέφη με βάρος <1.800g, σε βρέφη για την πρόληψη των κολικών ή της αλλεργίας και για βρέφη με αλλεργία στο γάλα της αγελάδας, διότι έχουν διασταυρούμενη αλλεργία με το γάλα αγελάδας (Andres A., 2013).

Υπάρχει προβληματισμός με τα γάλατα σόγιας διότι περιέχουν μεγάλα ποσά φυτοοιστρογόνων και ισοφλαβονών. Οι ουσίες αυτές ανιχνεύονται σε υψηλές τιμές στο πλάσμα των βρεφών που τρέφονται με γάλα σόγιας. Η δράση τους δεν είναι πλήρως ξεκαθαρισμένη.

- Αντιαναγωγικά (AR)

Η μόνη ένδειξη χρήσης των αντιαναγωγικών γαλάτων κατά την Ευρωπαϊκή Εταιρεία Διατροφής είναι σε βρέφος με πολλαπλούς εμέτους που προκαλούν απώλεια ή στασιμότητα βάρους. (Semeniuk J. 2011).

Τα αντιαναγωγικά γάλατα περιέχουν χαρουπάλευρο ή αμυλοπεκτίνη ή άμυλο καλαμποκιού. Σύμφωνα, όμως, με τελευταίες έρευνες, πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή γιατί αναφέρεται δυσασπορρόφηση ιχνοστοιχείων, σιδήρου και ασβεστίου με την παρατεταμένη χρήση. Το χαρουπάλευρο προκαλεί διάρροια σε μερικά βρέφη, ενώ το άμυλο καλαμποκιού προκαλεί δυσκοιλιότητα.

- Γάλατα μερικής υδρόλυσης (HA)

Τα γάλατα αυτά παρασκευάσθηκαν αρχικά για την αντιμετώπιση της αλλεργίας στο γάλα αγελάδας. Σύμφωνα με καινούργιες μελέτες, δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται σε βρέφη με τροφική αλλεργία, διότι τα πεπτίδια μακράς αλύσου είναι επίσης αλλεργιογόνα. Ο μόνος ρόλος τους είναι στην πρόληψη της αλλεργίας σε βρέφη υψηλού κινδύνου (δηλαδή με οικογενειακό ιστορικό αλλεργίας). Εάν πχ. ένα μωρό δεν μπορεί να θηλάσει τη μητέρα του και το αδελφάκι του έχει ασθματική βρογχίτιδα ή οι γονείς του ατοπία, σύμφωνα με τις οδηγίες του ESPAGHAN 1999 και AAP 2000, πρέπει να δοθεί στο νεογνό γάλα μερικής υδρόλυσης (Català-Clariana S.et.al. 2010).

2.5 Συζητήσεις και προβληματισμοί για τα συστατικά των βρεφικών γαλάτων σε σκόνη

Η διεθνής κοινότητα μελετά διαρκώς θέματα όπως η σύσταση των βιομηχανοποιημένων τροφών και ειδικότερα αυτών που απευθύνονται σε βρέφη. Τόσο η EFSA (European Food Safety Authority), σε ευρωπαϊκό επίπεδο, όσο και ο FDA (Food and Drug Administration) σε παγκόσμιο επίπεδο, διενεργούν σε τακτά χρονικά διαστήματα ομάδες συζητήσεων, απαρτιζόμενες από ερευνητές, εκπροσώπους από την βιομηχανία, ιατρούς και κυβερνητικούς εκπροσώπους. Προϊόν αυτών των συζητήσεων είναι πιθανές αλλαγές στους κανονισμούς παραγωγής, στα πρωτόκολλα ελέγχου ή στην ανάπτυξη νέων προϊόντων.

Οι πιο σύγχρονες φόρμουλες βρεφικών γαλάτων χρησιμοποιούν Ω3 λιπαρά και προβιοτικά, όπως αναφέρθηκαν παραπάνω. Σε μια πρόσφατη συζήτηση που διεξήχθη υπό την αιγίδα της EFSA, τον Απρίλιο του 2014, τέθηκε το ερώτημα αν τα Ω3 λιπαρά και τα Προβιοτικά τελικά ωφελούν και αν η παρουσία τους αναβαθμίζει θρεπτικά το προϊόν. Ακόμα σε ό,τι αφορά την σουκρόζη και την γλυκόζη, οι οποίες

περιέχονται στις βρεφικές σκόνες γάλακτος, αναφέρθηκε πως ίσως είναι οι αιτίες που βλάπτουν τα νεογιλά δόντια των παιδιών. Οι δύο ουσίες χαρακτηρίστηκαν ως «μη απαραίτητες» για την φόρμουλα από μια ομάδα ερευνητών, ενώ αναφέρθηκε ακόμα και η λακτόζη ως πιθανός παράγοντας αλλοίωσης των δοντιών. Τέλος, σημασία δόθηκε στην περιεκτικότητα του φθορίου της φόρμουλας, καθώς παρατηρήθηκε ότι η ποσότητά της διαφέρει ανάλογα με την περιοχή που παρασκευάζεται, καθώς προέρχεται από το νερό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ III

Μελέτες διατηρησιμότητας – Δείκτες ποιότητας

3.1 Μέθοδος επιταχυνόμενου ελέγχου διατηρησιμότητας (ΜΕΕΔ) (A.S.L.T. : Accelerated shelf life testing)

Η διατηρησιμότητα και η διάρκεια ζωής ενός προϊόντος εξαρτώνται από πλήθος παραγόντων όπως είναι η σύστασή του, η επεξεργασία του, η συσκευασία και εξωγενείς παράγοντες, με σημαντικότερες τη θερμοκρασία και την υγρασία. Με βάση τις αρχές της κινητικής μπορεί να προβλεφθεί η διάρκεια ζωής ενός προϊόντος χωρίς τον άμεσο πειραματικό προσδιορισμό της, με τη μέθοδο επιταχυνόμενου ελέγχου της διατηρησιμότητας (ΜΕΕΔ) η οποία περιγράφεται από τους Taoukis and Labuza (1996) και δίδεται υπό μορφή οδηγιών από το Ινστιτούτο Επιστήμης και Τεχνολογίας των Τροφίμων, UK (IFST, 1993).

Η μέθοδος επιταχυνόμενου ελέγχου της διατηρησιμότητας (ΜΕΕΔ) χρησιμοποιεί εκτιμήσεις της διάρκειας ζωής του τροφίμου σε πειράματα που γίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες και στη συνέχεια τα αποτελέσματα προεκβάλλονται σε συνήθεις συνθήκες αποθήκευσης με τη χρήση της σχέσης του Arrhenius (Grey, 1978). Η χρήση αυτής της μεθόδου επιτυγχάνει σύντμηση του χρόνου των δοκιμών και είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για προϊόντα μακράς διατηρησιμότητας (μήνες ή έτη).

Τα βασικά βήματα που ακολουθούνται στη ΜΕΕΔ είναι τα παρακάτω:

- Προσδιορισμός των παραμέτρων που προσδιορίζουν την ποιότητα και την ασφάλεια από μικροβιολογικής άποψης κατανάλωση του προϊόντος.
- Προσδιορισμό των αντιδράσεων που επιδρούν άμεσα στη ποιότητα του τροφίμου και άρα στο χρόνο ζωής του ο οποίος γίνεται μετά από εκτενή μελέτη των συστατικών του τροφίμου, της επεξεργασίας του και των συνθηκών αποθήκευσης του. Είναι απαραίτητη η αναδρομή σε βιβλιογραφικά δεδομένα.

- Επιλογή του υλικού συσκευασίας. Τα κατεψυγμένα και κονσερβοποιημένα τρόφιμα μπορούν να συσκευάζονται κατ' ευθείαν στη τελική τους συσκευασία. Τα ξηρά τρόφιμα πρέπει να αποθηκεύονται σε αεροστεγή γυάλινα δοχεία, σε μεταλλικά δοχεία ή σε μη διαπερατά φάκελα στις επιθυμητές συνθήκες υγρασίας και a_w .
- Γνωρίζοντας τον επιθυμητό χρόνο ζωής του προϊόντος στις ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας και βασιζόμενοι σε βιβλιογραφικά στοιχεία για το Q_{10} υπολογίζουμε τον απαραίτητο χρόνο παραμονής του προϊόντος σε κάθε μια από τις επιλεγόμενες θερμοκρασίες. Αν δεν υπάρχουν πληροφορίες για το Q_{10} απαιτούνται περισσότερες από δύο θερμοκρασίες.
- Αποφασίζεται το είδος και η συχνότητα των ελέγχων που θα χρησιμοποιηθούν για κάθε θερμοκρασία. Χρησιμοποιώντας δεδομένα σε μεγαλύτερη θερμοκρασία μπορεί να υπολογίσει κανείς την ελάχιστη συχνότητα κάθε ελέγχου σε κάθε θερμοκρασία σύμφωνα με τη παρακάτω σχέση:

$$f_2 = f_1 Q_{10}^{\Delta T/10} \quad (\text{σχέση 3.1})$$

όπου f_1 είναι ο χρόνος μεταξύ των ελέγχων (π.χ. μέρες ή εβδομάδες) στη μέγιστη θερμοκρασία T_1 , f_2 ο χρόνος μεταξύ σημείων σε χαμηλότερη θερμοκρασία T_2 και ΔT είναι η διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του T_1 και T_2 σε βαθμούς Κελσίου. Για παράδειγμα, εάν ένα κονσερβοποιημένο προϊόν διατηρείται στους 45°C και ελέγχεται μία φορά το μήνα, τότε στους 40°C ($\Delta T=5$) με $Q_{10}=3$, το προϊόν θα πρέπει να ελέγχεται τουλάχιστον κάθε 1.73 μήνες. Είναι βέβαια προτιμότερο να γίνονται συχνότερα οι έλεγχοι ειδικά αν δεν είναι με ακρίβεια γνωστό το Q_{10} . Μεγάλα χρονικά διαστήματα μεταξύ των πειραματικών σημείων μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα τον μη ακριβή προσδιορισμό της διάρκειας ζωής. Πρέπει να λαμβάνονται τουλάχιστον έξι πειραματικά σημεία σε κάθε θερμοκρασία, ώστε να μειωθούν στο ελάχιστο τα σφάλματα. Διαφορετικά μειώνεται πολύ ο βαθμός βεβαιότητας της διάρκειας ζωής t_s .

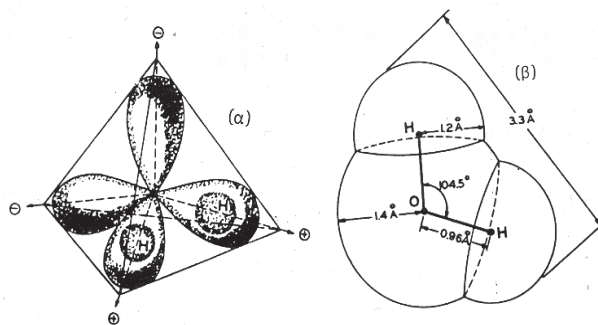
- Τα δεδομένα τοποθετούνται σε διάγραμμα ώστε να μπορεί να προσδιοριστεί η τάξη του αντιδρώντος συστήματος και να εκτιμηθεί αν πρέπει να αυξηθεί ή να μειωθεί ο αριθμός των ελέγχων. Πολλές φορές βέβαια παρατηρείται να εξετάζονται τα δεδομένα αφού έχει τελειώσει η πειραματική διαδικασία όποτε διαπιστώνεται ότι έπρεπε να έχουν γίνει νωρίτερα αλλαγές στο προγραμματισμό του πειράματος.
- Για τα πειραματικά δεδομένα κάθε θερμοκρασίας κατασκευάζεται η καμπύλη Arrhenius, προσδιορίζεται η τάξη και το k του συστήματος και εκτιμάται η διάρκεια ζωής του προϊόντος στις επιθυμητές συνθήκες αποθήκευσης. Πολλές φορές συνηθίζεται σε ερευνητικά εργαστήρια να τοποθετείται το προϊόν και στην επιθυμητή θερμοκρασία ώστε να διαπιστωθεί η ακρίβεια των υπολογισμών. Βέβαια αυτό δεν συνηθίζεται στη βιομηχανία γιατί είναι τόσο χρονικά όσο και οικονομικά ασύμφορο (Taoukis and Labuza,1996).

3.2 Το νερό και το μόριό του

Το νερό στον πλανήτη μας είναι το μόνο συστατικό που βρίσκεται άφθονο και στις τρεις φυσικές καταστάσεις στη φύση. Είναι το μόνο διαδεδομένο υγρό και το πιο ευρέως διαδεδομένο καθαρό στερεό ευρισκόμενο είτε σε διάφορα σημεία της ατμόσφαιρας ως αιωρούμενα σωματίδια πάγου, είτε στη γήινη επιφάνεια σε ποικίλους τύπους χιονιού και πάγου. Είναι πολύ σημαντικό για τη διατήρηση της ζωής ως σημαντικός παράγοντας για τη σταθερότητα της σωματικής θερμοκρασίας, ως διαλύτης, ως μεταφορέας των θρεπτικών και αποβαλλόμενων συστατικών, ως μέσο το οποίο συμμετέχει σε διάφορες αντιδράσεις, ως λιπαντικό, ως σταθεροποιητής του σχηματισμού βιοπολυμερών, ως ο πιο ουσιαστικός παράγοντας που διευκολύνει τη δυναμική συμπεριφορά των μακρομορίων, συμπεριλαμβανομένων και των ενζυμικών τους ιδιοτήτων και σε άλλους πολλούς τομείς που δεν έχουν ακόμα διερευνηθεί. Είναι συναρπαστικό το γεγονός ότι η οργανική ζώσα ύλη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από αυτό το πολύ μικρό ανόργανο μόριο.

Το νερό είναι το πιο σημαντικό συστατικό των περισσότερων τροφίμων, το κάθε ένα από τα οποία περιέχει μια χαρακτηριστική ποσότητα. Ανάλογα με την ποσότητα, την κατανομή του και τον προσανατολισμό του επηρεάζει σημαντικά τη δομή, την εμφάνιση, τη γεύση των τροφίμων, καθώς επίσης και την ευαισθησία στην αλλοίωσή τους. Το γεγονός ότι τα πιο πολλά είδη φρέσκων τροφίμων περιέχουν μεγάλες ποσότητες νερού, μειώνει τη διατηρησιμότητά τους. Η απομάκρυνση του νερού είτε με τη συμβατική ξήρανση είτε με τον τοπικό διαχωρισμό με τη μορφή καθαρών κρυστάλλων πάγου (κατάψυξη), αλλάζει σημαντικά τις αρχικές ιδιότητες των τροφίμων και των βιολογικών υλικών. Όλες οι προσπάθειες (ύγρανση, απόψυξη) για την επαναφορά του νερού στην αρχική του κατάσταση δεν είναι παρά μερικώς επιτυχείς (Fennema,1996)).

Το μόριο του νερού δεν είναι γραμμικό αλλά τρισδιάστατο κι αυτό οφείλεται στον υβριδισμό των s και p τροχιακών του δεύτερου ενεργειακού επιπέδου του οξυγόνου. Δύο άτομα υδρογόνου σχηματίζουν με δύο sp^3 τροχιακά του οξυγόνου δύο ομοιοπολικούς πολωμένους σ δεσμούς (40% μερικός ιονικός χαρακτήρας). Η γωνία των δύο αυτών δεσμών είναι $104,020^\circ$ (σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: α) Μοντέλο τροχιακών για το μόριο του νερού, β) Ακτίνες van der Waals στο μόριο του νερού σε αέρια φάση.

Η μορφή του μορίου του νερού (σαν V) και ο πολικός χαρακτήρας του δεσμού O-H (διπολική ροπή 1,84D) έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση διαμοριακών ελκτικών δυνάμεων στις οποίες οφείλεται η σύζευξη. Αυτό εξηγεί μια

σειρά από “ασυνήθιστες” ιδιότητες που εμφανίζονται στο νερό και δεν υπάρχουν σε ενώσεις με τελείως ανάλογη δομή, όπως π.χ. το υδρόθειο. Τέτοιες ιδιότητες είναι η μεγάλη θερμοχωρητικότητα, το ψηλό σημείο ζέσεως, η διηλεκτρική σταθερά, η επιφανειακή τάση και η θερμότητα τήξης. Όλες αυτές οι ιδιότητες εξηγούνται από την περίσσεια ενέργεια που απαιτείται για να “σπάσουν” οι διαμοριακοί δεσμοί (Μπόσκου, 1996).

3.2.1. Η κατάσταση και ο ρόλος του νερού στα τρόφιμα

Το νερό στα τρόφιμα μπορεί να βρίσκεται σε διάφορες καταστάσεις όπως:

- Δεσμευμένο νερό (bound water)

Δεσμευμένο νερό, είναι το νερό το οποίο υπάρχει στην περιοχή κοντά στα μη υδατικά συστατικά του τροφίμου και παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες από το υπόλοιπο νερό του τροφίμου. Το δεσμευμένο νερό αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα νερού σε κατάσταση ισορροπίας σε ορισμένη θερμοκρασία και σχετική υγρασία. Το νερό αυτό δεν καταψύχεται εύκολα και δεν είναι διαθέσιμο ως διαλύτης, για αντιδράσεις ή μικροοργανισμούς. Συγκρατείται με διαφορετικούς βαθμούς συγκράτησης που εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες (φύση των μη υδατοδιαλυτών συστατικών, σύνθεση αλάτων, pH, θερμοκρασία). Το πιο ισχυρά δεσμευμένο νερό αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα των μη υδατικών συστατικών (υδριτών, πρωτεϊνών), το αμέσως επόμενο (γεινιάζον) νερό καταλαμβάνει τα πρώτα στρώματα σε επαφή με τα μη υδατικά συστατικά συνδεδεμένο με ιοντικές κυρίως ομάδες τους και ακολουθεί το πολυστρωματικό νερό που καταλαμβάνει τα αμέσως επόμενα στρώματα μετά το γεινιάζον νερό και αν δεν είναι τόσο ισχυρά συνδεδεμένο (κυρίως με δεσμούς H) παρουσιάζει σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες από το ελεύθερο νερό, δεν καταψύχεται ακόμη και στους -40°C και εμφανίζει μικρή ικανότητα ως διαλύτης (Τζια – Ωραιοπούλου, 2003). Το δεσμευμένο νερό πρέπει να θεωρείται ότι έχει εμποδιζόμενη κινητικότητα σε σύγκριση με το νερό του συστήματος και όχι να θεωρείται πλήρως ακινητοποιημένο

νερό. Σε ένα τρόφιμο υψηλής περιεκτικότητας σε νερό, αυτό το είδος νερού αποτελεί ένα πολύ μικρό κομμάτι του συνολικού νερού και αποτελείται κατά προσέγγιση από τα μόρια νερού του πρώτου στρώματος που είναι στην περιοχή των υδρόφιλων τμημάτων (Fennema,1996).

- Ελεύθερο νερό (free water)

Ελεύθερο, είναι το νερό το οποίο έχει ιδιότητες του νερού σε ένα διάλυμα. Καταλαμβάνει τις πιο απομακρυσμένες θέσεις από τα μη υδατικά συστατικά και μπορεί να δρα ως διαλύτης και καταψύχεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από 0°C (το σημείο πήξεως μειώνεται ανάλογα με τη συγκέντρωση των διαλυμένων συστατικών). Το ελεύθερο νερό μπορεί να βρίσκεται παγιδευμένο σε τριχοειδείς πόρους, οπότε παρουσιάζει μειωμένη τάση ατμών όσο μικρότερη είναι η διάμετρος των τριχοειδών πόρων και δεν εμφανίζει μακροσκοπική ροή (σε αντίθεση με το μη παγιδευμένο νερό που παρουσιάζει μακροσκοπική ροή).

3.3 Ενεργότητα νερού (a_w)

Ένα μέτρο της διαθεσιμότητας του νερού στα διάφορα τρόφιμα είναι η ενεργότητα του νερού (water activity) που ορίζεται από τη σχέση:

$$a_w = \frac{P}{P_o} = \frac{\text{Σχετική Υγρασία}\%}{100} \quad (\text{σχέση 3.2})$$

όπου: P η μερική πίεση υδρατμών πάνω από το τρόφιμο και, P_o η πίεση υδρατμών πάνω από καθαρό νερό της ίδιας θερμοκρασίας με το τρόφιμο.

Η κατανόηση της συμπεριφοράς του νερού μέσα στα τρόφιμα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στην επεξεργασία τροφίμων και ειδικά για τις διεργασίες αφυδάτωσης, διότι:

Έχει μεγάλη σπουδαιότητα για το σχεδιασμό επεξεργασιών, αφού καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την ευκολία ή δυσκολία απομάκρυνσης του νερού, που εξαρτάται από τη μερική πίεση και από την ενέργεια δέσμευσης του νερού στο τρόφιμο.

Η ενεργότητα του νερού (a_w) επηρεάζει αποφασιστικά τη σταθερότητα των τροφίμων. Κατά συνέπεια, σε κάποια φάση επεξεργασίας η ενεργότητα νερού πρέπει να οδηγηθεί στο κατάλληλο επίπεδο και να διατηρηθεί, κατά τη διάρκεια της συντήρησης, μέσα σε επιτρεπτά όρια.

Ο ρόλος της ενεργότητας νερού στη σταθερότητα των τροφίμων είναι διπλός. Σε χαμηλά επίπεδα ενεργότητας νερού, το νερό δεν είναι διαθέσιμο για την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Έτσι επιτυγχάνεται η μικροβιολογική σταθερότητα του τροφίμου.

Παράλληλα το νερό παίζει καθοριστικό ρόλο στην πορεία των χημικών αντιδράσεων αφού συμμετέχει:

- Ως διαλύτης των ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση είτε σαν αντιδρώντα μέρη είτε σαν προϊόντα της αντίδρασης.
- Ως αντιδρόν σώμα (π.χ. υδρόλυση).
- Ως προϊόν της αντίδρασης.
- Ως ρυθμιστής της καταλυτικής ή ανασταλτικής δραστηριότητας άλλων ενώσεων (π.χ. αδρανοποίηση μεταλλικών καταλυτών οξειδωσης λιπών).

Η ενεργότητα του καθαρού νερού έχει συμβατικά καθορισθεί ίση με τη μονάδα και έτσι η ενεργότητα του νερού ενός διαλύματος ή ενός τροφίμου είναι πάντοτε μικρότερη από 1.

Σε ό,τι αφορά τα βρεφικά γάλατα, που έχουν ως βάση σκόνη γάλακτος, η ενεργότητα νερού κατέχει τη σημαντικότερη θέση ως δείκτης ποιότητας (ή αλλοίωσης) του τροφίμου καθώς η χαμηλή ενεργότητα νερού παίζει καθοριστικό ρόλο στη σταθερότητα των τροφίμων, επιμηκύνοντας ουσιαστικά την εμπορική διάρκεια ζωής τους (shelf-life) και την διασφάλιση της διατροφικής αξίας που αναγράφεται.

3.4 Ισόθερμες ρόφησης

Μία ισόθερμη ροφήσεως είναι η καμπύλη που δείχνει σε κατάσταση ισορροπίας και σε καθορισμένη θερμοκρασία, την ποσότητα του συγκρατούμενου από ένα τρόφιμο νερού σε συνάρτηση της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος αέρα, ή αντίστροφα τη μερική πίεση ατμών του νερού του τροφίμου σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα του σε νερό.

Η μελέτη της ισόθερμης καμπύλης ενός τροφίμου δίνει χρησιμότερες πληροφορίες τόσο για τον ενδεδειγμένο τρόπο επεξεργασίας, όσο και για τις συνθήκες και τη δυνατή διάρκεια συντήρησης του τροφίμου.

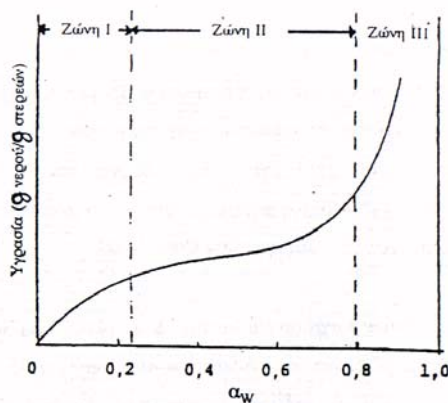
Το νερό με ενεργότητα $a_w=1$ δεν υπάρχει μέσα στα τρόφιμα. Τέτοια ενεργότητα υπάρχει μόνο σε καθαρή κατάσταση (καθαρό νερό). Ανάλογα με το βαθμό δέσμευσης, το νερό που περιέχεται σε ένα τρόφιμο κατατάσσεται σε τρεις περιοχές, κάθε μία από τις οποίες αντιστοιχεί σε διαφορετικό τρόπο ρόφησης του νερού.

Στο σχήμα που ακολουθεί (3.2), το νερό που βρίσκεται στο τμήμα I της ισόθερμης αντιπροσωπεύει το πιο ισχυρά δεσμευμένο νερό του τροφίμου. Το νερό αυτό δε μετακινείται, δε βρίσκεται σε υγρή φάση, δεν καταψύχεται. Η ενθαλπία εξάτμισής του είναι σαφώς μεγαλύτερη από αυτή του καθαρού νερού. Το νερό αυτό ακόμη, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης. Το όριο μεταξύ των περιοχών I και II αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα υγρασίας μονομοριακού στρώματος. Η περιοχή II αντιστοιχεί σε προσρόφηση νερού επιπλέον στοιβάδων νερού πάνω στο μονομοριακό στρώμα, είναι λιγότερο ισχυρά συγκρατούμενο νερό και αποτελεί πολυστρωματικές στοιβάδες. Το τμήμα III τέλος, αντιστοιχεί σε ελεύθερο νερό - «χαλαρά συγκρατούμενο νερό» - που προκύπτει από συμπύκνωση νερού στο τρόφιμο.

Κατά την αφυδάτωση ενός τροφίμου το πρώτο νερό που απομακρύνεται είναι το νερό του τρίτου τύπου που έχει ενεργότητα ελαφρά μικρότερη από εκείνη του καθαρού νερού. Αυτός ο τύπος νερού αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο μέρος του νερού που περιέχεται στους φυτικούς και ζωικούς ιστούς, απομακρύνεται

εύκολα από το τρόφιμο και είναι διαθέσιμο για ανάπτυξη μικροοργανισμών και για χημικές αντιδράσεις. Καθώς το νερό αυτό απομακρύνεται, το υπόλοιπο νερό δείχνει σταδιακά χαμηλότερη δραστηριότητα. Όταν όλο το νερό του τρίτου τύπου έχει απομακρυνθεί τότε η περιεκτικότητα του τροφίμου σε υγρασία είναι περίπου 12 έως 25% και η ενεργότητα νερού είναι περίπου 0,8 (ανάλογα με τον τύπο του προϊόντος και τη θερμοκρασία).

Το νερό του δεύτερου τύπου είναι αρκετά δυσκολότερο να απομακρυνθεί από το τρόφιμο σε σύγκριση με το νερό του τρίτου τύπου. Εξάλλου η απομάκρυνση μέρους του νερού αυτού έχει σαν αποτέλεσμα την πολύ μεγαλύτερη μείωση της δραστηριότητας του υπολειπόμενου νερού. Αυτό φαίνεται από τη διαφορετική κλίση των αντίστοιχων τμημάτων της ισόθερμης καμπύλης (ζώνη I, ζώνη II, ζώνη III) όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2. Μερική απομάκρυνση του νερού του δεύτερου τύπου περιορίζει στο ελάχιστο τη δυνατότητα μικροβιακής ανάπτυξης, ενώ μειώνει σημαντικά την ταχύτητα των περισσότερων χημικών αντιδράσεων. Πλήρης ή σχεδόν πλήρης απομάκρυνση του νερού αυτού μέχρι ποσοστού υγρασίας 3-7% (ανάλογα με το τρόφιμο και τη θερμοκρασία) αντιστοιχεί περίπου με την άριστη σταθερότητα αφυδατωμένων τροφίμων που περιέχουν σημαντική ποσότητα οξειδούμενων λιπών.

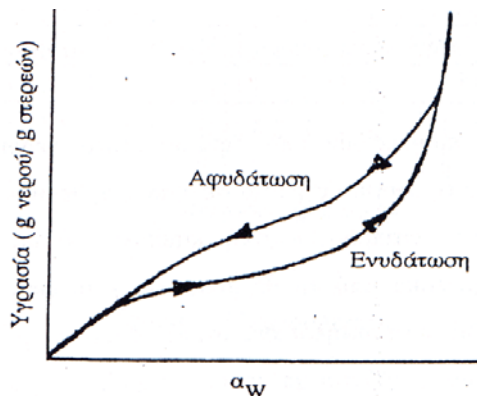


Σχήμα 3.2: Τυπική ισόθερμη ρόφησης για τρόφιμα (σταθερή θερμοκρασία)

3.4.1. Το φαινόμενο της υστέρησης

Μια ισόθερμη προσρόφησης – εκρόφησης, μπορεί να κατασκευαστεί είτε ξεκινώντας από μια διαδικασία προσρόφησης (ξεκινώντας δηλαδή με ένα ξηρό σύστημα όπου $a_w = 0$), είτε από μια διαδικασία εκρόφησης (ξεκινώντας με ένα υγρό σύστημα όπου $a_w = 1$). Συχνά ωστόσο προκύπτουν διαφορετικές καμπύλες. Το φαινόμενο αυτό, όπου έχουμε διαφορετικά ζεύγη ενεργότητας νερού - υγρασίας για τις δύο διαδικασίες, ονομάζεται υστέρηση (Bell and Labuza, 2000).

Η υστέρηση είναι στην πραγματικότητα θερμοδυναμικώς αδύνατη, καθώς η ενεργότητα του νερού είναι κατάσταση ισορροπίας (state function), και κατά συνέπεια η ίδια σύσταση και περιεκτικότητα σε νερό θα έπρεπε να προκύπτουν για μια συγκεκριμένη τιμή της a_w . Μια καμπύλη υστέρησης φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα 3.3. Οι αιτίες και οι συνέπειες του φαινομένου της υστέρησης εξηγούνται στη συνέχεια (Kapsalis, 1981, 1987, Karel, 1989).



Σχήμα 3.3: Υστέρηση ισόθερμης καμπύλης ρόφησης

Μία θεωρία της ισόθερμης ρόφησης που εξηγεί το φαινόμενο της υστέρησης, έχει να κάνει με τον τρόπο με τον οποίο το νερό αλληλεπιδρά με τους πόρους και τα τριχοειδή. Κατά τη διαδικασία προσρόφησης, το νερό μετακινείται στα τριχοειδή. Ωστόσο αυτά τα τριχοειδή μπορούν να αδειάσουν διαφορετικά κατά την εκρόφηση. Στενές καταλήξεις των πόρων της επιφάνειας μπορούν να παγιδεύσουν και να κατακρατήσουν το νερό εσωτερικά, κάτω από την τιμή a_w από

την οποία θα έπρεπε να είχε ελευθερωθεί. Έτσι, υπάρχει μεγαλύτερο περιεχόμενο υγρασίας σε χαμηλότερη a_w .

Επιπρόσθετα, η επιφανειακή τάση, γ_s , και η γωνία διαβροχής, θ , από την εξίσωση Kelvin, είναι δυνατό να διαφέρουν κατά τη διάρκεια της προσρόφησης και της εκρόφησης (Labuza, 1968) γεγονός που συνεπάγεται υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία για την εκρόφηση.

Η διόγκωση των πολυμερών κατά τη διάρκεια της προσρόφησης υγρασίας οδηγεί σε υστέρηση. Καθώς ένα υλικό διογκώνεται, οι πολικές θέσεις, μόλις απομακρυνθούν, είναι πλέον διαθέσιμες στο να αλληλεπιδράσουν με το νερό. Μία ένυδρη πρωτεΐνη πριν από την εκρόφηση, περιέχει πολλές θέσεις στις οποίες το νερό μπορεί να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου. Η αφυδατωμένη πρωτεΐνη, πριν την προσρόφηση, έχει ορισμένες πολικές θέσεις κρυμμένες και μη διαθέσιμες για το νερό. Αυτές οι δομικές διαφορές μπορούν να οδηγήσουν σε υστέρηση.

Η μετάπτωση ανάμεσα στην υαλώδη και την άμορφη φάση μπορεί επίσης να οδηγήσει σε υστέρηση. Η προσρόφηση υγρασίας σε ένα υαλώδες υλικό γίνεται αργά εξαιτίας της περιορισμένης μοριακής κινητικότητας. Έτσι, είναι πιθανό, έπειτα από ένα εκτεταμένο χρονικό διάστημα, η εξισορρόπηση υγρασίας να μην έχει επιτευχθεί, και να υπάρχει ένα μικρότερο περιεχόμενο υγρασίας για δεδομένη a_w από ότι αν η ισορροπία είχε επιτευχθεί. Ωστόσο, η εκρόφηση υγρασίας από μία άμορφη φάση εξαιτίας της αυξημένης μοριακής κινητικότητας, μπορεί να φτάσει σε ισορροπία γρηγορότερα, κάτι που θα γινόταν με υψηλότερο περιεχόμενο σε υγρασία.

Κατά την εκρόφηση κάποιες διαλυμένες ουσίες μπορεί να υπερκορεστούν κάτω από την a_w κρυσταλλοποίησής τους και έτσι συγκρατούν περισσότερο νερό καθώς η ενεργότητα νερού μειώνεται. Τα τρόφιμα που περιέχουν υψηλή ποσότητα σακχάρων παρουσιάζουν συνήθως το φαινόμενο αυτό. Η υψηλή τιμή της υγρασίας σε μηδενική ενεργότητα νερού για εκρόφηση υποδηλώνει ότι η μέθοδος ύγρυνσης δεν παρείχε αρκετή ενέργεια για να φτάσει σε τιμή $m = 0 \text{ g H}_2\text{O/g στερεών}$, όπως θα έπρεπε, αφού θεωρητικά οι ισόθερμες θα έπρεπε να ενώνονται κοντά σε μια τιμή a_w περίπου 0,1 - 0,3.

3.4.2. Μέθοδοι προσδιορισμού των Ισόθερμων Ρόφησης

Οι μέθοδοι προσδιορισμού των Ισόθερμων Ρόφησης κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες:

- Μέθοδοι με προσδιορισμό της αύξησης ή μείωσης του βάρους:

Η βασική αρχή αυτών των μεθόδων είναι ο καθορισμός των μεταβολών του βάρους δειγμάτων σε ισορροπία σε περιβάλλοντα διαφορετικών σχετικών υγρασιών. Η καταγραφή των μεταβολών του βάρους μπορεί να γίνεται με συνεχή ή ασυνεχή τρόπο. Μια τεχνική καταγραφής μεταβολών βάρους με ασυνεχές τρόπο είναι η αποκατάσταση ισορροπίας των δειγμάτων σε κλειστούς θαλάμους πάνω από διαλύματα κορεσμένων αλάτων ή μειγμάτων θεικού οξέος-νερού (Kapsalis, 1967, Kapsalis et al., 1970a, MacKenzie and Rasmussen, 1972, Hamm et al., 1974). Οι χρόνοι αποκατάστασης ισορροπίας που έχουν αναφερθεί είναι από μία έως δέκα εβδομάδες, εξαρτώμενοι από πολλούς παράγοντες. Προφυλάξεις πρέπει να ληφθούν σε ειδικές περιπτώσεις όπου πρέπει να εμποδιστούν κάποιες πιθανές δράσεις μεταξύ των αέριων προϊόντων αποσύνθεσης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και του δείγματος ή αντίστροφα (Chou and Labuza, 1972).

- Μανομετρικές και υγρασιομετρικές μέθοδοι:

Οι μανομετρικές και υγρασιομετρικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται κυρίως για τον γρήγορο και εύκολο προσδιορισμό της ενεργότητας νερού η οποία εφαρμόζεται στον ποιοτικό έλεγχο. Πλήρεις ισόθερμες μπορούν να ληφθούν με αυτές τις τεχνικές εάν είναι διαθέσιμα δείγματα ποικίλων τιμών περιεχόμενης υγρασίας.

3.4.3. Επίδραση της θερμοκρασίας στις Ισόθερμες Ρόφησης

Στην περιγραφή των ισόθερμων ρόφησης, η θερμοκρασία πρέπει να αναφέρεται και να διατηρείται σταθερή. Εξαιτίας της φύσης του δεσμευμένου νερού, τα τρόφιμα που εκδηλώνουν ισόθερμη ρόφησης τύπου II κατακρατούν λιγότερο νερό σε σταθερή a_w καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται.

Η μεταβολή ενέργειας κατά τη μετάπτωση από τη μια φάση στην άλλη μπορεί να υπολογισθεί με τη χρησιμοποίηση της εξίσωσης Clausius - Clapeyron (Brunauer, 1938). Όσον αφορά στα τρόφιμα, η επίδραση της θερμοκρασίας στην ισόθερμη ρόφησης επίσης ακολουθεί την εξίσωση Clausius - Clapeyron (Bushuk and Winkler, 1957, Saravacos and Stinchfield, 1965, Iglesias and Chirife, 1976, Labuza et al., 1985), η οποία είναι:

$$\ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = \frac{Q_s}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{σχέση 3.3})$$

όπου α_1 είναι η ενεργότητα νερού σε θερμοκρασία T_1 (K), α_2 είναι η ενεργότητα νερού σε θερμοκρασία T_2 (K), Q_s η θερμότητα προσρόφησης (cal/mol), και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (1,987 cal/mol·K).

Η θερμότητα προσρόφησης Q_s που σχετίζεται με την ενέργεια που απαιτείται για την αφυδάτωση του τροφίμου δίνεται από τη σχέση:

$$C = k \cdot e^{(Q_s / RT)} \quad (\text{σχέση 3.4})$$

όπου k συντελεστής περίπου ίσος με ένα.

Η τιμή της σταθεράς C δείχνει το βαθμό αλληλεπίδρασης του τροφίμου με το νερό και συνδέεται με το σχήμα της ισόθερμης καμπύλης. Για τιμές $C = 50-200$ η αλληλεπίδραση είναι μεγάλη, το νερό προσροφάται έντονα (πορώδη τρόφιμα) – ισόθερμη τύπου I, για τιμές $C = 2-50$ η αλληλεπίδραση είναι μέτρια – ισόθερμη τύπου II, και $C < 2$ η αλληλεπίδραση είναι μικρή, το νερό προσροφάται δύσκολα

(συνήθως κρυσταλλικά τρόφιμα) – ισόθερμη τύπου III και όταν $C = 1$, δεν παρατηρείται προσρόφηση (Τζια - Ωραιοπούλου, 2003).

3.4.4 Μοντέλα περιγραφής των ισόθερμων ρόφησης

- **Εξίσωση B.E.T**

Το μαθηματικό μοντέλο ισόθερμης καμπύλης με τη μεγαλύτερη απήχηση σε όλους τους τομείς ενδιαφέροντος είναι η ισόθερμη καμπύλη των Brunauer – Emmett - Teller (B.E.T.), μαθηματική περιγραφή της οποίας δίνεται από την εξίσωση:

$$m = \frac{m_o C_B a_w}{(1 - a_w) \cdot (1 - a_w + C_B a_w)} \quad (\text{σχέση 3.5})$$

όπου:

m : η τιμή της υγρασίας που αντιστοιχεί σε a_w

m_o : η τιμή της υγρασίας που αντιστοιχεί σε μονομοριακό «στρώμα» νερού.

C_B : σταθερά ρόφησης που συνδέεται με το μονομοριακό στρώμα νερού

Η παραπάνω εξίσωση συχνά μετασχηματίζεται στην:

$$\frac{a_w}{(1 - a_w)m} = \left(\frac{C_B - 1}{m_o C_B} \right) a_w + \frac{1}{m_o C_B} \quad (\text{σχέση 3.6})$$

Οι βασικές προϋποθέσεις που μπαίνουν στο μοντέλο αυτό είναι:

- Η ολική θερμότητα προσρόφησης (Q_T) για την πρώτη στοιβάδα νερού είναι σταθερή και ίση με το άθροισμα της θερμότητας εξάτμισης (ΔH_v) και μιας σταθερής ποσότητας αλληλεπίδρασης-προσρόφησης (Q_S).
- Η ολική θερμότητα προσρόφησης για τις άλλες στοιβάδες (πέρα από την πρώτη) ισούται με τη θερμότητα εξάτμισης.

- Η προσρόφηση συμβαίνει μόνο σε ειδικά σημεία.

Οι υποθέσεις που γίνονται στο παραπάνω μοντέλο δεν ισχύουν απόλυτα για τα περισσότερα τρόφιμα. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η ισόθερμη καμπύλη B.E.T. ισχύει μόνο για ενεργότητες νερού από 0,1-0,5.

- **Εξίσωση G.A.B**

Η εξίσωση G.A.B. (Guggenheim – Anderson – de Boer) είναι ουσιαστικά προέκταση και γενικευμένη έκφραση της εξίσωσης B.E.T. και παίρνει υπ' όψη τις τροποποιημένες ιδιότητες του προσροφημένου νερού στην πολυστρωματική περιοχή. Η μαθηματική της έκφραση δίνεται από την εξίσωση:

$$m = \frac{m_o CKa_w}{(1 - Ka_w) \cdot (1 - Ka_w + CKa_w)} \quad (\text{σχέση 3.7})$$

όπου:

m_o : η τιμή της υγρασίας που αντιστοιχεί σε μονομοριακό «στρώμα» νερού

m : η τιμή της υγρασίας που αντιστοιχεί σε a_w

C : σταθερά ρόφησης που συνδέεται με το μονομοριακό στρώμα νερού

K : σταθερά ρόφησης GAB που συνδέεται με τις ιδιότητες του ροφημένου νερού πέραν του μονομοριακού στρώματος.

Οι σταθερές προσδιορίζονται από τις εξισώσεις με μη γραμμική παλινδρόμηση ή με γραμμική ή πολυωνυμική παλινδρόμηση κατόπιν μετασχηματισμού. Ο χρησιμοποιούμενος μετασχηματισμός είναι ο εξής:

$$\frac{a_w}{m} = c_1 a_w^2 + c_2 a_w + c_3, \quad (\text{σχέση 3.8})$$

όπου:

$$c_1 = \frac{K}{m_o} \left(\frac{1}{C} - 1 \right), \quad c_2 = \frac{1}{m_o} \left(1 - \frac{2}{C} \right), \quad c_3 = \frac{1}{m_o CK} \quad (\text{σχέση 3.9})$$

Η GAB καλύπτει με ικανοποιητική προσέγγιση για τα περισσότερα τρόφιμα και για μεγαλύτερο εύρος τιμών a_w , την περιοχή έως 0,9. Είναι προφανές ότι για $K = 1$, η εξίσωση GAB μεταπίπτει στην εξίσωση BET. Σήμερα θεωρείται σαν η πλέον κατάλληλη εξίσωση για μαθηματική περιγραφή ισόθερμων καμπυλών της πλειοψηφίας των τροφίμων.

Οι σταθερές K και C της εξίσωσης GAB εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και μέσω αυτών μπορεί να ενσωματωθεί στην εξίσωση η επίδραση στις ισόθερμες των λανθανουσών θερμοτήτων ρόφησης :

$$C(T) = C_0 \exp [(H_1 - H_m)/RT] \quad (\text{σχέση 3.10})$$

$$K(T) = K_0 \exp [(H_L - H_m)/RT] \quad (\text{σχέση 3.11})$$

όπου H_1 , H_m η ολική θερμότητα ρόφησης στο μονομοριακό στρώμα και τα στρώματα πέραν αυτού αντίστοιχα και H_L η θερμότητα συμπύκνωσης ατμών καθαρού νερού (Van de Berg, 1985, Weisser, 1985).

- **Άλλα μοντέλα υπολογισμού των ισόθερμων ρόφησης**

Εκτός από τις ισόθερμες BET και GAB που αναπτύχθηκαν προηγουμένως αξίζει να αναφερθούν και άλλοι τύποι ισόθερμων:

Halsey (1948) $a_w = \exp(-b_2 / x^{b_1})$ (σχέση 3.12)

Henderson (1952) $1 - a_w = \exp(-b_2 x^{b_1})$ (σχέση 3.13)

Bradley (1936) $\ln(1/a_w) = b_2 b_1^x$ (σχέση 3.14)

Kuhn (1949) $\ln a_w = b_1 / (x - b_2)$ (σχέση 3.15)

Oswin (1946) $x = b_2 \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right]^{b_1}$ (σχέση 3.16)

Iglesias and Chirife (1978) $x = b_1 \left[\frac{a_w}{1 - a_w} \right] + b_2$ (σχέση 3.17)

$$\text{Iglesias and Chirife (1981)} \quad \ln \left[x + (x^2 + x_{0.5})^{1/2} \right] = b_1 \cdot a_w + b_2 \quad (\text{σχέση 3.18})$$

όπου:

x: η υγρασία (gr H₂O/100g ξηρού βάρους)

x_{0.5} είναι η υγρασία όταν a_w = 0,5

b₁, b₂: σταθερές

3.5 Λιπαρά και Αριθμός υπεροξειδίων (Peroxide Value - P.V.)

Σχεδόν όλο το φάσμα των τροφίμων περιέχει σε μικρές ή μεγάλες ποσότητες έλαια ή λίπη. Όπως αναλύεται παρακάτω, τα λιπαρά παίζουν σημαντικό ρόλο στα βρεφικά γάλατα. Έτσι, όπως επιβάλλουν οι ευρωπαϊκές και διεθνείς νόρμες ο παρασκευαστής οφείλει να συμπεριλαμβάνει στην συνταγή του βρεφικού γάλακτος εύπεπτα λίπη, τα οποία να βοηθούν όμως και στην ανάπτυξη του βρέφους. Η οξείδωση των λιπαρών ενδεχομένως να είναι ο κυριότερος δείκτης αλλοίωσης αυτής της κατηγορίας προϊόντων.

3.5.1 Οι λιπαρές ουσίες

Οι λιπαρές ουσίες στο σύνολο τους είναι προϊόν εστεροποίησης μιας και μοναδικής αλκοόλης της τριυδροξυλικής γλυκερίνης με τρία λιπαρά οξέα, κορεσμένα ή ακόρεστα, κατά κανόνα μεγάλου μοριακού βάρους, 14 έως 20 άτομα άνθρακα κατά μέσο όρο.

Εξαίρεση αποτελεί μόνο το βούτυρο όπου το μοριακό βάρος των λιπαρών οξέων είναι σχετικά μικρό, καθώς ο αριθμός των ατόμων άνθρακα για το καθένα είναι κάτω των δέκα ή και μέχρι δέκα. Τα σπουδαιότερα κορεσμένα λιπαρά οξέα, δομικά συστατικά των τριγλυκεριδίων, είναι το παλμιτικό, το στεατικό, και το αραχιδικό με 16, 18 και 20 άτομα άνθρακα αντίστοιχα και φυσικά χωρίς κανένα διπλό δεσμό.

Τα σπουδαιότερα για τις λιπαρές ουσίες ακόρεστα λιπαρά οξέα είναι:

- Το παλμιτελαϊκό οξύ με 16 άτομα άνθρακα και ένα διπλό δεσμό.
- Το ελαϊκό οξύ με 18 άτομα άνθρακα και ένα διπλό δεσμό.
- Το λινελαϊκό οξύ με 18 άτομα άνθρακα και δύο διπλούς δεσμούς.
- Το λινολενικό οξύ με 18 άτομα άνθρακα και τρεις διπλούς δεσμούς.
- Το αραχιδονικό οξύ με 20 άτομα άνθρακα και τέσσερις διπλούς δεσμούς.

Γλυκερίδια με όλα ή τα περισσότερα μοριακά υπόλοιπα κεκορεσμένων λιπαρών οξέων στο μόριό τους έχουν υφή στερεή, περισσότερο ή λιγότερο, και είναι τα λεγόμενα λίπη ή στέατα.

Αντίθετα τα γλυκερίδια με ένα, δύο ή τρία μοριακά υπόλοιπα ακόρεστων λιπαρών οξέων στο μόριό τους, είναι περισσότερο ή λιγότερο ρευστά και είναι τα γνωστά λάδια.

Έτσι οι λιπαρές ουσίες είναι τριών κατηγοριών σε ότι αφορά την υφή:

- Λιπαρές ουσίες με στερεή, περισσότερο ή λιγότερο, υφή (μαγειρικά λίπη, ξίγκια, στέατα)
- Λιπαρές ουσίες με παχύρρευστη υφή (κυρίως ελαιόλαδο)
- Λιπαρές ουσίες πολύ ρευστές (ρωόδεις) και στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σπορέλαια και τα ιχθυέλαια.

Συμπερασματικά, η υφή των λιπαρών ουσιών βρίσκεται σε άμεση σχέση με τον αριθμό των διπλών δεσμών στο μόριο των τριγλυκεριδίων τους ή ορθότερα με τη λεγόμενη ακορεστότητα (Μπαλατσούρας, 1997).

3.5.2. Η σημασία των λιπαρών ουσιών στην διατροφή του ανθρώπου

Οι λιπαρές ουσίες εξασφαλίζουν στον άνθρωπο το αίσθημα του κορεσμού, επειδή παραμένουν για μακρό χρονικό διάστημα στον πεπτικό σωλήνα μέχρι να υδρολυθούν, να γαλακτοποιηθούν και τελικά να απορροφηθούν από τις λάχνες του λεπτού εντέρου. Είναι οι κύριοι φορείς των λιποδιαλυτών προβιταμινών και βιταμινών όπως και των καροτενοειδών, βιταμινών Α, D, Κ και Ε. Οι λιπαρές ουσίες

είναι φορείς πολυακόρεστων λιπαρών οξέων και έχουν βιταμινική αξία για τον άνθρωπο.

Από πλευράς φυσιολογίας του ανθρώπινου οργανισμού, αλλά και του οργανισμού των ανώτερων ζώων, οι λιπαρές ουσίες:

- Αποτελούν «μονωτικό υλικό» όταν εναποτίθενται κάτω από το δέρμα και οι ίδιες προστατεύουν από τα απότομα χτυπήματα στα σπλάχνα (βασιλικό ξύγκι).
- Αποτελούν δομικά συστατικά υπό την μορφή λιποπρωτεϊνών, γλυκολιπιδίων, φωσφολιπιδίων κ.τ.λ. των κυτταρικών μεμβρανών (βιομεμβρανών), του λιπώδους ιστού, του εγκεφάλου κ.λ.π.
- Οδηγούν σε σοβαρές τροφικές ανωμαλίες και σε παθολογικές καταστάσεις βαριάς μορφής σε περίπτωση διαταραχής του μεταβολισμού τους (Μπαλατσούρας, 1997).

3.5.3. Οξείδωση λιπαρών

Όλες οι λιπαρές ουσίες οι οποίες περιέχουν ακόρεστα λιπαρά οξέα, οξειδώνονται όταν έλθουν σε επαφή με το οξυγόνο. Η οξείδωση των λιπαρών είναι υπεύθυνη για την εμφάνιση δυσάρεστης γεύσης και οσμής σε τρόφιμα όπως είναι οι σκόνες γάλακτος έπειτα από το σχηματισμό αλκανίων, αλκενίων, αλδεϋδών και κετονών (προϊόντα αντίδρασης) (Fenaille et al., 2003 ; Valero et al., 2001 ; Vichi et al., 2003). Υποβαθμίζουν την ποιότητα των λιπαρών υλών και σε μεγάλες ποσότητες, σε προχωρημένο βαθμό οξείδωσης, θεωρούνται τοξικά. Γενικά η οξείδωση προκαλεί μείωση ή απώλεια των απαραίτητων για τον άνθρωπο βασικών λιπαρών οξέων όπως είναι το λινολενικό και απώλεια των λιποδιαλυτών βιταμινών και ειδικότερα μείωση της θρεπτικής αξίας και των λιπαρών υλών (Κυριτσάκης, 1988).

3.5.3.1 Μηχανισμός οξείδωσης

Ο μηχανισμός της οξείδωσης είναι αρκετά πολύπλοκος και προχωρεί αυτοκαταλυτικά και μάλιστα με αυξανόμενο ρυθμό, με την πάροδο του χρόνου. Ο μηχανισμός της οξείδωσης περιλαμβάνει τρία στάδια, την εισαγωγή (initiation), τη διάδοση (propagation) και τερματισμό (termination).

- **Εισαγωγή:**

Στο στάδιο αυτό, το οποίο είναι γνωστό και σαν στάδιο έναρξης, η οξείδωση προχωρεί με αργό ρυθμό. Σαν στάδιο εισαγωγής ορίζεται η χρονική περίοδος πριν από την εμφάνιση της ανεπιθύμητης οσμής και γεύσης, όπου η κατανάλωση ατμοσφαιρικού οξυγόνου αέρα είναι σχετικά μικρή.

- **Διάδοση:**

Όταν συμπληρωθεί η περίοδος της εισαγωγής, η οξείδωση προχωρεί με μεγαλύτερο ρυθμό. Το στάδιο της διάδοσης συμπίπτει με την φάση όπου αρχίζει η δυσάρεστη οσμή και γεύση, το στάδιο αυτό είναι γνωστό και σαν στάδιο πολλαπλασιασμού.

- **Τερματισμός:**

Κατά το στάδιο αυτό η οξείδωση τερματίζεται, διότι τα προϊόντα τα οποία σχηματίζονται είναι αδρανή και έχουν χάσει πια το χαρακτήρα των ελεύθερων ριζών.

Ειδικότερα, η οξείδωση αρχίζει με την απόσπαση ενός υδρογόνου από ένα ακόρεστο μόριο λιπαρού οξέος (RH), οπότε σχηματίζεται μια ελεύθερη ρίζα λιπαρού οξέος (R) Η σχηματιζόμενη ρίζα αντιδρά με ένα μόριο οξυγόνου και δημιουργείται μια ρίζα υπεροξειδίου (ROOH), η οποία αντιδρά στη συνέχεια με άλλο μόριο λιπαρού οξέος (RH) το οποίο δεν έχει οξειδωθεί μέχρι εκείνη τη στιγμή, δίνοντας γένεση σε υπεροξειδία (ROOH) και σε νέες ελεύθερες ρίζες. Η πορεία της οξείδωσης γίνεται τώρα περισσότερο πολύπλοκη, γιατί τα υπεροξειδία που σχηματίστηκαν σαν ασταθείς ενώσεις διασπώνται εύκολα και δημιουργούνται περισσότερες ελεύθερες ρίζες, οι οποίες λαμβάνουν μέρος σε αλυσιδωτές αντιδράσεις. Όταν ρίζες αντιδράσουν μεταξύ τους, η διάδοση (που σχετίζεται με αυτές) τερματίζεται. Σχηματικά τα στάδια του αυτοκαταλυτικού μηχανισμού της οξείδωσης αποδίδονται:

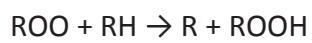
- **Εισαγωγή (Initiation)**



↓

Λιπαρό οξύ

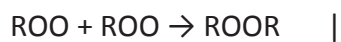
- **Διάδοση (Propagation)**



↓

Υπεροξείδιο

- **Τερματισμός (Termination)**



Όπου $RH \rightarrow$ λιπαρό οξύ

$R, ROO \rightarrow$ ελεύθερες ρίζες

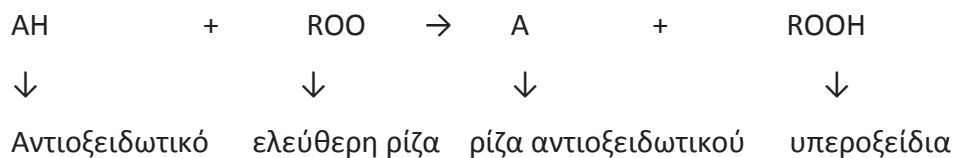
$ROOH \rightarrow$ υπεροξείδια

$RR, ROOR \rightarrow$ προϊόντα τελικής αντίδρασης

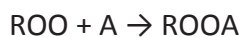
Όπως προαναφέρθηκε, για να αρχίσει η οξείδωση, είναι απαραίτητη η παρουσία ελεύθερων ριζών λιπαρών οξέων, οι οποίες σχηματίζονται από την απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από το μόριο των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Η απαιτούμενη ενέργεια, για το σκοπό αυτό εξασφαλίζεται είτε από την υψηλή θερμοκρασία της αποθήκης, είτε από το φως, είτε από κάποια άλλη πηγή.

Ο αυτόματος τερματισμός της οξειδωσης είναι δύσκολος να επιτευχθεί, γιατί είναι απίθανο να αντιδράσουν μεταξύ τους όλες οι ελεύθερες ρίζες που σχηματίζονται για να δώσουν αδρανή προϊόντα, όπως συμβαίνει στο τρίτο στάδιο (τερματισμός). Είναι δυνατόν όμως επιταχύνουμε τον τερματισμό, πριν προχωρήσει η οξείδωση προσθέτοντας αντιοξειδωτικά, δηλαδή ενώσεις οι οποίες αντιδρούν γρήγορα με τις ελεύθερες ρίζες και τις εξουδετερώνουν. Τα αντιοξειδωτικά είναι συνθετικές ενώσεις, συνήθως φαινολικής δομής, και δρουν σαν δωρητές υδρογόνου δεσμεύοντας τις ελεύθερες ρίζες οι οποίες σχηματίζονται, αρχικά. Με τη δέσμευση των ελεύθερων ριζών παρεμποδίζεται ο σχηματισμός των αλυσιδωτών αντιδράσεων.

Ο τρόπος δράσης των αντιοξειδωτικών, φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση.



Η σχηματιζόμενη ρίζα αντιοξειδωτικού αντιδρά στη συνέχεια με δυο τρόπους:



3.5.3.2 Παράγοντες που υποβοηθούν την οξείδωση των λιπαρών ουσιών.

- **Οξυγόνο:** Για να λάβει μέρος η οξείδωση, χρειάζεται οπωσδήποτε οξυγόνο. Το οξυγόνο έρχεται σε επαφή με τα έλαια ή τα λίπη, είτε στη διαχωριστική επιφάνεια αέρα ελαίου-λίπους είτε στο εσωτερικό τους, όπου είναι διαλυμένο. Η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου, εξαρτάται από την επεξεργασία των

ελαίων πριν την παρασκευή τους. Είναι αυτονόητο ότι όσο μεγαλύτερη είναι η επαφή του οξυγόνου με τα έλαια τόσο πιο εύκολα οξειδώνονται.

- **Θερμοκρασία:** Η θερμοκρασία επηρεάζει σημαντικά την ταχύτητα της οξείδωσης. Υψηλή θερμοκρασία στο χώρο της αποθήκης του ελαίων (και συνεπώς των σκευασμάτων βρεφικών σκονών γάλακτος), επιταχύνει την οξείδωση. Θα πρέπει να τονιστεί ότι όσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία αποθήκευσης, τόσο λιγότερο οξειδώνονται τα έλαια και αυτό θα πρέπει να επιδιώκεται.
- **Μέταλλα:** τα μέταλλα κυρίως ο σίδηρος και ο χαλκός ενεργούν σαν καταλύτες στην οξειδωτική αλλοίωση του ελαίων και των άλλων λιπαρών υλών. Απ' όλα τα μέταλλα ο χαλκός δημιουργεί το σοβαρότερο πρόβλημα. Αντίθετα ο σίδηρος δημιουργεί μικρότερο πρόβλημα, γιατί είναι λιγότερο δραστικός και παρουσιάζει μικρότερη διαλυτότητα.
- **Ελεύθερα λιπαρά οξέα:** η οξειδωτική τάγγιση των ελαίων επιταχύνεται και από την παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων ακόμη και σε συγκέντρωση 0,5%. Άλλοι παράγοντες: το φώς και οι χρωστικές (χλωροφύλλη, φαιοφυτίνη), επιταχύνουν την οξείδωση της λιπαρής αυτής ύλης δια μέσου του μηχανισμού της φωτοξείδωσης (Κυριτσάκης, 1988).

3.5.3.3 Φωτοξείδωση

Το ορατό φως και το υπεριώδες φως, επιταχύνουν την οξείδωση των λιπιδίων δια μέσου της φωτοξείδωσης. Η φωτοξείδωση αποτελεί μια από τις σοβαρότερες αλλοιώσεις των φυτικών ελαίων και είναι συνδεδεμένη άμεσα, με την δράση ορισμένων δραστικών ουσιών που περιέχουν, όπως είναι η χλωροφύλλη και η φαιοφυτίνη. Οι ουσίες αυτές όταν έρθουν σε επαφή με το φως (ορατό, υπεριώδες), ενεργοποιούνται με απορρόφηση ενέργειας. Στην συνέχεια την

ενέργεια αυτή την μεταδίδουν στο οξυγόνο, που υπάρχει διαλυμένο στο έλαιο, ή στον ελεύθερο χώρο των δοχείων συσκευασίας (οξυγόνο τριπλής κατάστασης).

Το ενεργοποιημένο οξυγόνο (οξύγονο απλής κατάστασης), που σχηματίζεται εξαιτίας της προσροφούμενης ενέργειας, έχει την ικανότητα να αντιδρά αμέσως με το λιπίδιο, χωρίς προηγούμενη απόσπαση υδρογόνου, με αποτέλεσμα την απόσπαση υπεροξειδίων.

Η ενεργοποιημένη χρωστική μετά την απόδοση ενέργειας επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση.

Είναι αξιοσημείωτο ότι, τόσο η χλωροφύλλη όσο και η φαιοφυτίνη, παρουσιάζουν στην φωτοξείδωση καταλυτική δράση και στις δυο τους μορφές (α και β). Αντίθετα στο σκοτάδι, δρουν ως αντιοξειδωτικά της αυτοξείδωσης (Βαφοπούλου, Μαστρογιάννη, 2003)

3.5.4 Αριθμός Υπεροξειδίων

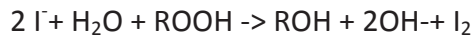
Η ανίχνευση του αριθμού των υπεροξειδίων είναι μια πρώτη απόδειξη ταγγισμού στα ακόρεστα λίπη και έλαια. Έχουν ανακαλυφθεί και άλλες μέθοδοι, αλλά η συγκεκριμένη είναι ευρέως διαδεδομένη. Ο αριθμός υπεροξειδίων δίνει ένα μέτρο της πρωτογενούς οξείδωσης ενός δείγματος (Cho, McClements, & Decker, 2002 ; Frankel, Satue´-Gracia, Meyer, & German, 2002; Hardas, Danviriyakul, Foley, Nawar, & Chinachoti, 2002; Nuchi, McClements, & Decker, 2001). Για περαιτέρω ανάλυση της δευτεροβάθμιας οξείδωσης προσδιορίζεται από την p-ανισιδίνη.

3.5.4.1 Ορισμός και μέθοδος

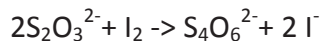
Η τιμή του υπεροξειδίου ορίζεται ως η ποσότητα του οξυγόνου υπεροξειδίου ανά 1 χιλιόγραμμο του λίπους ή ελαίου. Παραδοσιακά, αυτό εκφράζεται σε μονάδες χιλιοστοϊσοδύναμα, αν και χρησιμοποιούνται μονάδες SI, τότε η κατάλληλη επιλογή θα είναι σε millimoles ανά χιλιόγραμμο (Σημ. 1 χιλιοστοϊσοδύναμα = 0,5 millimole, Επειδή 1 mEq της O₂ = 1 mmol / 2 = 0,5 mmol

της O₂, όπου 2 είναι το σθένος). Επίσης η μονάδα χλιοστοϊσοδύναμο έχει κοινώς συντομογραφία mequiv ή ακόμη και ως meq.

Η τιμή υπεροξειδίου προσδιορίζεται μετρώντας την ποσότητα του ιωδίου το οποίο σχηματίζεται από την αντίδραση των υπεροξειδίων (που σχηματίζονται σε λίπος ή έλαιο) με ιόν ιωδίου.



Η βάση που παράγεται στην αντίδραση αυτή παραλαμβάνεται από την περίσσεια οξικού οξέος. Το ιώδιο ελευθερώνεται ογκομετρείται με θειοθειικό νάτριο.



Οι όξινες συνθήκες (περίσσεια οξικού οξέος) αποτρέπει το σχηματισμό του υποϊωδιώδες (ανάλογη με υποχλωριώδες), η οποία θα παρεμβαίνει στην αντίδραση.

Ο δείκτης που χρησιμοποιείται στην αντίδραση αυτή είναι μια λύση όπου αμυλόζη αμύλου σχηματίζει ένα μπλε-μαύρο διάλυμα με ιώδιο το οποίο γίνεται άχρωμο όταν ιώδιο τιτλοδοτείται.

3.5.4.2 Οξειδωτικός ταγγισμός – Γεύση

Ο συνδυασμός της γεύσης και της τιμής υπεροξειδίου εξαρτάται από τον τύπο των ελαίων και των λιπαρών. Οι οσμές και γεύσεις που σχετίζονται με το χαρακτηριστικό οξειδωτικό τάγγισμα οφείλονται κυρίως στους διάφορους τύπους των καρβονυλικών ενώσεων. Οι ενώσεις με μικρότερες αλυσίδες όπως αυτές των αλδευδών και κετονών συνδέονται με προχωρημένα στάδια της οξείδωσης. Οι

καρβονυλικές ενώσεις αναπτύσσονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και σχετικά νωρίς κατά την οξειδωτική διαδικασία.

Οι τιμές του αριθμού υπεροξειδίων στα νωπά έλαια είναι λιγότερο από 10 χιλιοστοϊσοδύναμα / kg, όταν η τιμή του αριθμού υπεροξειδίων είναι μεταξύ 30 και 40 χιλιοστοϊσοδύναμα / kg, τότε μια δυσάρεστη γεύση είναι αρκετά αισθητή.

3.5.4.3 Αυτοοξείδωση λιπαρών

Τα λιπαρά μπορούν να οξειδωθούν είτε από εξωτερικούς παράγοντες, οι οποίοι προαναφέρθηκαν, είτε να αυτοοξειδωθούν. Στην δεύτερη περίπτωση το φαινόμενο καλείται αυτοοξείδωση. Οι διπλοί δεσμοί που βρίσκονται σε λίπη και έλαια παίζουν ρόλο στην αυτοοξείδωσης. Έλαια με υψηλό βαθμό ακορεστότητας είναι πιο ευαίσθητα και αυτοοξειδώνονται. Το καλύτερο κριτήριο για αυτοοξείδωση είναι, επίσης, ο προσδιορισμός του αριθμού των υπεροξειδίων.

Η αυτοοξείδωσης είναι η αντίδραση μιας ελεύθερης ρίζας που περιλαμβάνει οξυγόνο και οδηγεί στην υποβάθμιση των λιπών και ελαίων τα οποία σχηματίζουν δυσάρεστες γεύσεις και οσμές. Αριθμός υπεροξειδίων, ο οποίος είναι η συγκέντρωση του υπεροξειδίου σε ένα έλαιο ή λίπος, είναι χρήσιμο για την αξιολόγηση του βαθμού στον οποίο η αλλοίωση έχει προχωρήσει.

3.6 Μέτρηση Χρώματος

Όπως έχει αναφερθεί, το χρώμα είναι μια φυσική ιδιότητα των σωμάτων, η οποία γίνεται μεν κατανοητή με απόλυτη ακρίβεια από το ανθρώπινο μάτι, πλην όμως δεν είναι δυνατό να μετρηθεί. Η ακρίβεια μεγέθους αντίληψης της ιδιότητας αυτής εξαρτάται όχι μόνο από την ακρίβεια διέγερσης των φωτοευαίσθητων κυττάρων του παρατηρητή, αλλά και από τον τρόπο φωτισμού και τις συνθήκες παρατήρησης. Έτσι ένας παρατηρητής με σωστή και ακριβή όραση θα αντιλαμβάνεται κατά το ίδιο ποσοστό τυχόν αύξηση ή μείωση της έντασης του

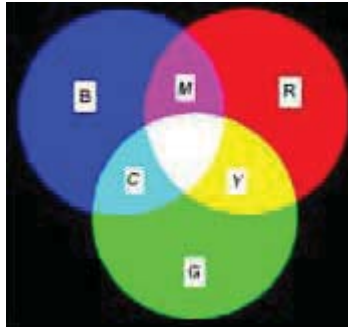
φωτός και για τα R (Red), G (Green) και B (Blue) πράγμα το οποίο όμως είναι σχεδόν αδύνατο.

Το αποτέλεσμα συνεπώς εντοπίζεται εκτός των άλλων και στην ικανότητα του φωτός να διεγείρει τα φωτοευαίσθητα κύτταρα, ώστε να γεννηθούν οι σωστές διεγέρσεις R, G και B.

Χρωματομετρία (colorimetry) είναι η επιστήμη που ασχολείται με τον ποσοτικό προσδιορισμό και την φυσική περιγραφή της ανθρώπινης αντίληψης του χρώματος. Η χρωματομετρία ως επιστήμη εμφανίστηκε το 1930 από την Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού CIE (COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE) με την διεξαγωγή πειραμάτων οπτικής. Τα χρωματομετρικά συστήματα της CIE είναι τα μόνα παγκοσμίως αποδεκτά για την μέτρηση του χρώματος με συνέπεια όλα τα διεθνή πρότυπα να είναι βασισμένα σε αυτά που ορίζονται από αυτή. Το χρώμα εκφράζεται από την CIE με μαθηματικές τιμές οι οποίες προκύπτουν από μαθηματικές εξισώσεις. Η προσπάθεια να προσδιοριστεί επακριβώς το χρώμα ξεκίνησε στις αρχές του 19ου αιώνα με την δημιουργία χρωματικών μοντέλων, χώρων δηλαδή που σε κάθε χρώμα αντιστοιχούν αριθμητικές συντεταγμένες. Τελικά, περίπου το 1930, η CIE εισαγάγει το χρωματικό μοντέλο RGB με βάση την αρχή των τριών διεγέρσεων του ανθρώπινου οφθαλμού στο κόκκινο (Red) στο πράσινο (Green) και στο μπλε (Blue).

3.6.1 Το χρωματικό μοντέλο RGB

Το χρωματικό μοντέλο RGB βασίζεται στα τρία βασικά χρώματα: Κόκκινο (R), Πράσινο (G) και Μπλε (B) και στο γεγονός πως προσθέτοντας στις κατάλληλες αναλογίες τα τρία αυτά χρώματα μπορούμε να πάρουμε οποιοδήποτε άλλο. Ειδικά συνδυάζοντάς τα ανά δύο παίρνουμε τα τρία δευτερεύοντα χρώματα, Κίτρινο (Y) (Κόκκινο και Πράσινο) , Κυανό (C) (Πράσινο και Μπλε) και Ιώδες (M) (Μπλε και Κόκκινο) όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.4:



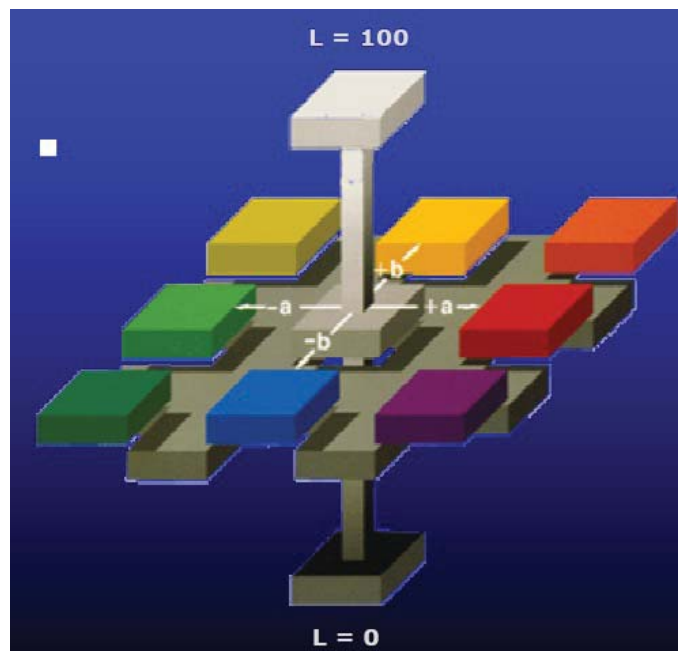
Σχήμα 3.4: Μετατροπές των βασικών χρωμάτων κόκκινο, πράσινο και μπλε

Η απόχρωση, η φωτεινότητα και ο κορεσμός ενός χρώματος στο χρωματικό μοντέλο RGB εξαρτώνται και στα τρία από τις τρεις συντεταγμένες. Αλλάζοντας οποιαδήποτε από αυτές αλλάζουν και τα τρία χαρακτηριστικά του χρώματος. Αυτό αποτελεί ένα σχετικό μειονέκτημα του μοντέλου ως προς την επεξεργασία απέναντι σε άλλα. Το RGB είναι όμως πιο κοντά από κάθε άλλο μοντέλο στο επίπεδο της φυσικής λειτουργίας των μέσων απεικόνισης όπως οι τηλεοράσεις και οι οθόνες των υπολογιστών. Ένα άλλο μειονέκτημα του μοντέλου είναι ότι είναι "device dependent", εξαρτάται δηλαδή από τη συσκευή απεικόνισης με αποτέλεσμα ίδιες συντεταγμένες να δίνουν διαφορετικά χρώματα σε διαφορετικές συσκευές, ή με διαφορετικές ρυθμίσεις της ίδιας συσκευής. Εκτός του RGB υπάρχουν και άλλα χρωματικά μοντέλα όπως το CIELab, το CMY(K), το HSB κ.α τα οποία χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία ψηφιακής εικόνας. Από όλα αυτά τα χρωματικά μοντέλα τα οποία έχουν δημιουργηθεί θα γίνει αναλυτικότερη αναφορά μόνο στο CIELab, λόγω της ευρείας χρήσης του στην αντικειμενική ποιοτική αξιολόγηση του χρώματος των τροφίμων.

3.6.2 Το χρωματικό μοντέλο CIELab

Το χρωματικό μοντέλο CIELab ή L^* , a^* , b^* παρουσιάστηκε από την CIE το 1976. Πρόκειται για ένα ομοιόμορφο οπτικά χρωματικό χώρο (uniform color space)

ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών. Το κάθε χρώμα περιγράφεται από 3 κανάλια ή συντεταγμένες ή παράγοντες όπως και στον χρωματικό χώρο RGB. Στο CIE Lab χρωματικό μοντέλο ή σύστημα οι χρωματικές συντεταγμένες ή χρωματικοί παράγοντες ονομάζονται L^* , a^* και b^* , (γι' αυτό και η ονομασία) και απεικονίζονται σε τρισδιάστατο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων. Ο παράγοντας L^* (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό) ενώ οι παράγοντες a^* και b^* την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Θετικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου (σχήμα 3.4). Αρνητικές τιμές του a^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου. Αρνητικές τιμές b^* αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε.

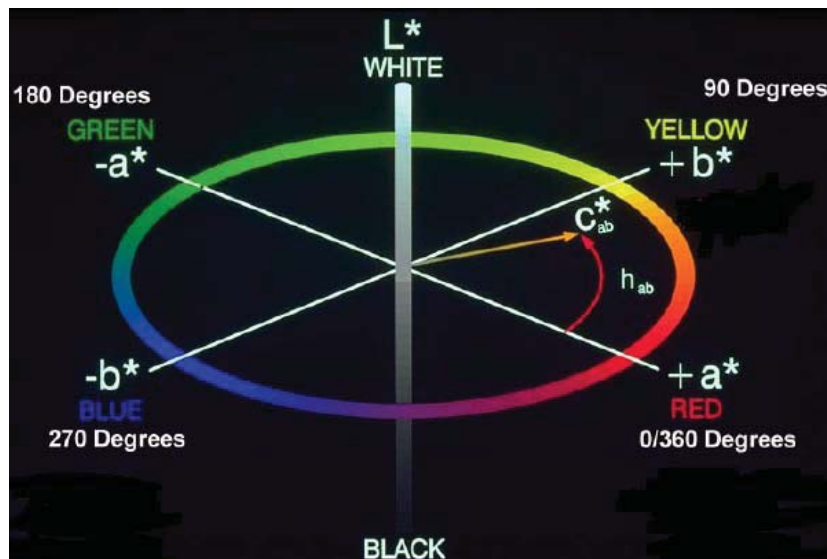


Σχήμα 3.5: A. $L^* = 100$ (λευκό)- $L^* = 0$ (μαύρο) B. a^* πράσινο / κόκκινο C. b^* μπλε / Κίτρινο

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό αυτού του χρωματικού μοντέλου είναι η ανεξαρτησία των πληροφοριών φωτεινότητας και χρώματος, που μας δίνει πάρα

πολλές δυνατότητες. Ο παράγοντας L^* δηλαδή περιγράφει την άσπρη μαύρη εκδοχή του προς εξέταση αντικειμένου με διευρυμένο συνήθως φάσμα. Το μοντέλο CIE Lab είναι ένας τεράστιος χρωματικός χώρος. Είναι υπερσύνολο και του RGB και του CMYK καθώς και όλων των άλλων χρωματικών μοντέλων. Αν φτάσουμε στα όριά του, προκύπτουν χρώματα πρωτόγνωρα ή εξωπραγματικά, έξω από τις δυνατότητες πολλών συσκευών απεικόνισης. Τέλος πολύ σημαντικό είναι ότι το χρωματικό μοντέλο CIE Lab είναι 'device independent' ανεξάρτητο δηλαδή από ιδιότητες συσκευών καταγραφής ή απεικόνισης κάτι που δεν συμβαίνει με τα υπόλοιπα χρωματικά μοντέλα.

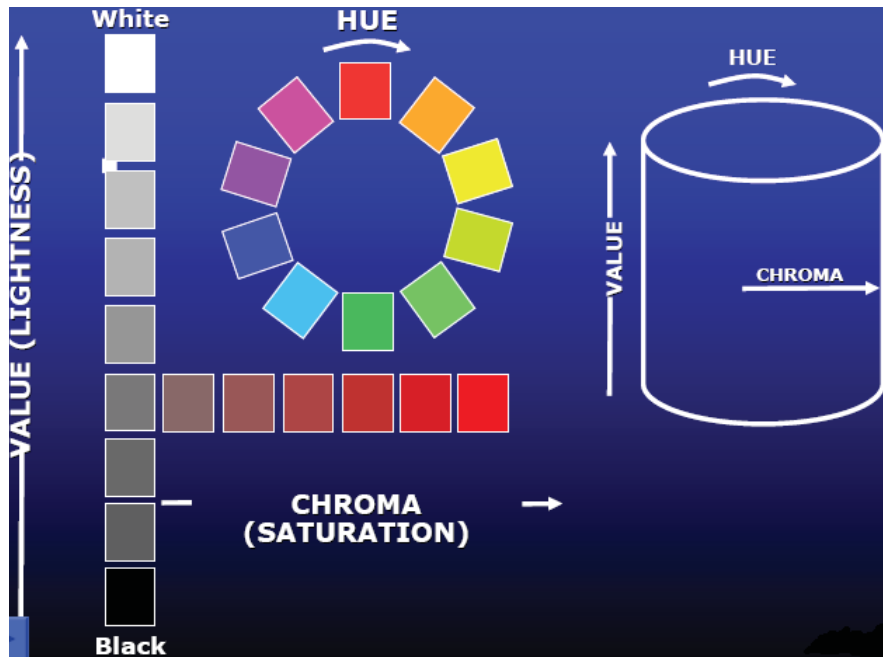
Το χρωματικό μοντέλο που περιγράφεται CIE Lab, μπορεί να αναπαρασταθεί και σε κυλινδρικό σύστημα πολικών συντεταγμένων με το μοντέλο CIE L^* , C^* , h (Σχ. 3.5).



Σχήμα 3.6: Απεικόνιση του χρωματικού μοντέλου CIE Lab σε κυλινδρικό σύστημα συντεταγμένων L^* , C^* και h .

- Όπου L^* είναι η φωτεινότητα (Lightness)

- C* (Chroma): Χρωματική πυκνότητα: Προσδιορίζει την συγκέντρωση δηλαδή την ένταση ή την καθαρότητα του χρώματος ή διαφορετικά τη σχέση μεταξύ της έντασης και της φωτεινότητας της προς μελέτη απόχρωσης.
- Χροιά h (hue angle): Μετράται σε μοίρες και προσδιορίζει την απόχρωση (Σχ.3.6) παίρνοντας τιμές 0° για το κόκκινο-πορφυρό, 90° για το κίτρινο, 180° για το γαλαζοπράσινο και 270° για το μπλε.



Σχήμα 3.7: Απεικόνιση της χροιάς για το χρωματικό μοντέλο CIE Lab.

Ο παράγοντας C^* υπολογίζεται από την εξίσωση:

- $C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$

Για τον υπολογισμό του παράγοντα h διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις:

- $h = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$ όταν $a^* > 0$ και $b^* \geq 0$
- $h = 0^\circ$ όταν $a^* = 0$ και $b^* = 0$
- $h = 90^\circ$ όταν $a^* = 0$ και $b^* > 0$
- $h = 180^\circ + \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$ όταν $a^* < 0$
- $h = 270^\circ$ όταν $a^* = 0$ και $b^* < 0$

$h = 360^\circ + \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$ όταν $a^* > 0$ και $b^* < 0$

Σχήμα 3.8: Εξισώσεις υπολογισμού του C^* , κατά το χρωματικό μοντέλο CIE Lab.

Με βάση την αρχή της ισοδύναμης διέγερσης των R, G και B δημιουργήθηκαν τα διάφορα όργανα μέτρησης των χρωμάτων, τα οποία φυσικά βελτιώνονται με το χρόνο ή οδηγούν στη δημιουργία διαφορετικών και περισσότερο εξελιγμένων οργάνων μέτρησης, με αρχή τα τριχρωματικά χρωματομέτρα ή χρωματομέτρα τριπλής διέγερσης (Tristimulus Colorimeter).

Τα νεότερα και βελτιωμένα όργανα παίρνουν τις απορροφήσεις σε συγκεκριμένα μήκη κύματος δίνοντας αποτελέσματα των χρωματικών παραγόντων ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο χρωματικό μοντέλο π.χ. CIE Lab. Με τα όργανα αυτά είναι δυνατή η μέτρηση μιας απόχρωσης άρα και των διαφόρων αποχρώσεων.

Παρόλο ότι οι αισθητήρες των χρωματομέτρων με την βοήθεια ειδικών φίλτρων προσομοιάζουν την λειτουργία του ανθρώπινου οφθαλμού οι μετρήσεις γίνονται με προκαθορισμένη φωτεινή πηγή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι συνθήκες αξιολόγησης του χρώματος να είναι πάντα οι ίδιες ανεξάρτητα με τις εξωτερικές συνθήκες (νύχτα ή μέρα, εσωτερικός ή εξωτερικός χώρος). Η χρωματομετρική αυτή μέθοδος αξιολογεί πολύ μικρές μόνο επιφάνειες, των προϊόντων (διαμέτρου 8mm) κάθε φορά, με αποτέλεσμα η αξιοπιστία της να είναι συνάρτηση της πυκνότητας των λαμβανομένων χρωματομετρικών μετρήσεων, που τελικά οδηγούν σε αδιέξοδο χρονοεργασιακό.

3.7 Δείκτες ποιότητας τροφίμων

Η ποιότητα στα τρόφιμα αφήνει περιθώρια υποκειμενικότητας, αλλά σίγουρα καθορίζεται από αντικειμενικά κριτήρια. Ειδικότερα σε τρόφιμα, τα λειτουργούν ως υποκαταστάτες κάποιων άλλων, η σύγκριση με βάση την ποιότητα είναι αντανakλαστική συμπεριφορά του καταναλωτή. Το φαινόμενο αυτό επαυξάνεται στην περίπτωση που οι γονείς θα διαλέξουν το υποκατάστατο του μητρικού γάλακτος, την σκόνη γάλακτος.

Η έννοια της ποιότητας είναι σύνθετη και αποτελείται από τους λεγόμενους "συντελεστές ποιότητας". Πρόκειται για συνιστώσες του σύνθετου όρου που εξαρτώνται από τα υλικά και τις μεθόδους τεχνολογίας και χωρίζονται σε τέσσερις βασικές κατηγορίες:

- λειτουργικά χαρακτηριστικά
- ποσοτικά χαρακτηριστικά (αναλογία συστατικών, βάρος, απόδοση)
- οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (εμφάνιση, υφή, γεύση, οσμή)
- μη εμφανή χαρακτηριστικά (θρεπτική αξία, υγιεινή κατάσταση, διατηρησιμότητα) (Τζια, 1994, Τζια, 1997).

Τόσο ο γενικός όρος "ποιότητα" όσο και ο ειδικότερος "διατηρησιμότητα" είναι σημαντικά χαρακτηριστικά των τροφίμων που απασχολούν όχι μόνο τους ανθρώπους που σχετίζονται με την παραγωγική διαδικασία, αλλά και τους καταναλωτές, καθώς επίσης και τους υπεύθυνους των οργανισμών ελέγχου των τροφίμων. Ο περιεκτικότερος ορισμός ποιότητας τροφίμου έχει δοθεί από τους Amerine et al., (1965) και βρίσκει σύμφωνο πλήθος άλλων επιστημόνων (Kramer and Twigg, 1968, Taoukis et al., 1997).

Ορίζεται ως "το σύνολο εκείνων των χαρακτηριστικών, τα οποία επιτρέπουν το διαχωρισμό του και έχουν σημασία για τον καθορισμό του βαθμού αποδεκτότητάς του από τον καταναλωτή". Τα τρόφιμα βέβαια είναι σύνθετα συστήματα, βιολογικά και φυσικοχημικά ενεργά, με αποτέλεσμα να υφίστανται συνεχείς μεταβολές στα χαρακτηριστικά τους και να οδεύουν με την πάροδο του χρόνου σε φθίνοντα

επίπεδα ποιότητας, με ταχύτητα που εξαρτάται από τη σύνθεση, τα υλικά συσκευασίας και τις συνθήκες αποθήκευσης και διανομής του προϊόντος. Επομένως, όπως είναι φανερό, για κάθε τρόφιμο υπάρχει ένα οριακό χρονικό διάστημα, μετά την παραγωγή του, στη διάρκεια του οποίου αυτό διατηρεί την ποιότητα του σε ικανοποιητικό οργανοληπτικό, θρεπτικό και μικροβιολογικό επίπεδο. Αυτό το χρονικό διάστημα ορίζεται γενικά ως διατηρησιμότητα ή διάρκεια ζωής (shelf life) του τροφίμου.

3.8 Κινητική αντιδράσεων αλλοίωσης τροφίμων

3.8.1 Βασικές αρχές

Εφαρμόζοντας τις θεμελιώδεις αρχές της κινητικής των χημικών δράσεων, ο ρυθμός της μεταβολής της ποιότητας του τροφίμου, μπορεί να εκφρασθεί ως συνάρτηση της σύστασης του τροφίμου και μιας σειράς περιβαλλοντικών παραμέτρων (Saguy and Karel 1980):

$$\frac{dQ}{dt} = F(C_i, E_j) \quad (\text{Εξ. 3.19})$$

όπου C_i είναι ενδογενείς παράμετροι του τροφίμου, όπως συγκέντρωση αντιδρώντων συστατικών, ανόργανοι καταλύτες, ένζυμα, παρεμποδιστές, pH, ενεργότητα νερού, μικροβιακή χλωρίδα, και E_j είναι παράμετροι περιβάλλοντος (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ολική πίεση, μερική πίεση περιβαλλόντων αερίων, όπως CO₂, N₂, O₂, φως, μηχανικές καταπονήσεις).

Πρώτο βήμα στη κινητική μελέτη είναι η αναγνώριση των χημικών και βιολογικών αντιδράσεων που επηρεάζουν την ποιότητα και την ασφάλεια του τροφίμου, εστιάζοντας σε εκείνες που έχουν την πιο δραστική επίδραση στην υποβάθμιση της ποιότητας. Παραβλέποντας την επιρροή των περιβαλλοντικών παραμέτρων, θεωρώντας ότι αυτές είναι σταθερές ή παίζουν αμελητέο ρόλο,

αναπτύσσεται ένα απλοποιημένο σχήμα που απεικονίζει την επίδραση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων ουσιών. Ο απώτερος στόχος είναι να εκφρασθεί μαθηματικά η μεταβολή της συγκέντρωσης των συστατικών που σχετίζονται με την ποιοτική υποβάθμιση σε συνάρτηση με το χρόνο. Για μοριακές, μη αντιστρεπτές αντιδράσεις, ισχύει το παρακάτω σχήμα:



όπου A_j είναι τα αντιδρώντα συστατικά, μ_j οι αντίστοιχοι στοιχειομετρικοί συντελεστές, P τα προϊόντα και k_f η σταθερά της αντίδρασης. Ο ρυθμός της παραπάνω αντίδρασης δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$r = -\frac{1}{\mu_j} \frac{d[A_j]}{dt} = k_f [A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_m]^{n_m} \quad (\text{Εξ. 3.21})$$

όπου n_m είναι η τάξη της αντίδρασης ως προς τις ουσίες A_j (για πραγματικές μοριακές αντιδράσεις $n_m = \mu_j$).

Για ισορροπίες αντίστοιχα ισχύει:



και

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = +\frac{d[C]}{dt} = +\frac{d[D]}{dt} = k_f [A]^\alpha [B]^\beta - k_b [C]^\gamma [D]^\delta \quad (\text{Εξ. 3.23})$$

Για την πλειονότητα των συστημάτων των τροφίμων, είτε ο ρυθμός k_b είναι αμελητέος σε σχέση με τον k_f είτε για τη χρονική περίοδο που εξετάζεται, βρίσκονται μακριά από συνθήκες ισορροπίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η συγκέντρωση του αντιδρώντος που επηρεάζει την ποιότητα είναι ο περιοριστικός παράγοντας, ενώ, εφόσον τα υπόλοιπα συστατικά είναι σε περίσσεια, η μεταβολή τους με το χρόνο θεωρείται αμελητέα. Έτσι, η εξίσωση της απώλειας ποιότητας μπορεί να εκφρασθεί ως προς συγκεκριμένα αντιδρώντα συστατικά:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_f' [A]^\alpha \quad (\text{Εξ. 3.24})$$

όπου α είναι μια φαινόμενη ή ψευδο – τάξη της αντίδρασης του συστατικού A και k_f' είναι ο φαινόμενος ρυθμός της αντίδρασης.

Με βάση την παραπάνω ανάλυση και αναγνωρίζοντας την πολυπλοκότητα των τροφίμων, η ποιοτική τους υποβάθμιση και η απώλεια της διατηρησιμότητάς τους σηματοδοτείται στην πράξη είτε από την απώλεια ενός επιθυμητού χαρακτηριστικού (λ.χ. θρεπτικό συστατικό, χαρακτηριστικό άρωμα κλπ) ή το σχηματισμό ενός ανεπιθύμητου συστατικού (λ.χ. off-flavors, αποχρωματισμός). Οι ρυθμοί απώλειας ενός συστατικού A και σχηματισμού μιας ουσίας B εκφράζονται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση 3.25:

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m, \quad r_B = \frac{d[B]}{dt} = k'[B]^n \quad (\text{Εξ. 3.25})$$

όπου οι δείκτες ποιότητας A και B είναι συνήθως μετρήσιμες χημικές, φυσικές, μικροβιολογικές ή οργανοληπτικές παράμετροι, χαρακτηριστικές για κάθε τρόφιμο. Τα k, k' είναι οι σταθερές του φαινόμενου ρυθμού της αντίδρασης και τα m, m' οι αντίστοιχες τάξεις της αντίδρασης. Στο σημείο αυτό, κρίνεται απαραίτητο να διευκρινιστεί για άλλη μια φορά ότι η εξίσωση (5.7) δεν αντιπροσωπεύει τους πραγματικούς μηχανισμούς των αντίστοιχων αντιδράσεων και τα m, m' δεν είναι απαραίτητα οι πραγματικές τάξεις των αντιδράσεων αλλά φαινόμενες ή ψευδο-τάξεις. Τα παραπάνω μεγέθη (k, k', m, m') υπολογίζονται με προσαρμογή των μετρούμενων μεταβολών των A και B σε σχέση με το χρόνο είτε με διαφορική επίλυση είτε με τη χρήση ολοκληρωτικής μεθόδου.

Ειδικότερα, σύμφωνα με τη μέθοδο ολοκλήρωσης, οι μεταβλητές της εξίσωσης 3.25 διαχωρίζονται και πραγματοποιείται ολοκλήρωση, οπότε προκύπτει η παρακάτω εξίσωση:

$$-\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^m} = kt = Q(A) \quad (\text{Εξ. 3.26})$$

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

Όπως είναι φανερό από τα παραπάνω, ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης, προκύπτουν και διαφορετικές συναρτήσεις ποιότητας. Στον πίνακα 3.1 παρατίθενται κάποια χαρακτηριστικά παραδείγματα αντιδράσεων, οι συναρτήσεις ποιότητας και ο χρόνος ημίσειας ζωής (χρόνος μείωσης κατά 50% της συγκέντρωσης του δείκτη A) για διάφορες τάξεις αντίδρασης.

Πίνακας 3.1 : Συναρτήσεις ποιότητας, χρόνος ζωής και παραδείγματα δράσεων στα τρόφιμα για διάφορες τάξεις αντίδρασης.

Φαινόμενη τάξη αντίδρασης	Συνάρτηση ποιότητας $Q(A)_t$	Ημίσεια ζωή $t_{1/2}$	Παραδείγματα αντιδράσεων
0	$A_0 - A_t$	$A_0 / (2k_0)$	<ul style="list-style-type: none"> • Συνολική ποιότητα κατεψυγμένων τροφίμων • Μη ενζυματικό μαύρισμα
1	$\ln(A_0/A_t)$	$\ln 2 / k_1$	<ul style="list-style-type: none"> • Απώλεια βιταμινών • Μικροβιακή ανάπτυξη
2	$1/A_t - 1/A_0$	$1 / (k_2 A_0)$	
m (m≠1)	$\frac{1}{m-1} (A_t^{1-m} - A_0^{1-m})$	$\frac{2^{m-1} - 1}{k_m (m-1)} A_0^{1-m}$	

3.8.2 Επίδραση θερμοκρασίας

Η κινητική προσέγγιση της 3.8.1 βασίζεται στη θεμελιώδη παραδοχή ότι οι περιβαλλοντικοί παράγοντες παραμένουν σταθεροί. Στην πραγματικότητα όμως, ένα μοντέλο διατηρησιμότητας δεν εξαρτάται μόνο από το ίδιο το τρόφιμο, αλλά πρέπει να περιλαμβάνει και την επίδραση μιας σειράς εξωγενών παραμέτρων, που αποτυπώνεται στο ρυθμό της αντίδρασης ($k=k(E_j)$, όπου E_j οι διάφοροι περιβαλλοντικοί παράγοντες). Η θερμοκρασία αναμφίβολα αποτελεί μια από τις πλέον αν όχι την περισσότερο σημαντική παράμετρο, και η εξίσωση Arrhenius είναι η πιο διαδεδομένη σχέση που περιγράφει την επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της αντίδρασης. Η θεωρητική της ανάπτυξη ξεκίνησε από αντιστρεπτές μοριακές χημικές αντιδράσεις και επεκτάθηκε και σε άλλα πιο περίπλοκα χημικά και φυσικά φαινόμενα (ιξώδες, διάχυση, απορρόφηση), μεταξύ των οποίων και η

απώλεια ποιότητας στα τρόφιμα. Η μορφή της εξίσωσης Arrhenius απεικονίζεται στην εξίσωση 5.9:

$$k = k_A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \Rightarrow \ln k = \ln k_A - \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Εξ. 3.27})$$

όπου k_A η σταθερά της αντίδρασης και E_A το επιπλέον ενεργειακό φράγμα που πρέπει να υπερβεί ο παράγοντας A για να σχηματιστούν τα προϊόντα υποβάθμισης, που ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης. Εναλλακτικά της εξ. 5.9, συχνά προτείνεται στη βιβλιογραφία η χρήση μιας θερμοκρασίας αναφοράς, που θα είναι χαρακτηριστική του θερμοκρασιακού εύρους της διεργασίας που μελετάται. Η τροποποιημένη εξίσωση έχει τη μορφή που φαίνεται στην εξ. 5.10, όπου το k_{ref} αναφέρεται στο ρυθμό της αντίδρασης σε θερμοκρασία T_{ref} :

$$k = k_{ref} \exp\left(-\frac{E_A}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right]\right) \Rightarrow \ln k = \ln k_{ref} - \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right) \quad (\text{Εξ. 3.28})$$

Οι παράμετροι της εξίσωσης Arrhenius προσδιορίζονται με τη βοήθεια διαγράμματος $\ln k - 1/T$ και γραμμική παλινδρόμηση, η οποία άλλωστε είναι απαραίτητη και για τον προσδιορισμό των ορίων των παραμέτρων αυτών για 95% διάστημα εμπιστοσύνης. Προκειμένου τα όρια αυτά να είναι στενά, θα πρέπει η κινητική μελέτη να περιλαμβάνει ικανοποιητικό αριθμό θερμοκρασιών.

Ένας εναλλακτικός τρόπος ποσοτικοποίησης της επίδρασης της θερμοκρασίας στο ρυθμό μιας αντίδρασης που χρησιμοποιείται σε παλαιότερη βιβλιογραφία και στη βιομηχανική πρακτική, είναι το μέγεθος Q_{10} . Αυτό εκφράζει το λόγο των σταθερών της αντίδρασης για θερμοκρασίες που διαφέρουν κατά 10°C , ή, εναλλακτικά, ορίζεται ως η μεταβολή στο χρόνο ζωής t_s ενός προϊόντος, δηλαδή ο χρόνος στον οποίο οι δείκτες ποιότητας A ή B φτάνουν σε μη αποδεκτά όρια, όταν το τρόφιμο αποθηκεύεται σε θερμοκρασία κατά 10° υψηλότερη. Ισχύει, επομένως:

$$Q_{10} = \frac{k(T+10)}{k(T)} = \frac{t_s(T)}{t_s(T+10)} \quad (\text{Εξ. 3.29})$$

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

$$k(T) = k_0 e^{bt} \Rightarrow \ln k = \ln k_0 + bt \quad (\text{Εξ. 3.30})$$

που σημαίνει όταν αν κατασκευαστεί διάγραμμα $\ln k-T$, θα προκύψει ευθεία, όπως άλλωστε και στην απεικόνιση $\ln \theta-T$ (διάγραμμα διατηρησιμότητας, shelf life plots).

Τα διαγράμματα αυτά είναι ευθείες μόνο σε στενές θερμοκρασιακές ζώνες των 10 ή 20°C, για τις οποίες και τα δεδομένα από τα διαγράμματα Arrhenius δίνουν ευθεία γραμμή στο διάγραμμα διατηρησιμότητας, δηλαδή τα Q_{10} και b είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας:

$$\ln Q_{10} = 10b = \frac{E_A}{R} \frac{10}{T(T+10)} \quad (\text{Εξ. 3.31})$$

Η εξάρτηση του Q_{10} και του b από τη θερμοκρασία γίνεται πιο έντονη όσο πιο ευαίσθητη είναι η αντίδραση στη θερμοκρασία, γι αυτό και η εφαρμογή του απλού διαγράμματος διατηρησιμότητας και το μέγεθος του Q_{10} περιορίζονται σε μικρό εύρος θερμοκρασιών, ενώ οποιαδήποτε προεκβολή σε τιμή θερμοκρασίας σε ευρύτερη περιοχή ενδέχεται να είναι ανακριβής.

3.9 Η Μεθοδολογία για τον καθορισμό του χρόνου ζωής

3.9.1 Ολοκληρωμένες μέθοδοι προσδιορισμού της διατηρησιμότητας

Η διάρκεια ζωής αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα κάθε τροφίμου όπως διαφαίνεται και τον Πίνακα 5.3. Είναι σημαντικό να την γνωρίζουν όλοι όσοι εμπλέκονται με τα τρόφιμα (καλλιεργητές, προμηθευτές, καταναλωτές). Η διάρκεια ζωής ενός τροφίμου ορίζεται ως ο χρόνος που μεσολαβεί από την παραγωγή και τη συσκευασία ενός προϊόντος έως τη στιγμή που γίνεται μη αποδεκτό κάτω από τις συνιστάμενες συνθήκες αποθήκευσης.

Η αποθήκευση και η διανομή αποτελούν απαραίτητους κρίκους στην τροφική αλυσίδα. Η ποιότητα και η ασφάλεια των τροφίμων υπαγορεύουν τις συνθήκες και

τη μέγιστη διάρκεια των διαδικασιών αυτών αν και στα περισσότερα τρόφιμα η υποβάθμιση τους γίνεται σταδιακά.

Μια ολοκληρωμένη προσέγγιση της ποιότητας πρέπει να περιλαμβάνει όλες τις φάσεις ενός τροφίμου, από την παραλαβή και την επεξεργασία του έως την κατανάλωσή του. Πιο συγκεκριμένα για ένα παρασκευασμένο προϊόν περιλαμβάνει:

Σχεδιασμός προϊόντος (που περιλαμβάνει ανάλυση κινδύνου για να διασφαλίσει την ασφάλεια)

Προδιαγραφές και δοκιμές των συστατικών και των υλικών συσκευασίας

Διεργασίες παραγωγής

Μεταφορά, αποθήκευση διανομή

Αποθήκευση στο σπίτι και κατανάλωση

Περιβαλλοντική επίδραση

Εφόσον το τρόφιμο πρέπει να είναι ασφαλές και ποιοτικά αποδεκτό όταν καταναλώνεται η διάρκεια ζωής του αποτελεί μια απαραίτητη προδιαγραφή του σχεδιασμού του προϊόντος.

Ο καθορισμός της διάρκειας ζωής ενός νέου προϊόντος απαιτεί συχνά την αποθήκευση για συγκεκριμένη χρονική περίοδο δειγμάτων από τα αρχικά στάδια επεξεργασίας και την αρχική παραγωγή. Μέσα από αυτή την εκτίμηση μπορούν να αναγνωριστούν και να αποφευχθούν ή να ελεγχθούν τυχόν προβλήματα στην αποθήκευση προτού το προϊόν πάει στην παραγωγή.

Τα δείγματα που αποθηκεύονται μέχρι και την ορισμένη διάρκεια ζωής του προϊόντος πρέπει επίσης να έχουν εκτιμηθεί, έτσι ώστε οποιαδήποτε αλλαγή στην αποθήκευση να μπορεί να σημειωθεί, και να ληφθούν οι κατάλληλες ενέργειες εάν είναι απαραίτητο. Επιπλέον ένα σύστημα καταγραφής παραπόνων των καταναλωτών μπορεί να βοηθήσει στην εκτίμηση της διάρκειας ζωής παρέχοντας έγκαιρη προειδοποίηση για τυχόν υπάρχοντα προβλήματα. Τέλος, ένα ενημερωμένο, λειτουργικό και αποτελεσματικό σύστημα ανάκλησης προϊόντων είναι η τελευταία λύση εάν προκύψει η ανάγκη να ανακληθεί ένα επισφαλές ή ελαττωματικό προϊόν.

Ο παρασκευαστής του τροφίμου είναι υπεύθυνος για τις περισσότερες διαδικασίες βελτίωσης και επιπλέον για τον καθορισμό της διάρκειας ζωής κατά την παραγωγή του προϊόντος αλλά και για την παρακολούθηση και όταν αρχίσει η κανονική παραγωγή.

Επομένως είναι προφανές ότι προκειμένου να εκτιμηθεί σωστά η διάρκεια ζωής των τροφίμων πρέπει να υπάρχει στην αντίστοιχη εταιρεία ένα αποτελεσματικό σύστημα διαχείρισης της ασφάλειας και της ποιότητας του τροφίμου.

3.9.2 Νομοθεσία τροφίμων και διάρκεια ζωής

Η νομοθεσία για τα τρόφιμα στις περισσότερες αναπτυγμένες χώρες απαιτεί τα συσκευασμένα τρόφιμα να έχουν μια ημερομηνία λήξης. Εάν το τρόφιμο αλλοιώνεται εύκολα μικροβιολογικά η ένδειξη της ημερομηνίας αλλάζει, καθώς το τρόφιμο μπορεί εάν καταναλωθεί μετά από την αναγραφόμενη ημερομηνία να αποτελέσει κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Η ημερομηνία λήξης που συνήθως αναγράφεται πάνω στη συσκευασία ως «ανάλωση πριν» είναι η ημερομηνία μέχρι την οποία ενώ καταναλωθεί το τρόφιμο διατηρεί τις ιδιότητές του εάν έχει αποθηκευτεί σωστά. Επιπλέον αναγράφονται οδηγίες για την αποθήκευση του τροφίμου. Θα πρέπει η καταγραφή των παραπάνω δεδομένων να είναι σαφής και να εγγυάται ότι οι ιδιότητες των τροφίμων δε θα μεταβληθούν μέχρι το τέλος της διάρκειας ζωής του. Για παράδειγμα στην περίπτωση της μαγιονέζας και της κρέμας να μην υπάρχει διαχωρισμός της υδατικής και της λιπαρής φάσης.

Συνήθως οι πωλητές προτιμούν να προμηθεύονται προϊόντα με μεγάλη διάρκεια ζωής έτσι ώστε να προλαβαίνουν εγκαίρως να καταναλωθούν.

3.9.3 Τρόποι ποιοτικής υποβάθμισης του τροφίμου κατά την αποθήκευση

Οι ιδιότητες των τροφίμων μεταβάλλονται σταδιακά κατά την αποθήκευσή τους και οι μεταβολές αυτές σε ορισμένες περιπτώσεις οδηγούν σε λιγότερο ελκυστικά και εύγευστα τρόφιμα και τελικά ακατάλληλα για κατανάλωση.

Το λάδι διαχωρίζεται από γαλακτωματοποιητικά προϊόντα και προσδίδει ανεπιθύμητα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά στο τρόφιμο. Πολλά συστατικά των τροφίμων υφίστανται μεταβολές παρουσία οξυγόνου. Επιπλέον υπάρχει περίπτωση σε ορισμένα τρόφιμα που η συσκευασία τους περιέχει κασσίτερο, εάν αυτός υπερβαίνει έστω και λίγο τα όρια που επιβάλλονται από το νόμο, να γίνει ανάκληση των προϊόντων, καθώς ο κασσίτερος μπορεί να προκαλέσει στομαχικές διαταραχές.

Το γυαλί είναι αδρανές για όλα τα τρόφιμα και έτσι δεν επηρεάζεται από το οξυγόνο και μεταβολές στο χρώμα και τη γεύση μπορούν να συμβούν στο στρώμα του συσκευασμένου τροφίμου που βρίσκεται σε επαφή με το γυαλί και οφείλεται στην παρουσία οξυγόνου που εισέρχεται από το πώμα λόγω μη καλής επαφής του. Σφραγισμένες πλαστικές συσκευασίες χρησιμοποιούνται για τρόφιμα με μεγάλη διάρκεια ζωής μπορεί να δώσουν πιο γρήγορες οξειδωτικές μεταβολές λόγω της διαπερατότητας που έχουν όλα τα πλαστικά.

Κατά την αποθήκευση των κατεψυγμένων τροφίμων, μπορεί να εμφανιστούν λευκές περιοχές λόγω της εξάχνωσης των υδρατμών. Κάποια τρόφιμα όπως τα λαχανικά μπορεί να αλλάξουν χρώμα κατά τη διάρκεια της κατάψυξης. Ανάπτυξη κρυστάλλων πάγου και άλλες φυσικές αλλαγές στις σως μπορεί προσδώσει στο τρόφιμο μια κοκκώδη αίσθηση στο στόμα αντί για απαλή υφή. Τα παγωτά μπορεί να χάσουν όγκο λόγω της απώλειας αέρα που ενσωματώνεται κατά την Παρασκευή τους.

Σε ξηρά τρόφιμα, τα ευαίσθητα στο οξυγόνο συστατικά μπορεί να εκτίθενται περισσότερο από ότι στα ίδια τρόφιμα όταν είναι φρέσκα. Απώλεια τραγανότητας μπορεί να προκληθεί αρκετά γρήγορα αν το τρόφιμο είναι υγροσκοπικό εκτός αν χρησιμοποιηθεί κατάλληλη συσκευασία.

Στα φρέσκα τρόφιμα η υποβάθμιση είναι ταχεία λόγω της ύπαρξης μικροοργανισμών. Στα ψημένα τρόφιμα οι μεταβολές μπορεί να οφείλονται εν μέρει στις αλλαγές της δομής των συστατικών που περιέχουν άμυλο.

3.9.4 Η σημασία της διάρκειας ζωής των τροφίμων στην ποιότητα και στη διανομή τους.

Η παραγωγή προϊόντων με μία αποδεκτή ποιότητα και διάρκεια ζωής αντιπροσωπευτική της χρήσης για την οποία προορίζονται μαζί με τη σωστή επικοινωνία με τον καταναλωτή γι'αυτήν είναι πολύ σημαντικές παράμετροι για τον παραγωγό, το διανομέα και τον καταναλωτή. Μεγάλη σημασία έχει το να φτάσει το τρόφιμο στον καταναλωτή σε μία καλή κατάσταση και να διατηρήσει την ποιότητά του για όσο χρόνο αναμένεται από τον παρασκευαστή, περιλαμβάνοντας την περίοδο μετά το άνοιγμα της συσκευασίας αν έχει χρησιμοποιηθεί σωστά.

Η ποιότητα του τροφίμου πριν και μετά την περίοδο αποθήκευσης πρέπει να είναι όμοια και επιπλέον αποδεκτή.

Αν και οι απαιτήσεις των καταναλωτών και ο ρυθμός παραγωγής των προϊόντων έπρεπε να ταυτίζονται με την ελαχιστοποίηση του χρόνου αποθήκευσης, ορισμένες μη προβλέψιμες διακυμάνσεις στην προτίμηση των καταναλωτών έχουν σαν αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη παραμονή προϊόντων. Για ορισμένα τρόφιμα όπως κάποια προϊόντα αρτοποιίας η αποθήκευση υπο κατάψυξη μπορεί να διευρύνει χρονικά τη διάρκεια ζωής τους. Επιπλέον, πολλά τρόφιμα διανέμονται σε εθνικό ή πολυεθνικό επίπεδο, έτσι χρόνος απαιτείται για τη μεταφορά, το χειρισμό, και την αποθήκευση τους. Θα πρέπει επίσης να λαμβάνονται υπόψιν οι συνθήκες περιβάλλοντος.

Τέλος, ο πωλητής θα απαιτήσει το χρόνο να πουλήσει τα τρόφιμα στον καταναλωτή. Οι μεγάλοι πωλητές θα έχουν συνήθως μεγάλο απόθεμα και έτσι υπάρχει μια πραγματική ανάγκη για σχετικά σύντομη αποθήκευση, ενώ τα μικρότερα καταστήματα με τις μικρότερες ποσότητες μπορεί να χρειαστούν έναν πίο μεγαλύτερο χρόνο να πωληθούν τα τρόφιμα. Με την πολύ μεγάλη επιρροή στην αγορά, σημαντικοί λιανοπωλητές μπορούν να είναι σε θέση να απαιτήσουν στις συμβάσεις τους μια μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του προϊόντος που εμπορεύονται.

Το μεγαλύτερο βάρος θα πρέπει να δίνεται στην ποιότητα και την ασφάλεια των τροφίμων οι οποίες θα πρέπει να ακολουθούν τα νομικά πλαίσια.

3.9.5 Καθορισμός διάρκειας ζωής

Ο προσδιορισμός και ο έλεγχος της διατηρησιμότητας των τροφίμων είναι πρόβλημα που απασχολεί τις βιομηχανίες που παράγουν τα συγκεκριμένα προϊόντα. Η γνώση των παραγόντων που επιδρούν αρνητικά σε ένα τρόφιμο και οδηγούν στην αλλοίωση του, μετά την βιομηχανική παρασκευή του, καθώς και το ποσοστό της υποβάθμισης του και οι τρόποι που αυτή μπορεί να περιοριστεί ή ακόμα και να αποφευχθεί αποτελούν αποφασιστικά στοιχεία για την επιτυχή παρουσία ενός προϊόντος στην αγορά. Το χρονικό διάστημα που απαιτείται και οι περιβαλλοντικές συνθήκες στις οποίες θα εκτεθεί κάποιο τρόφιμο, για να καταλήξει στα χέρια του καταναλωτή, καθώς και ο τρόπος με τον οποίο τα παραπάνω επηρεάζουν την ποιότητα του, είναι παράμετροι που απασχολούν τον παρασκευαστή.

Ακόμα πιο μεγάλη έμφαση στον έλεγχο της διατηρησιμότητας δίνουν οι βιομηχανίες παραγωγής βρεφικών γαλάτων. Από τη μία πρόκειται για ένα εξαιρετικά εμπλουτισμένο προϊόν με βιταμίνες, ιχνοστοιχεία, λιπαρά και θρεπτικές ουσίες οι οποίες είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες σε «ασταθές» περιβάλλον. Από την άλλη πλευρά το προϊόν αυτό προορίζεται για συγκεκριμένη ομάδα ατόμων, τα βρέφη, τα οποία δεν είναι καθόλου ανθεκτικά σε τυχόν αλλοιώσεις του τροφίμου, καθώς και στην περίπτωση της πρόωρης διακοπής του θηλασμού, δεν έχουν αναπτύξει επαρκώς το ανοσοποιητικό τους σύστημα.

Οι κρατικοί κανονισμοί, που καθορίζουν τη λήξη ενός προϊόντος, βασίζονται κυρίως σε αντικειμενικές μετρήσεις της μικροβιολογικής ασφάλειας, (microbiological safety) και των δηλούμενων θρεπτικών συστατικών, (nutritional labeling), ενώ συνήθως δεν ασχολούνται με τις οργανοληπτικές μεταβολές του τροφίμου εκτός και αν αυτές είναι αποτέλεσμα κάποιου σημαντικά τοξικού συστατικού ή ενός έντονου off-flavor (δηλαδή ουσίας με δυσάρεστη γεύση που δημιουργείται από την χημική τροποποίηση κάποιας άλλης η οποία είναι επιθυμητή στο τρόφιμο). Αντίθετα ο αγοραστής ενδιαφέρεται για την οργανοληπτική διάρκεια

ζωής, εκδηλώνοντας άρνηση να αγοράσει ένα τρόφιμο του οποίου οι οργανοληπτικές ιδιότητες, την πρώτη φορά της κατανάλωσης του, δεν ήταν αυτές που αναμένονταν (Labuza, Schmidl, 1985).

Συγκεκριμένα, όμως, για τις βρεφικές τροφές υπάρχουν ακόμα περισσότερες δικλείδες ασφαλείας. Σε ό,τι αφορά τις αναπτυγμένες χώρες, κύριο λόγο έχει και η ευρωπαϊκή ένωση και αντίστοιχα το FDA στην Αμερική, η οποία με τις νόρμες και τις οδηγίες που ανακοινώνει, δεν καθορίζει μόνο την ημερομηνία λήξης του προϊόντος, αλλά ακόμα και τα συστατικά που θα εμπεριέχει και τις ποσότητες αυτών, τους ελέγχους που θα γίνονται, ακόμα και την ετικέτα του προϊόντος. Στα βρεφικά γάλατα ο οργανοληπτικός έλεγχος βγάζει άκαρπα αποτελέσματα, καθώς η γεύση είναι δύσκολο να αξιολογηθεί από έναν ενήλικα και τα άλλα κριτήρια (οσμή, όψη) παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις σε διάφορα είδη γάλακτος.

Η τελική απόφαση για τη διάρκεια ζωής ενός προϊόντος που δεν παρουσιάζει πρόβλημα ασφάλειας, λαμβάνεται συχνά από τους υπεύθυνους των τμημάτων διοίκησης και πωλήσεων. Μερικοί από τους παράγοντες που επηρεάζουν την ημερομηνία λήξης είναι η εικόνα που θέλει να παρουσιάζει η εταιρεία στην αγορά, η σημαντικότητα των οργανοληπτικών ιδιοτήτων στην ικανότητα πώλησης του προϊόντος, το σύστημα διανομής του και το κόστος συσκευασίας. Ο τελικός καθορισμός της διατηρησιμότητας απαιτεί μία σειρά πειραμάτων, με την πάροδο του χρόνου, υπό ποικίλες συνθήκες και προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην πραγματικότητα, ενώ είναι πλέον διοικητική απόφαση τι ποσοστό απώλειας ποιότητας θα επιτραπεί να παρουσιάσει το προϊόν προτού θεωρηθεί ακατάλληλο για edώδιμη χρήση.

Σε ό,τι αφορά το marketing του βρεφικού γάλακτος, ανακύπτουν ποικίλα ζητήματα. Αρχικά, υπάρχει η εσφαλμένη στάση των καταναλωτών με την ημερομηνία λήξης. Οι καταναλωτές και ιδιαίτερα οι γονείς νεογνών, θα προτιμήσουν ένα προϊόν που να λήγει σε 3 χρόνια, ακόμα και αν γνωρίζουν ήδη, ότι θα καταναλωθεί από το βρέφος μέσα σε 3-4 ημέρες. Λίγοι είναι οι γονείς που θα δώσουν στο βρέφος τους «ετοιμόληκτο» (κατά την κρίση των πολλών) γάλα, το οποίο λήγει σε λιγότερο από 1 χρόνο. Επίσης, καταχωρούνται συνεχόμενα

παράπονα στο τμήμα ποιότητας των βιομηχανιών που αφορούν τα «ειδικά» γάλατα. Είναι γνωστό πως αυτά δεν καταναλώνονται με τον ρυθμό του κανονικού γάλακτος, αλλά λαμβάνονται ως συμπλήρωμα στην καθημερινή διατροφή των βρεφών. Με αυτό τον τρόπο αυξάνονται οι πιθανότητες λανθασμένης φύλαξης (ανοιγμένο κουτί, βρεγμένο κουταλάκι μέσα στη σκόνη), οπότε αυξάνονται και οι πιθανότητες αλλοίωσης των προϊόντων, αυτών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV

Σκοπός – Υλικά και μέθοδοι

4.1 Σκοπός

Σε αυτή τη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε η βρεφική σκόνη γάλακτος της γαλλικής εταιρείας UP Medi-Eurogra S.A. με το όνομα Novalac. Οι περισσότερες εταιρείες, οι οποίες παράγουν βρεφικό γάλα, έχουν ποικιλία προϊόντων όπως γάλατα σε σκόνη 1ης, 2ης και 3ης βρεφικής ηλικίας, γάλατα (συμπληρώματα) για αναγωγές και κολικούς, ειδικά γάλατα με υδρολυμένη πρωτεΐνη για περιπτώσεις δυσανεξίας στη λακτόζη καθώς και γάλατα σε υγρή μορφή είτε για κύρια τροφή του βρέφους, είτε για επιδόρπια.

Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε το προϊόν Novalac 1, το οποίο αφορά την 1^η βρεφική ηλικία (μέχρι τους πρώτους 6 μήνες). Τα βρεφικά γάλατα 1^{ης} βρεφικής ηλικίας είναι πιο πλούσια σε θρεπτικά συστατικά, πρωτεΐνες και λίπη, συνεπώς παρουσιάζουν, συγκριτικά με τα γάλατα μεγαλύτερων ηλικιών, μεγαλύτερη ευαισθησία σε τυχόν αλλοιώσεις.

Με βάση τα παραπάνω, σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι, ακολουθώντας τις αρχές μελέτης της διατηρησιμότητας των τροφίμων, να μελετηθεί η συμπεριφορά του προϊόντος, υπό συνθήκες, μέχρι το σημείο όπου καθίσταται το τρόφιμο μη αποδεκτό και να εξαχθούν συμπεράσματα σε ό,τι αφορά την καθημερινή του χρήση.

Το πειραματικό μέρος της διπλωματικής εργασίας αποτελείται από τρία μέρη. Στο πρώτο μέρος πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των ισόθερμων ρόφησης σκόνης γάλακτος 1^{ης} βρεφικής ηλικίας και προκαθορισμένες ποσότητες για την περαιτέρω μελέτη της επιταχυνόμενης αλλοίωσης εισήχθησαν σε ενυδρεία με

κορεσμένα υδατικά διαλύματα αλάτων, ώστε οι σκόνες τελικά να έχουν τις εξής ενεργότητες 0,35 0,43 και 0,68 και να μοιραστούν σε 3 θερμοκρασίες 25°, 35°, 45° C.

Στο δεύτερο μέρος, στόχος των πειραμάτων που διεξήχθησαν ήταν η μελέτη της διατηρησιμότητας της σκόνης γάλακτος. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης και της ενεργότητας νερού στο χρόνο ζωής των προϊόντων μετά το άνοιγμα από τον καταναλωτή (secondary shelf life), λαμβάνοντας υπόψη ως δείκτη αλλοίωσης την οξείδωση των λιπαρών (Peroxide Value).

Τέλος, το τρίτο μέρος του πειράματος ήταν η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας της αποθήκευσης και της ενεργότητας νερού, μετά το άνοιγμα από τον καταναλωτή, λαμβάνοντας υπόψη ως δείκτη αλλοίωσης την μεταβολή του χρώματος της σκόνης γάλακτος.

Το προϊόν αυτό, είναι ξηρό με μεγάλη διάρκεια ζωής 2 ετών όσο είναι σφραγισμένο, εφόσον είναι αποθηκευμένα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και συσκευασμένα υπό προστατευτική ατμόσφαιρα. Ωστόσο, αυτές οι ιδανικές συνθήκες παύουν να υφίστανται από τη στιγμή που ο καταναλωτής ανοίγει το προϊόν. Αυτός είναι και ο λόγος που ο κατασκευαστής δίνει 3 εβδομάδες χρόνο ζωής μετά το άνοιγμα.

Όπως τα περισσότερα τρόφιμα, έτσι και η σκόνη γάλακτος είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στις μεταβολές τόσο της θερμοκρασίας T , όσο και της ενεργότητας νερού a_w , σε συνθήκες πέρα των κανονικών, με αποτέλεσμα να προκαλείται επιτάχυνση της αλλοίωσής της. Επομένως, είναι απαραίτητη η γνώση της διακύμανσης της διατηρησιμότητάς του συναρτήσει της θερμοκρασίας και της ενεργότητας νερού υπό την οποία είναι αποθηκευμένη, προκειμένου να μπορεί να γίνει πρόρρηση, με όσον το δυνατό μεγαλύτερη ακρίβεια της διάρκειας ζωής του. Οι βρεφικές σκόνες γάλακτος παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ώστε να μελετηθεί η διάρκεια ζωής

τους, καθώς είναι ένα ιδιαίτερα σύνθετο προϊόν και απευθύνεται σε ευαίσθητους οργανισμούς (1^η βρεφική ηλικία).

Η σταδιακή υποβάθμιση της ποιότητας του προϊόντος αυτού μελετήθηκε με πιστοποιημένες μεθόδους που επιβάλλει η Ευρωπαϊκή Ένωση. Αναπτύχθηκαν κινητικά μοντέλα για την κάθε μία μέθοδο, που συσχετίζουν τη σταθερά του ρυθμού αντίδρασης με τη θερμοκρασία και την ενεργότητα νερού [$k = f(T, a_w)$]. Τέλος, στόχος ήταν να κατασκευαστεί ένα μαθηματικό μοντέλο δύο παραγόντων (θερμοκρασία και ενεργότητα νερού) για την ασφαλέστερη και εγκυρότερη πρόβλεψη του χρόνου ζωής του προϊόντος υπό δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και ενεργότητας νερού.

4.2 Υλικά του πειράματος

4.2.1 Νερό

Κατά την παρασκευή των διαλυμάτων για περαιτέρω επεξεργασία χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό από την στήλη του εργαστηρίου.

4.2.2 Σκόνη γάλακτος 1^{ης} βρεφικής ηλικίας

Για το σχεδιασμό των ισόθερμων ρόφησης αλλά και των πειραμάτων διατηρησιμότητας χρησιμοποιήθηκε συσκευασμένη σκόνη γάλακτος της εταιρείας UP Medi-Europa S.A. με την εμπορική ονομασία Novalac 1 (1^{ης} βρεφικής ηλικίας).

4.2.3 Άλατα

Για το σχεδιασμό των ισόθερμων ρόφησης αλλά και των πειραμάτων διατηρησιμότητας χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα άλατα (Acros, New Jersey, USA):

- LiCl (Lithium Chloride)
- CH₃COOK (Potassium Acetate)
- MgCl₂ (Magnesium Chloride)
- K₂CO₃ (Potassium Carbonate)
- Mg(NO₃)₂ (Magnesium Nitrate)
- KI (Potassium Iodide)
- NaCl (Sodium Chloride)
- (NH₄)₂SO₄ (Ammonium Sulfate)
- KCl (Potassium Chloride)
- K₂SO₄ (Potassium Sulfate)

Επίσης χρησιμοποιήθηκε silica gel (Panreac, Spain)

4.3 Πρώτο μέρος του πειράματος – Ισόθερμες ρόφησης

Στο πρώτο μέρος του πειράματος παρασκευάστηκαν υπέρκορα διαλύματα 10 αλάτων για την εξασφάλιση περιβάλλοντος σταθερής σχετικής υγρασίας (ενεργότητας νερού). Τα άλατα αυτά καθώς και οι ενεργότητές τους απεικονίζονται στον πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1

Τιμές ενεργοτήτων νερού για διάφορα άλατα (Bell and Labuza, 2000)

Άλας	Ενεργότητα νερού a_w		
	15 °C	25 °C	30 °C
LiCl	0.113	0.113	0.113
CH ₃ COOK	0.234	0.225	0.216
MgCl ₂	0.333	0.328	0.324
K ₂ CO ₃	0.432	0.432	0.432
Mg(NO ₃) ₂	0.559	0.529	0.514
KI	0.710	0.689	0.679
NaCl	0.765	0.743	0.731
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.817	0.810	0.806
KCl	0.859	0.843	0.836
K ₂ SO ₄	0.979	0.973	0.970

Τα άλατα επιλέχτηκαν με τέτοιο τρόπο, ώστε να είναι αντιπροσωπευτικά για μεγάλο εύρος τιμών a_w . Τα διαλύματα των κορεσμένων αλάτων παρασκευάζονται διαλύοντας διπλάσια ποσότητα από εκείνη της διαλυτότητας του άλατος στους 100 °C, σε απιονισμένο θερμό νερό με συνεχή μαγνητική ανάδευση. Προετοιμάζονται τρεις έως είκοσι μέρες πριν από τη χρήση τους ώστε να εξισορροπήσει το περιβάλλον στο εσωτερικό τους στην επιθυμητή ενεργότητα νερού. Τα άλατα τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρες / ενυδρεία και αφέθηκαν να εξισορροπήσουν. Η

πειραματική διαδικασία έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (του εργαστηρίου), δηλαδή στους 25°C.

Μόλις τα ενυδρεία έφτασαν στην επιθυμητή ενεργότητα, τοποθετήθηκαν μέσα σε αυτά, προζυγισμένα ποτήρια ζέσεως, με συγκεκριμένη ποσότητα σκόνης γάλακτος. Στην σκόνη γάλακτος προηγουμένως είχε μετρηθεί η ενεργότητα νερού ($a_w < 0,18$). Ανά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιούνταν ζυγίσεις των ποτηριών ζέσεως, σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας, έως ότου να αποκτήσουν σταθερό βάρος. Στο σημείο αυτό η σκόνη, όπως μετρήθηκε, είχε την ίδια ενεργότητα νερού με το διάλυμα του δοχείου.

Αυτές οι ζυγίσεις έδειχναν τη μάζα νερού την οποία είχε προσροφήσει η σκόνη γάλακτος από το περιβάλλον του ενυδρείου. Όλες αυτές οι μετρήσεις συνοψίστηκαν σε έναν πίνακα, η επεξεργασία του οποίου οδήγησε στη δημιουργία των μοντέλων BET και GAB, τα οποία θα αναλυθούν στο κεφάλαιο VI.

Από βιβλιογραφικές αναφορές (Van de Berg, 1984) φαίνεται πως το καλύτερο μοντέλο προσδιορισμού των ισοθέρμων ρόφησης είναι η εξίσωση Guggenheim-Anderson-de Boer (G.A.B.). Η εξίσωση G.A.B. καλύπτει με ικανοποιητική προσέγγιση τα περισσότερα τρόφιμα (Anese et al., 2006) και για μεγαλύτερο εύρος τιμών ενεργότητας νερού από την εξίσωση BET, έως την περιοχή 0.9. Η μαθηματική περιγραφή της εξίσωσης G.A.B. δίνεται από την εξίσωση:

$$m = \frac{m_o C K a_w}{(1 - K a_w) \cdot (1 - K a_w + C K a_w)} \quad (\text{σχέση 4.1})$$

όπου:

m_o : η τιμή της υγρασίας που αντιστοιχεί σε μονομοριακό «στρώμα» νερού

m : η τιμή της υγρασίας που αντιστοιχεί σε a_w

C : σταθερά ρόφησης που συνδέεται με το μονομοριακό στρώμα νερού

K : σταθερά ρόφησης G.A.B. που συνδέεται με τις ιδιότητες του ροφημένου νερού πέραν του μονομοριακού στρώματος.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι για τη γραφική απεικόνιση των ισοθέρμων καμπυλών κατά G.A.B. πραγματοποιήθηκε μετασχηματισμός της εξίσωσης 7.1. Έτσι, προέκυψαν οι εξισώσεις (7.2) και (7.3):

$$\frac{a_w}{m} = c_1 a_w^2 + c_2 a_w + c_3 \quad (\text{σχέση 4.2})$$

όπου:

$$c_1 = \frac{K}{m_o} \left(\frac{1}{C} - 1 \right), c_2 = \frac{1}{m_o} \left(1 - \frac{2}{C} \right), c_3 = \frac{1}{m_o C K} \quad (\text{σχέση 4.3})$$

4.4 Δεύτερο μέρος του πειράματος – Εισαγωγή

Σε αυτό το μέρος του πειράματος χρησιμοποιήθηκε η Μέθοδος επιταχυνόμενου ελέγχου διατηρησιμότητας (M.E.E.Δ.), όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο III. Επιλέχθηκαν τρεις θερμοκρασίες για την διεξαγωγή των πειραμάτων 25, 35 και 45°C. Για τους 45 και 35°C χρησιμοποιήθηκαν θάλαμοι σταθερής θερμοκρασίας, ενώ για του 25°C επιλέχθηκε ένα σημείο του εργαστηρίου, στο οποίο τα δείγματα δεν είχαν απευθείας επαφή με το φως του ήλιου.

Για να επιτευχθούν οι επιθυμητές ενεργότητες δημιουργήθηκαν διαλύματα MgCl₂ για a_w=0,33, K₂CO₃ για a_w=0,43 και KI για a_w=0,68, όπως φαίνονται και στον πίνακα 4.1. Όπως και στο προηγούμενο πείραμα, μόλις σταθεροποιήθηκαν οι ενεργότητες στα ενυδρεία τοποθετήθηκαν οι προς μελέτη ποσότητες σκόνης γάλακτος (περίπου 2kg/ενυδρείο). Ανά τακτά χρονικά διαστήματα γίνονταν μετρήσεις στις σκόνες, μέχρι να σταθεροποιηθούν στις επιθυμητές ενεργότητες. Αφέθηκαν για χρονικό διάστημα περίπου 7 ημερών έως ότου αποκτήσουν ενεργότητα νερού ίση με την ενεργότητα νερού του άλατος στο οποίο βρίσκονταν (αυτό επαληθεύτηκε με τη χρήση της συσκευής Rotronic A6. AM3t AwVD.

Basserdorf. Switzerland) (Σχήμα 4.1). Τη στιγμή που σταθεροποιήθηκαν, ξεκίνησε να μετρά ο χρόνος των πειραμάτων και έγιναν οι πρώτες μετρήσεις (Day 0).



Σχήμα 4.1: Συσκευή Rotronic A6. AM3t AwVD. Basserdorf. Switzerland

4.4.1 Πείραμα οξείδωσης λιπαρών

Η οξείδωση των λιπαρών είναι φυσικοχημικό φαινόμενο το οποίο δεν μπορεί να παρατηρηθεί με γυμνό μάτι, αφού δεν επιδρά στην εμφάνιση της σκόνης είτε ως αλλοίωση του χρώματος, είτε ως κοκκομετρία. Παρόλα αυτά, η όποια αλλοίωση, επιδρά σημαντικά στην ποιότητα του τροφίμου.

Με βάση την Μ.Ε.Ε.Δ., για να γίνει η μέτρηση των υπεροξειδίων χρειάζονταν δύο στάδια. Αρχικά, η διαδικασία παραλαβής του ελαίου από τη σκόνη γάλακτος και έπειτα η μέτρηση του αριθμού υπεροξειδίου με τιτλοδότηση.

4.4.1.1 Διαδικασία παραλαβής ελαίου

Από την βιβλιογραφία, η οποία αφορά στην παραλαβή ελαίου από γαλακτοκομικά προϊόντα (A.Kontson et al, Journal of dairy science vol.56), συνοψίστηκε η παρακάτω πειραματική διαδικασία:

- Παρασκευάστηκε διάλυμα 1:1 αιθανόλης – διχλωρομεθανίου.
- Ελήφθη δείγμα 10g σκόνης γάλακτος, το οποίο διαλύθηκε σε 34ml του παραπάνω διαλύματος.
- Ακολούθησε ανάδευση για 30', σε θερμαινόμενο υδατόλουτρο, η θερμοκρασία του οποίου είχε προ-ρυθμιστεί στους 35°C.
- Μετά το πέρας της ανάδευσης, μεταγγίστηκε το διάλυμα σε σφαιρική φιάλη, η οποία προσαρμόστηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα, ώστε να απομακρυνθούν οι πτητικές ενώσεις και να παραληφθεί το έλαιο. Η θερμοκρασία του νερού στον εξατμιστήρα ρυθμίστηκε στους 50°C.

Το παραληφθέν έλαιο, η μάζα του οποίου κυμαινόταν από 2-5g, είτε αποθηκεύταν σε καταψύκτη, είτε προχωρούσε απευθείας στο δεύτερο στάδιο της μέτρησης υπεροξειδίων.

4.4.1.2 Μέτρηση υπεροξειδίων με τιτλοδότηση

Προκειμένου να μετρηθεί ο βαθμός οξείδωσης του ελαίου, ακολουθήθηκε η μέθοδος με την τιτλοδότηση (M. Romeu-Nadal et al. / Food Chemistry 100 (2007)). Η πειραματική διαδικασία μέτρησης αριθμού υπεροξειδίων, βάσει της βιβλιογραφίας, περιγράφεται ως εξής:

- Ζυγίστηκε 1 g ελαίου, το οποίο τοποθετήθηκε σε εσφυρισμένη κωνική φιάλη των 250 ml.
- Παρασκευάστηκε διάλυμα 3:2 (v/v) οξικό οξύ – χλωροφόρμιο.
- Προστέθηκαν 30 ml του παραπάνω διαλύματος στην κωνική φιάλη, η οποία ανακινήθηκε αργά μέχρι να διαλυθεί το έλαιο.

- Μετά την ανάδευση προστέθηκαν 0,4 ml κορεσμένου διαλύματος KI και η φιάλη ανακινήθηκε κυκλικά για περίπου 1'. Ύστερα αφέθηκε η κωνική φιάλη σε σκοτεινό χώρο για 5'.
- Κατόπιν προστέθηκαν 30 ml απιονισμένου νερού και 0,5 ml δείκτη αμύλου.
- Τέλος έγινε τιτλοδότηση με διάλυμα 0,1N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, μέχρι εξαφάνισης του χαρακτηριστικού μπλε χρώματος.

4.4.1.3 Υπολογισμός βαθμού υπεροξειδίων

Από τα παραπάνω εξαγόμενα της τιτλοδότησης, υπολογίστηκε ο βαθμός υπεροξειδίων από την παρακάτω εξίσωση:

$$B. \text{Υπεροξειδίων} = \frac{(S-B) \times N \times 1000}{m} \text{ (Meq/1000g) (σχέση 4.4)}$$

Όπου,

- B = ο όγκος σε ml του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που καταναλώθηκε για το τυφλό δείγμα
- S = ο όγκος σε ml του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ που καταναλώθηκε για το δείγμα
- N = η κανονικότητα του $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- m = η μάζα του δείγματος (ελαίου)

4.5 Τρίτο μέρος του πειράματος – Μέτρηση χρώματος

Το χρώμα είναι το σημαντικότερο χαρακτηριστικό της εμφάνισης των τροφίμων. Είναι συνήθως το πρώτο χαρακτηριστικό που αντιλαμβάνεται ο καταναλωτής και αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την επιλογή ή την αξιολόγηση της ποιότητας των τροφίμων. Ο καταναλωτής έχει συνηθίσει κάθε τρόφιμο με το δικό του συγκεκριμένο χρώμα και οποιαδήποτε απόκλιση την θεωρεί πολλές φορές ως ποιοτική υποβάθμιση. Η βιομηχανία αντίστοιχα επιδιώκει την παραγωγή προϊόντων με σταθερό χρώμα. Το χρώμα σε ορισμένα τρόφιμα μπορεί να βοηθήσει στην αύξηση της αποδοχής και ως προς τα υπόλοιπα οργανοληπτικά

χαρακτηριστικά. Σε άλλες περιπτώσεις ο καταναλωτής συνδέει το χρώμα με την ωριμότητα (φρούτα, λαχανικά), με τη θρεπτικότητα ή τις συνθήκες επεξεργασίας των τροφίμων. Αλλαγές στο χρώμα του τροφίμου πολλές φορές συνοδεύονται από ανεπιθύμητες μεταβολές της γεύσης ή της υφής.

Το χρώμα των τροφίμων αποδίδεται στο πλάτος φάσματος του φωτός. Συνδέεται άμεσα με το φως και μπορεί να περιγραφεί με τα χαρακτηριστικά της ακτινοβολίας. «Φως» είναι το αποτέλεσμα του ερεθισμού του αισθητηρίου της όρασης από ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος. Η φωτεινή ακτινοβολία που πέφτει πάνω σε ένα αντικείμενο ανακλάται, απορροφάται ή περνά μέσα από το αντικείμενο, αφού διαθλαστεί ή διαπεράσει. Το μήκος κύματος της ανακλώμενης ακτινοβολίας είναι εκείνο που δημιουργεί το χρώμα.

Για ένα τρόφιμο έχει σημασία όχι μόνο η ανάκλαση στην εξωτερική επιφάνεια αλλά και στο εσωτερικό στρώμα κάτω από αυτή. Η διάθλαση έχει σημασία για υλικά μικρού μεγέθους όπου το συνολικό ποσό της ανακλώμενης ακτινοβολίας αυξάνεται, με αποτέλεσμα να αντιστοιχεί σε διάχυση φωτός. Η διάχυση στην επιφάνεια είναι συντελεστής χρώματος παρά στιλπνότητας, ενώ η διάχυση στην εσωτερική επιφάνεια παίζει ρόλο μεταβαλλόμενου του μεγέθους των σωματιδίων. Η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι καθοριστική για το χρώμα του προϊόντος, ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων μεταβάλλεται το χρώμα αυτών.

Τα χαρακτηριστικά του χρώματος είναι:

- Η φωτεινότητα ή λαμπρότητα, που έχει σχέση με το ποσοστό ανάκλασης ανεξάρτητα από το μήκος κύματος του χρώματος
- Η ένταση του χρώματος, η οποία εξαρτάται από την «καθαρότητα» της ανακλώμενης ακτινοβολίας, δηλαδή του ποσοστού ανάκλασης και έκτασης ανάκλασης σε στενά όρια μήκους κύματος
- Η στιλπνότητα, που σχετίζεται με την κατεύθυνση ανάκλασης της ακτινοβολίας.

Οι μετρήσεις του χρώματος κατά τα πειράματα διατηρησιμότητας πραγματοποιήθηκαν στο χρωματόμετρο Minolta CR-200, με το οποίο προσδιορίζονται οι παράμετροι του χρώματος L, a και b, της διεθνούς χρωματικής κλίμακας Cielab. Το L εκφράζει τη φωτεινότητα του δείγματος, το a την ερυθρότητα, ενώ το b είναι η παράμετρος του κίτρινου χρώματος.

Η παράμετρος a όταν παίρνει αρνητικές τιμές προσδιορίζει πράσινο χρώμα, ενώ στις θετικές προσδιορίζει το κόκκινο χρώμα. Στην περίπτωση της παραμέτρου b παίρνοντας αρνητικές τιμές προσδιορίζει το μπλε χρώμα, ενώ με θετικές τιμές προσδιορίζει το κίτρινο χρώμα. Από τις τιμές των παραμέτρων αυτών υπολογίζεται η συνολική μεταβολή της οπτικής απόκρισης ΔE και η συνολική μεταβολή του χρώματος ΔC.

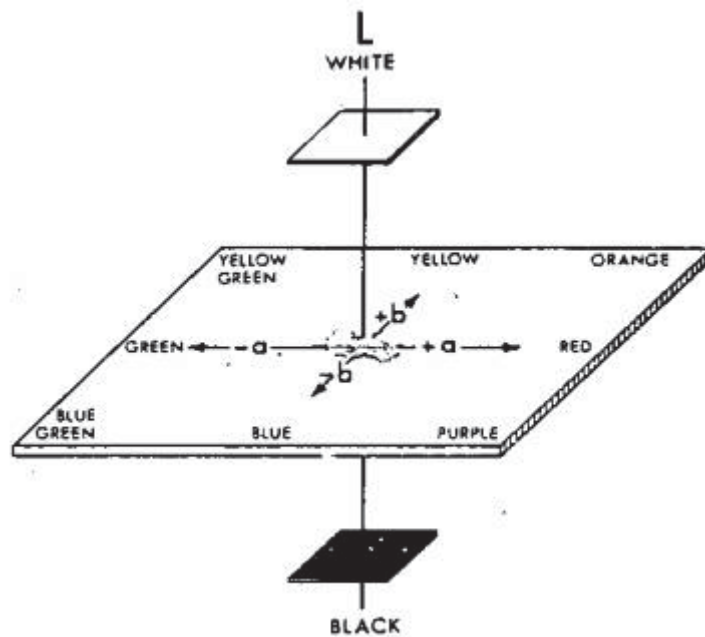
Ο βασικός λόγος εισαγωγής της διεθνούς χρωματικής κλίμακας Cielab, με τις παραμέτρους L, a και b, ήταν η δημιουργία ενός μόνο αριθμού του ΔE, ο οποίος αντιπροσωπεύει το μέγεθος της οπτικής διαφοράς μεταξύ δύο χρωμάτων. Οι εξισώσεις των τριών παραμέτρων είναι οι εξής:

$$L = 116 \cdot \left(\frac{Y}{Y_o} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad (\text{σχέση 4.5})$$

$$a = 500 \cdot \left[\left(\frac{X}{X_o} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_o} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{σχέση 4.6})$$

$$b = 200 \cdot \left[\left(\frac{Y}{Y_o} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_o} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (\text{σχέση 4.7})$$

όπου τα Y_o , X_o , Z_o ορίζουν το χρώμα ενός ονομαστικά λευκού αντικειμένου που διεγείρεται χρωματικά, με $Y_o=100,00$ και Y/Y_o , X/X_o , $Z/Z_o > 0,01$ όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

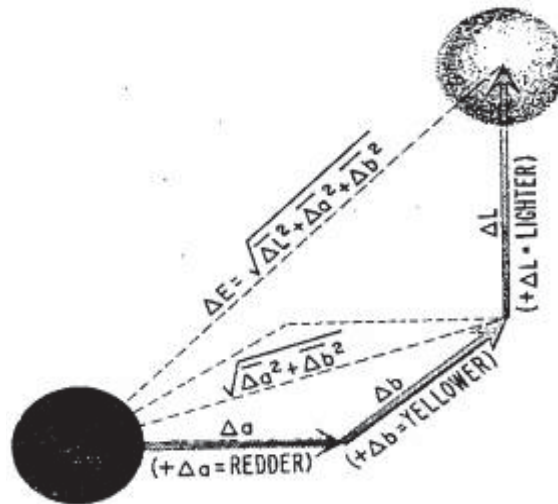


Σχήμα 4.2: Αναπαράσταση στο χώρο των παραμέτρων L, a, b.

Η διαφορά του συνολικού χρώματος ΔE είναι το μέτρο του διανύσματος που προκύπτει από τις τρεις συνιστώσες διαφορές, τη διαφορά του δείκτη φωτεινότητας ΔL , τη διαφορά του δείκτη χρωματισμού Δa και τη διαφορά του δείκτη χρωματισμού Δb . Έτσι, το μέγεθος της διαφοράς του συνολικού χρώματος ΔE προκύπτει από την εξίσωση (MacDougall, 1988):

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_o)^2 + (a - a_o)^2 + (b - b_o)^2} \quad (\text{σχέση 4.8})$$

Στην περίπτωση της μελέτης του χρώματος κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης τα L_o , a_o , b_o αναφέρονται στον χρόνο παραγωγής των δειγμάτων.



Σχήμα 4.3: Αναπαράσταση της εξίσωσης της διαφοράς χρώματος ΔE.

Η διαφορά χρωματισμού είναι το μέτρο του διανύσματος από τις δύο συνιστώσες διαφορές, τη διαφορά του δείκτη χρωματισμού Δa και τη διαφορά του δείκτη χρωματισμού Δb . Έτσι, προκύπτει η μαθηματική εξίσωση (MacDougall, 1988):

$$\Delta C = \sqrt{(a - a_o)^2 + (b - b_o)^2} \quad (\text{σχέση 4.9})$$

Το χρωματόμετρο Minolta CR-200 είναι ένα φορητό χρωματόμετρο το οποίο αποτελείται από μια ελαφριά λαβή, στο άκρο της οποίας βρίσκεται η κεφαλή μέτρησης, διαμέτρου 8mm και από έναν επεξεργαστή δεδομένων με δυνατότητα εκτύπωσης των μετρήσεων και μνήμη μέγιστης αποθήκευσης 300 μετρήσεων, ο οποίος λειτουργεί με μπαταρίες ή με ρεύμα. Το σύστημα περιλαμβάνει και ένα σετ χρωματικών πλακετών εξισορρόπησης (calibration). Το χρωματόμετρο αυτό απεικονίζεται παρακάτω.



Σχήμα 4.4: Φορητό χρωματόμετρο Minolta CR-200

Κατά την πραγματοποίηση των μετρήσεων το χρωματόμετρο συνδέεται με παροχή ρεύματος και στην οθόνη παρουσίασης των μετρήσεων εμφανίζονται οι συντεταγμένες της κλίμακας χρώματος στην οποία είναι ρυθμισμένο. Ακολουθως γίνεται εξισορρόπηση με μέτρηση της λευκής πλακέτας του σετ. Πιέζοντας το κουμπί που είναι προσαρτημένο πάνω στη λαβή της κεφαλής μέτρησης, το χρωματόμετρο ακτινοβολεί το δείγμα τρεις φορές και το αποτέλεσμα (οι τρεις παράμετροι του χρώματος L, a, b) αναγράφεται αυτομάτως στην οθόνη, ως μέση τιμή των τριών μετρήσεων. Κάθε δείγμα μετρήθηκε στην περιοχή που χαρακτηρίζεται ως η πιο αντιπροσωπευτική γι' αυτό, αφού η επιφάνεια των δειγμάτων δεν είναι ομοιόμορφη σε όλη της την έκταση και τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν συνολικά για όλα τα δείγματα.

4.6 Οπτικός έλεγχος

Εκτός από τις παραπάνω μετρήσεις, σημαντικός ήταν και ο οπτικός έλεγχος των δειγμάτων. Τα χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν σε συνάρτηση με το χρόνο ήταν η αμαύρωση της σκόνης και η διαλυτότητά της σε νερό 40°C. Για τον σκοπό αυτό είχε δημιουργηθεί ένας πίνακας αξιολόγησης, ο οποίος συμπληρώνονταν βάσει της ακόλουθης ελάσσονας κλίμακας: 9-άριστο έως 1-μη αποδεκτό.

Πριν από το κάθε πείραμα, λαμβάνονταν μια ποσότητα σκόνης, η οποία αρχικά αξιολογούνταν ως προς το χρώμα της με το μάτι και έπειτα διαλυτοποιούνταν σε νερό, ακολουθώντας τις οδηγίες παρασκευής του γάλακτος, που αναγράφονταν στον περιέκτη. Έπειτα καταγραφόταν η αξιολόγησή της στον πίνακα και συγκρινόταν με προηγούμενες λήψεις δειγμάτων. Με αυτόν τον τρόπο, όπως θα σχολιασθεί στο κεφάλαιο VI, ορίστηκαν μη αποδεκτά, ως προς το χρώμα, τα δείγματα των οποίων το ΔΕ ήταν μεγαλύτερο από 29,8.

Τα χαρακτηριστικά, τα οποία προαναφέρθηκαν, επιλέχθηκαν ως τα πιο αντιπροσωπευτικά, καθώς είναι εκείνα, που ένας γονιός ελέγχει, αρκετές φορές ακούσια, πριν δώσει το γάλα στο βρέφος. Έτσι, ο γονιός μπορεί να καταλάβει μια πιθανή αλλοίωση στο χρώμα της σκόνης, από αυτό που έχει συνηθίσει, με γυμνό μάτι καθώς επίσης και τη δυσκολία διαλυτοποίησής της στο μπιμπερό του βρέφους.

4.7 Περιγραφή λογισμικού για πρόβλεψη διατηρησιμότητας

4.7.1 Εισαγωγή

Προκειμένου να μπορούν να συνυπολογίζονται ποσοτικά οι επιδράσεις, τόσο των συνθηκών του περιβάλλοντος αποθήκευσης, όσο και της χρησιμοποιούμενης συσκευασίας, στη διατηρησιμότητα ενός τροφίμου με καθορισμένα χαρακτηριστικά, πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη λογισμικού σε γλώσσα Visual-Basic με περιβάλλον excel “Ανάπτυξη λογισμικού πρόβλεψης διατηρησιμότητας και βέλτιστου σχεδιασμού συσκευασίας αφυδατωμένων τροφίμων”. Το λογισμικό αυτό έχει την δυνατότητα να προβλέπει τη διατηρησιμότητα ενός τροφίμου που αποθηκεύεται υπό συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες και καθορισμένη συσκευασία, όπως και αντίστροφα, να εκτιμά τον τύπο της συσκευασίας που πρέπει να έχει σε σχέση με επιθυμητά αποτελέσματα διατηρησιμότητας. Η επίτευξη των παραπάνω γίνεται με τη χρήση μαθηματικού μοντέλου που στηρίζεται σε εξισώσεις συσκευασίας, τόσο για τη γραμμική ισόθερμη, όσο και για την ισόθερμη τύπου GAB.

Στην επόμενη παράγραφο γίνεται μια σύντομη περιγραφή της Visual-Basic for Applications που αποτέλεσε το εργαλείο ανάπτυξης του λογισμικού.

4.7.2 Σύντομη περιγραφή της Visual-Basic for Applications

Όπως προαναφέρθηκε, το λογισμικό γράφτηκε σε γλώσσα προγραμματισμού Visual-Basic με περιβάλλον Excel. Το Excel είναι το πρώτο λογισμικό που χρησιμοποίησε τη Visual-Basic ως βοηθητικό εργαλείο (Visual Basic for Applications).

Αντίθετα με άλλες γλώσσες προγραμματισμού (FORTRAN, Qbasic κλπ.) που χρησιμοποιούν απλές μεταβλητές ή πίνακες (arrays) για την άντληση και τη θέση δεδομένων, η Visual-Basic χρησιμοποιεί κυρίως «αντικείμενα» (objects). Τα «αντικείμενα» αποτελούν το θεμέλιο λίθο του Excel και εμπεριέχουν τόσο ορατές όψεις αυτού, όπως τα κελιά ή τα φύλλα εργασίας (cells, worksheets), όσο και αόρατες (page setup).

Η Visual-Basic αποτελεί ένα πολύ σημαντικό εργαλείο αυτοματοποίησης διαδικασιών σε κάποια εφαρμογή. Με το πάτημα ενός μόνο κουμπιού σε ένα παράθυρο διαλόγου του Excel, είναι δυνατόν να πραγματοποιούνται αυτόματα όλες εκείνες οι διαδικασίες που «κωδικοποιημένα» περιγράφονται μέσα στην αντίστοιχη procedure, με τη βοήθεια φυσικά των methods και των properties των αντικειμένων του Excel.

4.7.3 Γενικά χαρακτηριστικά

Όπως δηλώνει και ο τίτλος του: «Shelf Life Predictor & Food Packing Specificator», το λογισμικό αυτό αποτελεί έναν «προσομοιωτή» αποθήκευσης ενός αφυδατωμένου τροφίμου όπου προβλέπεται η διατηρησιμότητά του υπό συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες και καθορισμένη συσκευασία, όπως και αντίστροφα, εκτιμάται ο τύπος της συσκευασίας που πρέπει να έχει σε σχέση με επιθυμητά αποτελέσματα διατηρησιμότητας. Αναλυτικότερα, το λογισμικό δίνει λύση στους εξής τύπους προβλημάτων:

- Κάποιο τρόφιμο με καθορισμένα χαρακτηριστικά (ξηρό βάρος, ισόθερμη ρόφησης κλπ.) και συσκευασμένο σε γνωστή συσκευασία, αποθηκεύεται για γνωστό χρονικό διάστημα σε περιβάλλον με πλήρως καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Κατά την αποθήκευση το τρόφιμο υποβαθμίζεται ποιοτικά μέσω κάποιας - καθορισμένου τύπου - αντίδρασης. Η υποβάθμιση αυτή εκφράζεται ποσοτικά μέσω κάποιου δείκτη. Ζητείται η ενεργότητα νερού

και η τιμή του δείκτη ποιότητας σε σχέση με το χρόνο, οι τελικές τιμές αυτών, και οι χρόνοι πρακτικής διατήρησης (Shelf life), τόσο για μετά την αποθήκευση, όσο και πριν από αυτή.

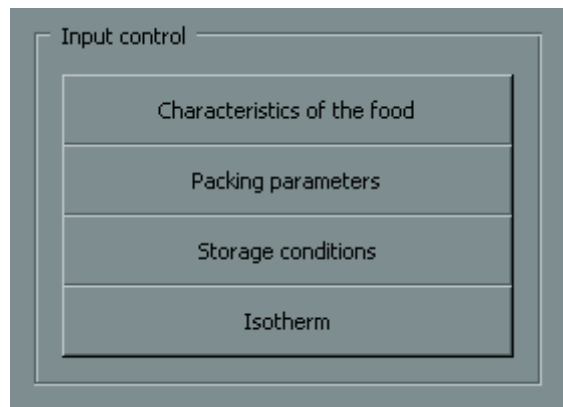
- Κάποιο τρόφιμο με καθορισμένα χαρακτηριστικά (ξηρό βάρος, ισόθερμη ρόφησης) αποθηκεύεται για γνωστό χρονικό διάστημα σε περιβάλλον με πλήρως καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Με γνωστή την τελική τιμή (μετά την αποθήκευση) της ενεργότητας νερού και την επιφάνεια διάχυσης της συσκευασίας, ζητείται η διαπερατότητα αυτής.

Οι παράμετροι οι οποίοι καθορίζονται από τον χρήστη ονομάζονται δεδομένα εισόδου σε αντιπαράθεση με τα δεδομένα εξόδου τα οποία αποτελούν το σύνολο των πληροφοριών που παρέχει η λύση.

4.7.4 Δεδομένα εισόδου (Input data)

Τα δεδομένα εισόδου αποτελούν όλες εκείνες τις παραμέτρους που πρέπει ο χρήστης να καθορίσει προτού αναζητήσει κάποια λύση. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, χωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες με ένα κουμπί να αντιστοιχεί σε κάθε μια από αυτές:

- Χαρακτηριστικά του τροφίμου (*Characteristics of the food*)
- Παράμετροι της συσκευασίας (*Packing parameters*)
- Συνθήκες αποθήκευσης (*Storage conditions*)
- Ισόθερμη ρόφησης του τροφίμου (*Isotherm*)



Σχήμα 4.5: Παράθυρο από το interface του λογισμικού

- Χαρακτηριστικά του τροφίμου (Characteristics of the food)

Σε αυτή τη κατηγορία υπάγονται παράμετροι που αφορούν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του αφυδατωμένου τροφίμου υπό αποθήκευση.

Τέτοιοι παράμετροι είναι η αρχική ενεργότητα νερού του τροφίμου (initial water activity), δηλαδή η ενεργότητα νερού που εμφανίζει το τρόφιμο πριν την αποθήκευσή του, το συνολικό ξηρό βάρος του τροφίμου μέσα στη συσκευασία (Total dry solids), και αυτές που αφορούν την αντίδραση με την οποία θεωρείται ότι υποβαθμίζεται η ποιότητα του τροφίμου.

Η υποβάθμιση αυτή παρακολουθείται μέσω κάποιου δείκτη ποιότητας A, για τον οποίο ο χρήστης καλείται να εισάγει τιμές τόσο για την αρχική τιμή του (π.χ. 100% αν το τρόφιμο θεωρείται ότι δεν έχει υποστεί ήδη κάποια ποιοτική υποβάθμιση πριν την αποθήκευση), όσο και για την τιμή εκείνη κατά την οποία το τρόφιμο είναι οριακά κατάλληλο για κατανάλωση ή χρήση.

Όσον αφορά την αντίδραση, υπάρχει η επιλογή μεταξύ δύο τύπων αντιδράσεων και δύο τάξεων αντίδρασης. Η τάξη μπορεί να είναι μηδενική ή πρώτη,

ενώ ο τύπος μπορεί να εκφράζεται με μία από τις δύο παρακάτω εξαρτήσεις της σταθεράς ρυθμού k , από τη θερμοκρασία και την ενεργότητα νερού:

- $\ln k = \ln k_{\text{ref}} + \beta(a_w - a_{w\text{ref}}) + E_A/R(1/T_{\text{ref}} - 1/T)$ (σχέση 4.10)
- $\ln k = \ln k_{\text{ref}} + \beta(a_w^2 - a_{w\text{ref}}^2)\ln(a_w/a_{w\text{ref}}) + E_A/R(1/T_{\text{ref}} - 1/T)$ (σχέση 4.11)

όπου,

- k η σταθερά ρυθμού της αντίδρασης σε θερμοκρασία T και ενεργότητα νερού a_w
- k_{ref} η σταθερά ρυθμού της αντίδρασης σε αναφερόμενη θερμοκρασία T_{ref} και αναφερόμενη ενεργότητα νερού $a_{w\text{ref}}$
- E_A η ενέργεια ενεργοποίησης
- R η παγκόσμια σταθερά των αερίων
- β σταθερά που εκφράζει την εξάρτηση της σταθεράς ρυθμού από την ενεργότητα νερού

Δύο τελευταίες παραμέτρους που πρέπει ο χρήστης να καθορίσει στην κατηγορία αυτή των δεδομένων εισόδου, είναι μία τιμή ενεργότητας νερού και μία τιμή θερμοκρασίας. Αν θεωρηθεί ότι το τρόφιμο αποθηκεύεται σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας και ότι η περιεχόμενη υγρασία του άρα και η ενεργότητα νερού δεν μεταβάλλεται, τότε οι προαναφερθείσες τιμές αντιστοιχούν σε αυτές ακριβώς τις σταθερές τιμές θερμοκρασίας - ενεργότητας νερού για τις οποίες το λογισμικό υπολογίζει τον χρόνο πρακτικής διατήρησης (Shelf life).

- Παράμετροι της συσκευασίας (Packing parameters)

Σε αυτή την κατηγορία των δεδομένων εισόδου υπάγονται οι παράμετροι που αφορούν τη συσκευασία του τροφίμου.

Οι παράμετροι που πρέπει ο χρήστης να καθορίσει όσον αφορά τη συσκευασία του τροφίμου είναι δύο: η διαπερατότητα του υλικού συσκευασίας από την υγρασία και η διαθέσιμη επιφάνεια διάχυσης. Η δεύτερη ορίζεται απλά με μία σταθερή τιμή ενώ για την πρώτη ο χρήστης καλείται να ορίσει μια σειρά παραμέτρων σχετικά με το πώς θα εκφράζεται η διαπερατότητα και το αν αυτή θα είναι ανεξάρτητη ή όχι της θερμοκρασίας.

Η διαπερατότητα μπορεί να εκφραστεί είτε ως k/x είτε ως WVTR (Water Vapor Transmission Rate) όπως αναφέρεται και στη γενική εισαγωγή. Ο χρήστης μπορεί να δώσει μία σταθερή τιμή για αυτή αν θεωρήσει ότι δεν μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, ή, σε αντίθετη περίπτωση, να ορίσει ακριβώς τον τρόπο μεταβολής της. Αυτό μπορεί να γίνει με δύο τρόπους:

- Με την εισαγωγή ενός ζεύγους τιμών διαπερατότητας - θερμοκρασίας (δηλαδή μια γνωστή τιμή διαπερατότητας k/x_{ref1} σε μια θερμοκρασία αναφοράς T_{ref1}) και η E_A (μέγεθος που εκφράζει την εξάρτηση της διαπερατότητας από τη θερμοκρασία) οπότε η διαπερατότητα σε κάποια θερμοκρασία T υπολογίζεται με βάση τον τύπο:

$$\ln k/x = \ln k/x_{ref1} + E_A/R(1/T_{ref1} - 1/T) \quad (\text{σχέση 4.12})$$

- Με την εισαγωγή δύο ζευγών τιμών διαπερατότητας - θερμοκρασίας. Η διαπερατότητα, τότε, σε θερμοκρασία T , υπολογίζεται πάλι από τον παραπάνω τύπο αφού πρώτα υπολογιστεί η E_A από την κλίση της ευθείας που διέρχεται από τα δύο παραπάνω σημεία σε διάγραμμα $\ln k/x - 1/T$.
- Συνθήκες αποθήκευσης (Storage conditions)

Τα δεδομένα εισόδου αυτής της κατηγορίας είναι ο χρόνος αποθήκευσης, η θερμοκρασία του περιβάλλοντος στο οποίο το τρόφιμο αποθηκεύεται και η

υγρασία αυτού. Τόσο η θερμοκρασία όσο και η υγρασία μπορεί να είναι είτε σταθερές σε όλο το χρονικό διάστημα αποθήκευσης, είτε να μεταβάλλονται παίρνοντας διαφορετικές τιμές για διάφορα χρονικά διαστήματα.

Εδώ είναι σημαντικό να τονιστεί ότι όταν και οι δύο συνθήκες είναι μεταβαλλόμενες, τότε πρέπει ο χρήστης να προσέξει να εισάγει ίδιες τιμές όσον αφορά το πέρας του τελευταίου αντίστοιχα χρονικού υποδιαστήματος.

- Ισόθερμη ρόφησης του τροφίμου (Isotherm)

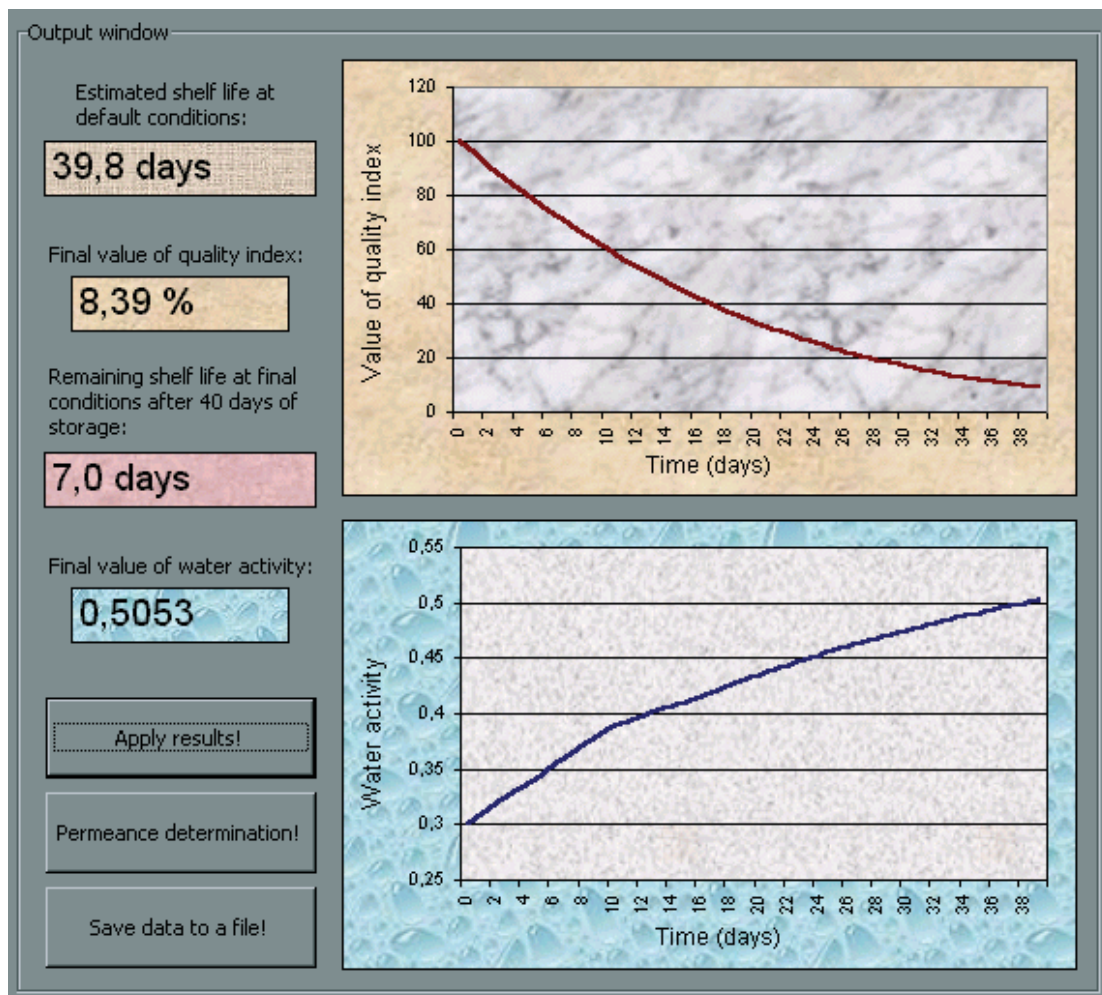
Αυτή είναι η κατηγορία των δεδομένων εισόδου στην οποία καλείται ο χρήστης, μέσα από ένα πλήθος επιλογών, να ορίσει την ισόθερμη ρόφησης του τροφίμου υπό αποθήκευση. Όπως περιγράφεται παρακάτω, ισόθερμη ρόφησης ονομάζεται το διάγραμμα που συσχετίζει την περιεκτικότητα σε υγρασία ενός τροφίμου (m) με την ενεργότητα του νερού (a_w). Μία ισόθερμη ρόφησης ορίζεται από τις παραμέτρους της, οι οποίες διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο της ισόθερμης. Το λογισμικό μπορεί να χρησιμοποιήσει δύο τύπους ισόθερμης:

- Linear: $m = ba_w + c$ (σχέση 4.13)

- GAB: $m = \frac{m_0 \cdot C \cdot k \cdot a_w}{(1 - ka_w)(1 - ka_w + Cka_w)}$ (σχέση 4.14)

Όπως φαίνεται από τους παραπάνω τύπους, η ισόθερμη τύπου Linear ορίζεται μέσω δύο παραμέτρων (b , c), ενώ η ισόθερμη τύπου GAB μέσω τριών (C , K , m_0). Προκειμένου λοιπόν ο χρήστης να ορίσει την ισόθερμη ρόφησης την οποία το λογισμικό θα χρησιμοποιήσει, οφείλει, αφού αρχικά επιλέξει τον τύπο της ισόθερμης που θα χρησιμοποιηθεί, να δώσει τιμές για τις παραμέτρους αυτής. Αυτό μπορεί να γίνει με δύο τρόπους όσον αφορά τη Linear ισόθερμη, ενώ για την ισόθερμη τύπου GAB ο χρήστης μπορεί να επιλέξει μεταξύ τριών διαφορετικών τρόπων ορισμού των παραμέτρων.

4.7.5 Δεδομένα εξόδου (Output data)



Σχήμα 4.6: Παράθυρο από το interface του λογισμικού

Όπως προαναφέρθηκε, τα δεδομένα εξόδου αποτελούν το σύνολο των πληροφοριών που παρέχει η λύση.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, τη λύση αποτελούν:

- Το διάγραμμα δείκτη ποιότητας - χρόνου, όπου απεικονίζεται η πορεία του δείκτη ποιότητας του τροφίμου σε σχέση με το χρόνο αποθήκευσης.

- Η τελική τιμή του δείκτη ποιότητας, δηλαδή η τιμή αυτού μετά την αποθήκευση.
- Το διάγραμμα ενεργότητας νερού - χρόνου, όπου απεικονίζεται η τιμή της ενεργότητας νερού του τροφίμου σε κάθε χρονική στιγμή της αποθήκευσης.
- Η τελική τιμή της ενεργότητας νερού, δηλαδή η τιμή αυτής μετά την αποθήκευση.
- Ο χρόνος πρακτικής διατήρησης (Shelf life) που έχει το τρόφιμο πριν την αποθήκευσή του, αν υποθεθεί ότι η ενεργότητα νερού και η θερμοκρασία παραμένουν σταθερές σε τιμές που επιλέγονται από τον χρήστη στα χαρακτηριστικά του τροφίμου.
- Ο χρόνος πρακτικής διατήρησης (Shelf life) που έχει το τρόφιμο μετά την αποθήκευση, αν υποθεθεί ότι η ενεργότητα νερού και η θερμοκρασία παραμένουν σταθερές στις τιμές που αυτές έχουν στο τέλος της αποθήκευσης.

Το παραπάνω σύνολο λύσεων αφορά τον πρώτο τύπο προβλήματος από τους δύο που περιγράφηκαν στα γενικά χαρακτηριστικά του λογισμικού, και η εύρεση τους γίνεται με το πάτημα του κουμπιού "Apply results!".

Όπως προαναφέρθηκε, σε αυτό τον τύπο προβλήματος, το λογισμικό υπολογίζει τη διαπερατότητα που πρέπει να έχει η συσκευασία έτσι ώστε η τελική τιμή της ενεργότητας νερού να είναι η επιθυμητή.

Το λογισμικό, τέλος, παρέχει τη δυνατότητα εγγραφής των δεδομένων εξόδου σε ξεχωριστό αρχείο excel, η πραγματοποίηση του οποίου γίνεται με το πάτημα του κουμπιού "Save data to a file!".

4.7.6 Εφαρμογές του λογισμικού

Το λογισμικό μπορεί να αποτελέσει ένα ιδιαίτερα σημαντικό βοήθημα για τον ερευνητή σε εργαστηριακή κλίμακα. Ο σχεδιασμός πειραμάτων απαιτεί γνώση όλων εκείνων των χαρακτηριστικών που καθορίζουν τα πλαίσια μέσα στο οποία θα κινηθεί η διαδικασία του πειράματος. Όσον αφορά ένα πείραμα αποθήκευσης κάποιου τροφίμου, ο ερευνητής θα πρέπει να έχει προκαθορίσει τον χρόνο αποθήκευσης, τις συνθήκες του περιβάλλοντος αποθήκευσης και τη χρησιμοποιούμενη συσκευασία, έτσι ώστε μετά το πείραμα να μπορεί να εξάγει χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με το αντικείμενο της μελέτης του. Στην περίπτωση που ενδιαφέρεται να αντλήσει πληροφορίες σχετικά με την κινητική του μη ενζυματικού μαυρίσματος σε ένα τρόφιμο, θα πρέπει να έχει προκαθορίσει τις λεπτομέρειες του πειράματός του, έτσι ώστε μετά το τέλος αυτού να μπορεί να έχει μετρήσεις, αντιπροσωπευτικές της κινητικής της αντίδρασης. Είναι λοιπόν σαφές, ότι ο ρόλος του λογισμικού προς αυτή την κατεύθυνση μπορεί να είναι καθοριστικός, αφού ο ερευνητής μπορεί πλέον μέσα από δοκιμαστικές χρήσεις, να αντλήσει όλες εκείνες τις πληροφορίες που χρειάζεται για έναν σωστό σχεδιασμό του πειράματός του.

Η σημαντικότερη όμως χρήση του λογισμικού δεν μπορεί να είναι άλλη από την εφαρμογή του για πραγματικά σενάρια αποθήκευσης τροφίμων. Εφαρμογή, η οποία θα συνοδεύεται από τη λήψη αποφάσεων που θα αφορούν ενδεχομένως τη χρησιμοποίηση κάποιας κατάλληλης συσκευασίας ή ακόμα τον προσδιορισμό των συνθηκών της αποθήκευσης, δηλαδή τη θερμοκρασία και την υγρασία του χώρου στον οποίο θα πραγματοποιηθεί η αποθήκευση ή το χρονικό διάστημα αυτής.

Όλα τα παραπάνω καθιστούν αναμφίβολο το γεγονός ότι το λογισμικό απευθύνεται σε χρήστες ποικίλων ερευνητικών - και όχι μόνο - ενδιαφερόντων. Το σύνολο επιλογών που παρέχει, μπορεί να καλύψει τις ανάγκες προσομοίωσης, τόσο σε «απλές» περιπτώσεις αποθήκευσης όπου οι περισσότερες παράμετροι είναι

σταθερές (θερμοκρασία, υγρασία, διαπερατότητα του υλικού συσκευασίας κλπ.), όσο και σε πιο σύνθετα σενάρια όπου οι παράμετροι αυτοί μπορεί να μεταβάλλονται.

Ωστόσο, υπάρχουν σαφώς περιθώρια περαιτέρω ανάπτυξης του λογισμικού. Ιδέες προς αυτή τη κατεύθυνση αφορούν κυρίως τη διεύρυνση επιλογών όσον αφορά την αντίδραση με την οποία υποβαθμίζεται ποιοτικά το τρόφιμο αλλά και την προσθήκη της δυνατότητας να μπορεί να προσδιορίζεται η συσκευασία ως συνάρτηση της διατηρησιμότητας ή του τελικού δείκτη ποιότητας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων

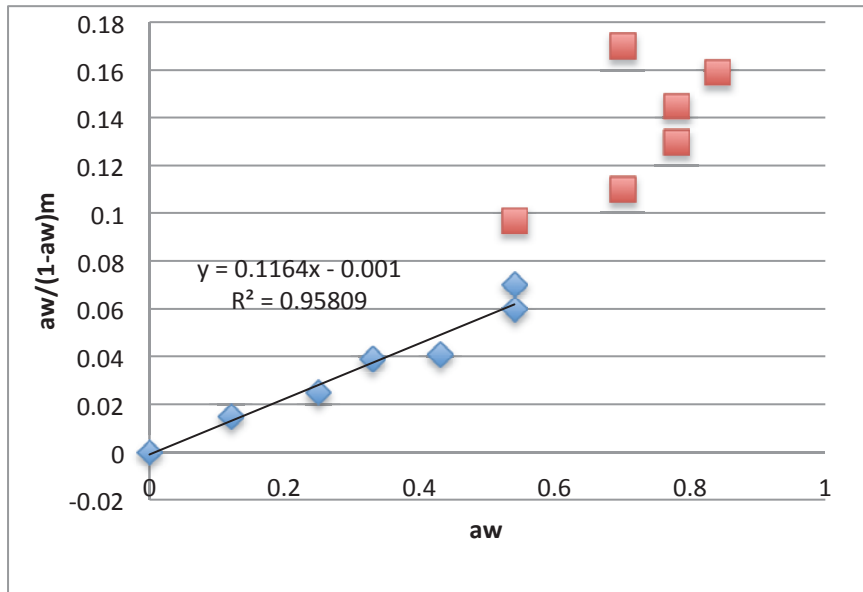
5.1 Προσδιορισμός Ισόθερμων Ρόφησης

Η ενεργότητα νερού, a_w , αποτελεί το σημαντικότερο δείκτη της σταθερότητας στο χρόνο τροφίμων όπως η βρεφική σκόνη γάλατος. Για τον προσδιορισμό αυτού του μεγέθους μελετήθηκε η ισόθερμη ρόφησης αυτού του προϊόντος. Οι ισόθερμες ρόφησης είναι χαρακτηριστικές για τα διάφορα τρόφιμα εξαρτώμενες από τη φύση των τροφίμων και είναι χρήσιμες για τις διεργασίες συμπύκνωσης ή αφυδάτωσης δίνοντας στοιχεία για την σταθερότητα των τροφίμων. Ο υπολογισμός της ενεργότητας του νερού μέσω των ισόθερμων ρόφησης είναι μια μέθοδος που διακρίνεται για την απλότητά της, καθώς και για το μικρό της κόστος.

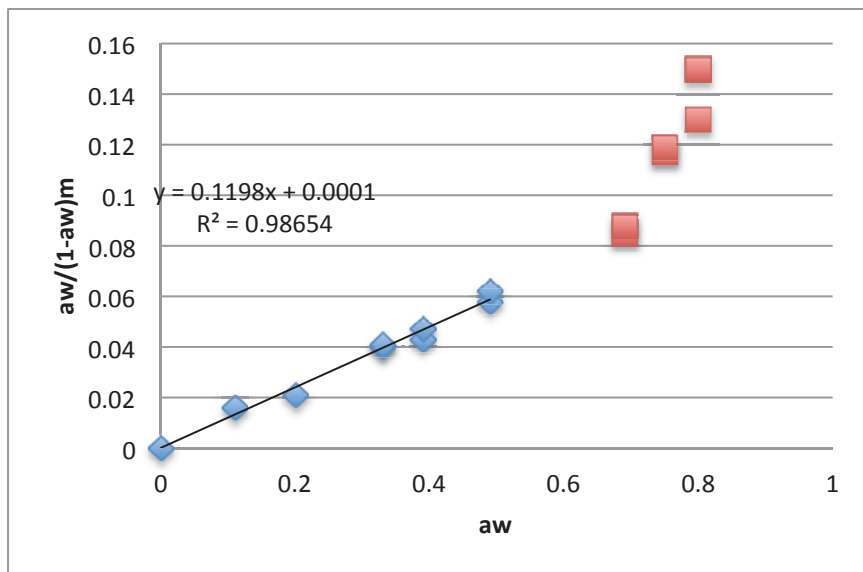
Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, για τον προσδιορισμό ισόθερμων ρόφησης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν δυο εξισώσεις: η BET και η GAB. Παρακάτω, παρατίθεται η εξίσωση BET, με την οποία επίσης προσδιορίζονται οι ισόθερμες ρόφησης. Στο συγκεκριμένο πείραμα, όπως προαναφέρθηκε, δεν υπήρχε τόσο ικανοποιητική προσέγγιση όσο, είχε η GAB:

$$\frac{a_w}{(1-a_w)m} = \left(\frac{C_b-1}{m_o C_b}\right) a_w + \frac{1}{C_b m_o} \quad (\text{σχέση 5.1})$$

Από την παραπάνω εξίσωση προέκυψαν τα ακόλουθα διαγράμματα, για θερμοκρασίες 25 και 45°C.



Σχήμα 5.1: BET για σκόνη γάλακτος στους 25°C

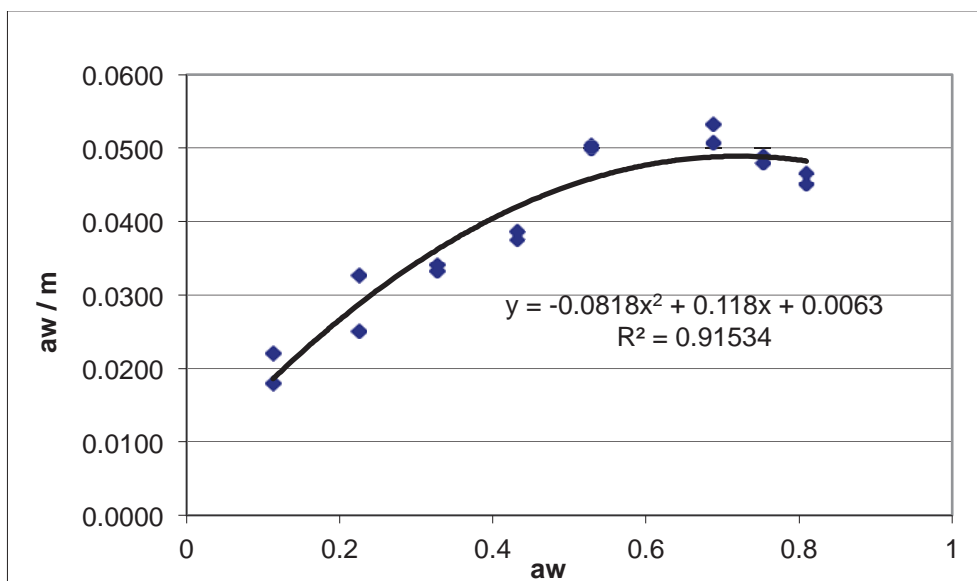


Σχήμα 5.2: BET για σκόνη γάλακτος στους 45°C

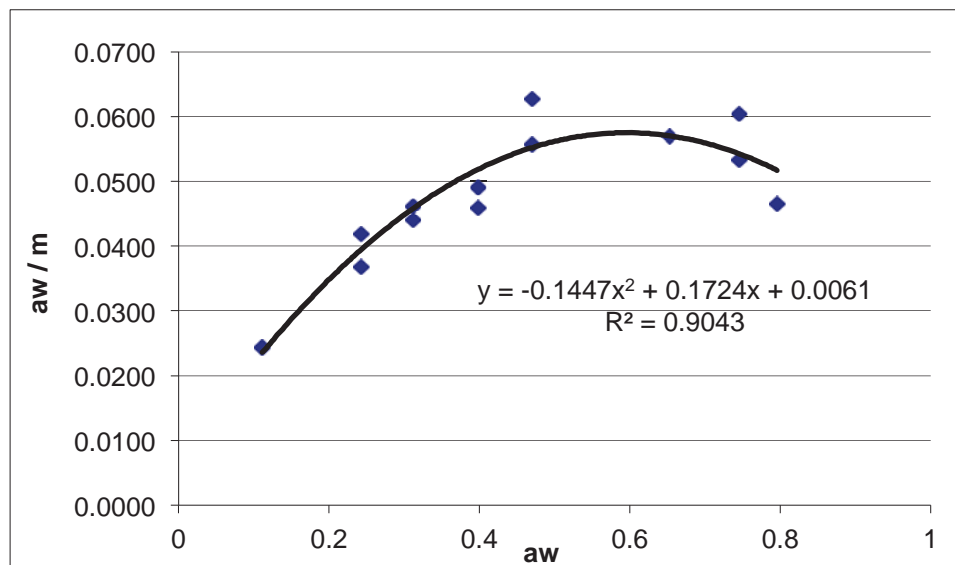
Πίνακας 5.1: Συγκεντρωτικός πίνακας σταθερών BET

	$\theta(^{\circ}\text{C})$	BET	
		C_B	m_0
Σκόνη γάλακτος	25	9,4440	4,7061
	45	24,856	3,8685

Αντίστοιχα, για τον προσδιορισμό των ισόθερμων από την εξίσωση GAB, προέκυψαν τα ακόλουθα διαγράμματα, με ικανοποιητική προσαρμογή $R^2=0,91$ για τους 25°C και 45°C .



Σχήμα 5.3: GAB για σκόνη γάλακτος στους 25°C



Σχήμα 5.4: GAB για σκόνη γάλακτος στους 45°C

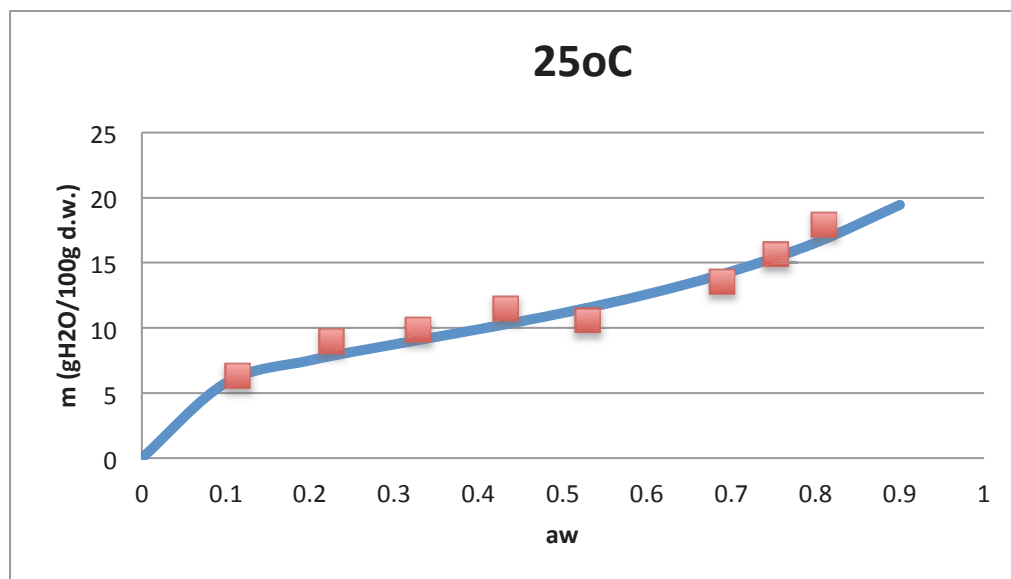
Παρακάτω, προκύπτουν οι σταθερές της εξίσωσης GAB, οι οποίες απεικονίζονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2: Συγκεντρωτικός πίνακας σταθερών GAB

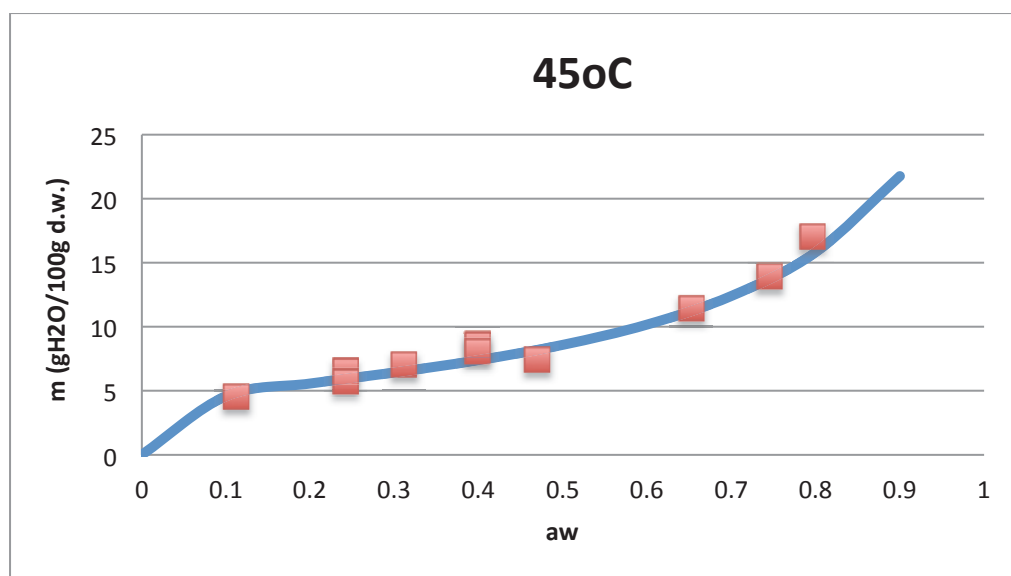
	θ(°C)	GAB		
		C	m ₀	K
Σκόνη γάλακτος	25	29.98	7.910	0.669
	45	52.68	5.045	0.855

Η μελέτη της ισόθερμης καμπύλης του τροφίμου δίνει χρήσιμες πληροφορίες τόσο για τον ενδεδειγμένο τρόπο επεξεργασίας, όσο και για τις συνθήκες και τη δυνατή διάρκεια συντήρησης του τροφίμου καθώς η ενεργότητα νερού επηρεάζει αποφασιστικά τη σταθερότητα του. Οι σταθερές που υπολογίζονται μέσω της εξίσωσης GAB ερμηνεύονται ως εξής: η m₀ αντιστοιχεί στην περιεκτικότητα υγρασίας μονομοριακού στρώματος (το πιο ισχυρά δεσμευμένο νερό του τροφίμου) και αποτελεί ένα μέτρο της ικανότητας ρόφησης υγρασίας, η σταθερά C συσχετίζεται με την ενέργεια ρόφησης και κατά συνέπεια με

τον τύπο της ισόθερμης ρόφησης (Moraga et al., 2004). Παρατηρήθηκε ότι αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μείωση στις τιμές της περιεκτικότητας υγρασίας του μονομοριακού στρώματος.



Σχήμα 5.5: Η σιγμοειδής μορφή της συνάρτησης της υγρασίας από την ενεργότητα νερού για σκόνη γάλακτος στους 25°C



Σχήμα 5.6: Η σιγμοειδής μορφή της συνάρτησης της υγρασίας από την ενεργότητα νερού για σκόνη γάλακτος στους 45°C

5.2 Μέτρηση οξείδωσης λιπαρών

Η οξείδωση των λιπαρών της σκόνης γάλακτος αποτελεί τη σημαντικότερη παράμετρο έκφρασης του χρόνου ζωής δειγμάτων αφυδατωμένων τροφίμων, μιας και είναι η μόνη δράση υποβάθμισης της ποιότητάς τους που λαμβάνει χώρα σε τόσο χαμηλές τιμές ενεργότητας νερού. Η οξείδωση των λιπαρών εκφράζεται με τον αριθμό υπεροξειδίων όπως αναλυτικά έχει περιγραφεί στο κεφάλαιο V.

Αύξηση του αριθμού υπεροξειδίων (μέχρι την τιμή 10 Meq όπου βιβλιογραφικά θεωρείται ότι πάνω από τη συγκεκριμένη τιμή τα προϊόντα θεωρούνται μη αποδεκτά) συνεπάγεται υποβάθμιση της ποιότητας των δειγμάτων (Presa-Owens et al., 1995). Αναλυτικά οι τιμές που προέκυψαν εμφανίζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 5.3: Μεταβολή αριθμού υπεροξειδίων λιπαρών με το χρόνο για δείγματα αποθηκευμένα στους 25⁰C.

TIME (days)	a _w (25 ⁰ C)		
	0,33	0,43	0,68
0	0,87	0,87	0,87
2	0,87	0,87	1,11
6	0,87	0,87	1,43
15	0,87	0,87	2,22
20	0,87	1,43	2,22
22	0,87	1,43	3,00
40	0,87	1,43	3,90
45	0,92	1,43	4,15
60	0,92	3,08	8,94
80	0,92	4,55	-
90	1,79	8,85	-
180	2,22	10,98	-
270	3,53	-	-

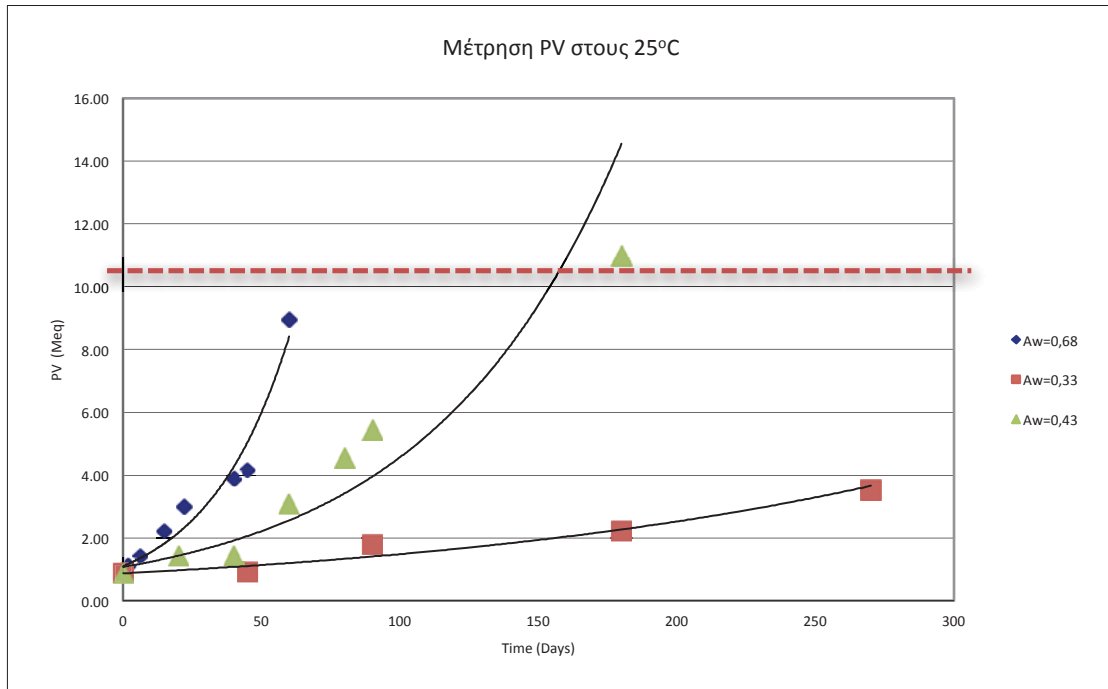
Πίνακας 5.4: Μεταβολή αριθμού υπεροξειδίων λιπαρών με το χρόνο για δείγματα αποθηκευμένα στους 35⁰C.

TIME (days)	a _w (35°C)		
	0,33	0,43	0,68
0	1,00	1,00	1,00
2	1,00	1,00	1,54
6	1,00	1,00	2,14
15	1,00	1,00	3,75
20	1,00	1,32	3,75
22	1,00	1,32	6,36
40	1,00	3,90	8,85
45	1,51	3,90	8,85
60	1,51	5,21	-
80	1,51	8,80	-
90	2,73	-	-
180	4,29	-	-
270	5,83	-	-

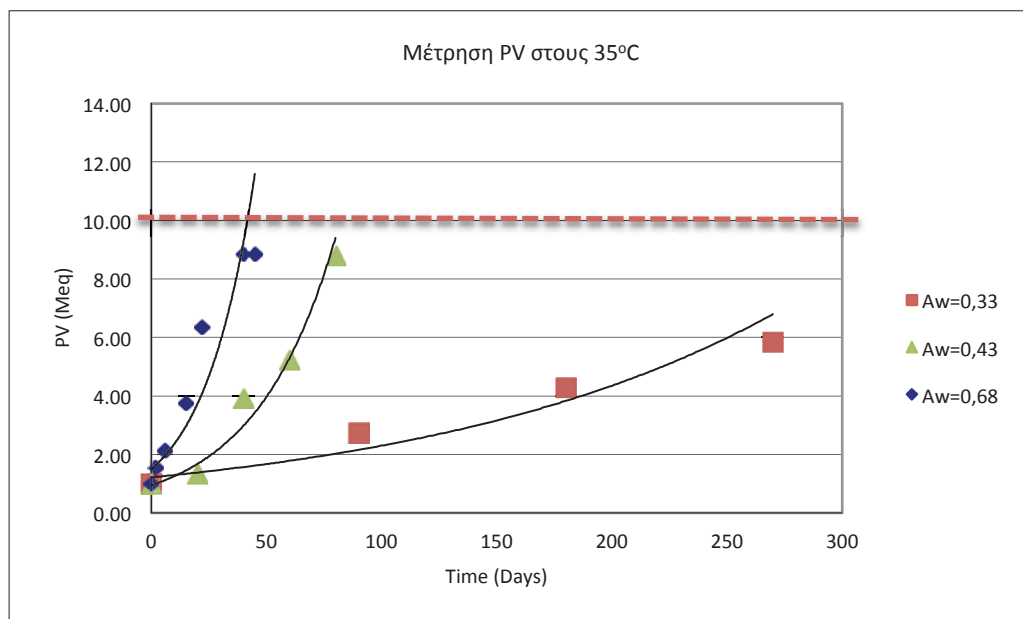
Πίνακας 5.5: Μεταβολή αριθμού υπεροξειδίων λιπαρών με το χρόνο για δείγματα αποθηκευμένα στους 45⁰C.

TIME (days)	a _w (45°C)		
	0,33	0,43	0,68
0	0,91	0,94	0,92
2	0,91	0,94	1,61
6	0,91	0,94	4,15
15	0,91	0,94	5,55
20	0,91	2,40	5,55
22	0,91	2,40	-
40	0,91	3,60	-
45	3,64	3,60	-
60	3,64	9,20	-
80	3,64	-	-
90	3,85	-	-
180	5,83	-	-
270	-	-	-

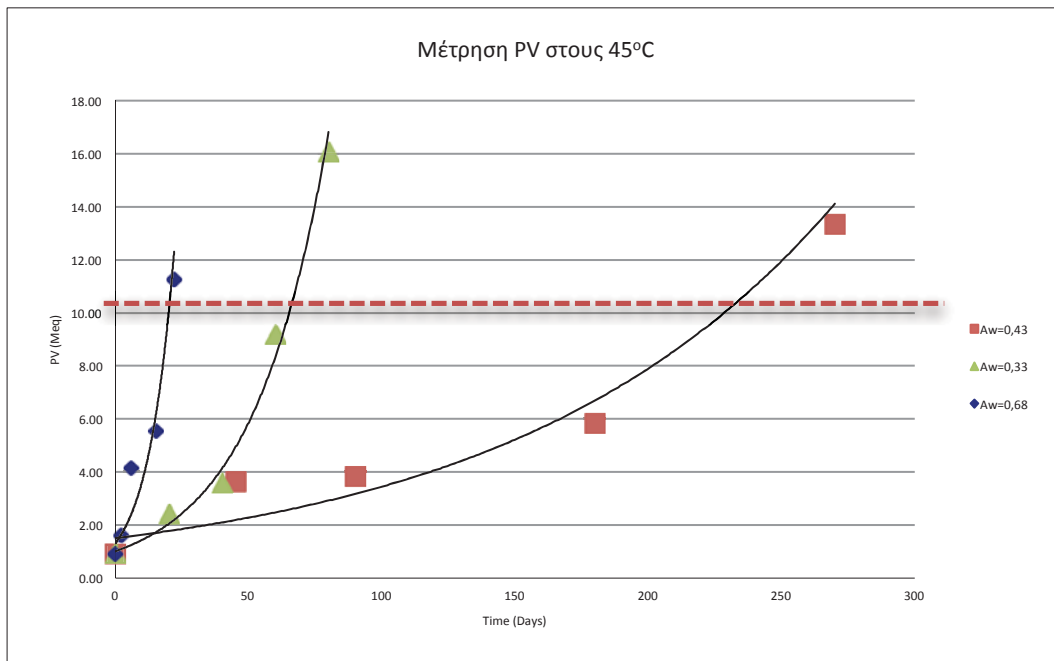
Στα παρακάτω διαγράμματα (Σχήματα 5.5 – 5.7) αποτυπώνεται η μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων με το χρόνο αποθήκευσης για όλα τα δείγματα αποθηκευμένα και στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Είναι εμφανής η ταχύτερη οξείδωση των λιπαρών για τα δείγματα αποθηκευμένα στους 45⁰C συγκρινόμενα με τους 35⁰C και 25⁰C.



Σχήμα 5.7: Μεταβολή αριθμού υπεροξειδίων λιπαρών με το χρόνο για δείγματα αποθηκευμένα στους 25°C.



Σχήμα 5.8: Μεταβολή αριθμού υπεροξειδίων λιπαρών με το χρόνο για δείγματα αποθηκευμένα στους 35°C.



Σχήμα 5.9: Μεταβολή αριθμού υπεροξειδίων λιπαρών με το χρόνο για δείγματα αποθηκευμένα στους 45°C.

Σε όλα τα παραπάνω δεδομένα προσαρμόστηκε εκθετική συνάρτηση μιας και βιβλιογραφικά αναφέρεται ότι η οξείδωση με το χρόνο αποθήκευσης μεταβάλλεται εκθετικά, της μορφής (J.Thurgood et al, 2007):

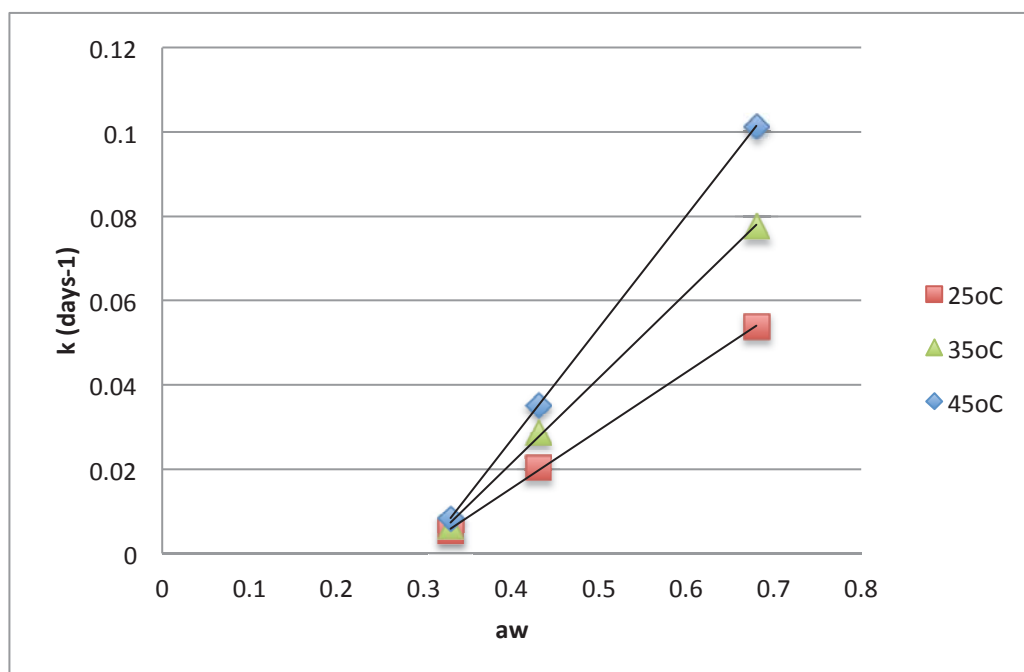
$$PV = PV_0 \cdot \exp(k_{PV} \cdot t) \text{ (σχέση 5.2)}$$

όπου PV είναι ο αριθμός υπεροξειδίων, PV_0 είναι αρχική τιμή του αριθμού υπεροξειδίων για το κάθε προϊόν (αριθμός υπεροξειδίων σε χρόνο $t=0$), k_{PV} ο ρυθμός μεταβολής του αριθμού υπεροξειδίων και t ο χρόνος αποθήκευσης. Οι ρυθμοί που προέκυψαν από την προσαρμογή της συνάρτησης σε όλα τα δεδομένα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

\

Πίνακας 5.6: Ρυθμοί μεταβολής αριθμού υπεροξειδίων (days^{-1}) σε κάθε θερμοκρασία αποθήκευσης και οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης (KJ/mol)

k (days^{-1})	a_w		
T ($^{\circ}\text{C}$)	0,33	0,43	0,68
25	0,0053	0,0204	0,0538
35	0,0064	0,0288	0,0776
45	0,0083	0,0351	0,1014
E_a (KJ/mol)	17,6	21,4	25



Σχήμα 5.10: Ρυθμός μεταβολής του αριθμού υπεροξειδίων συναρτήσει της ενεργότητας νερού

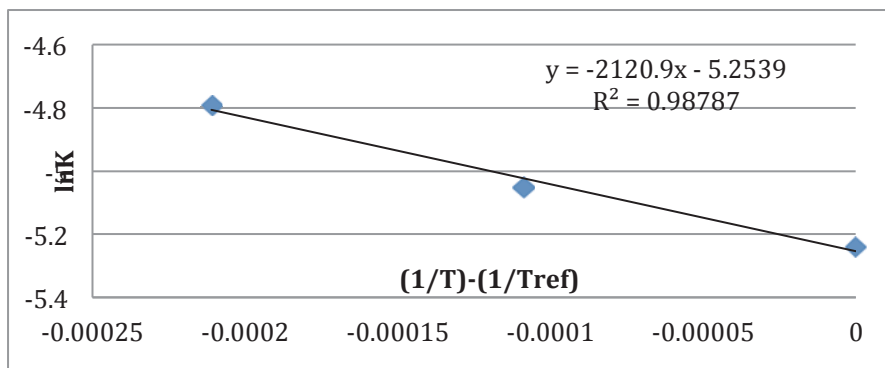
Στο σχήμα 5.8 απεικονίζονται οι ρυθμοί μεταβολής του αριθμού υπεροξειδίων k (d^{-1}) συναρτήσει της ενεργότητας νερού (a_w) στις τρεις διαφορετικές

θερμοκρασίες αποθήκευσης που μελετήθηκαν. Παρατηρήθηκε γραμμική σχέση μεταξύ των k (d^{-1}) με την ενεργότητα νερού σε όλες τις εξεταζόμενες συνθήκες.

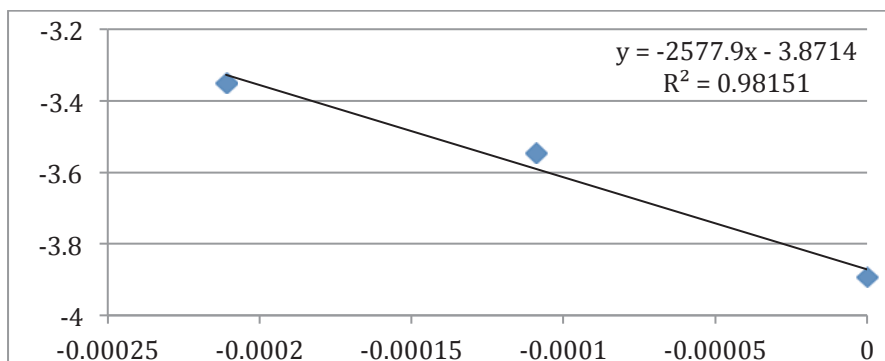
Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταβολής του αριθμού υπεροξειδίων εκφράστηκε μέσω της εξίσωσης Arrhenius (εξίσωση 5.3) και προσδιορίστηκαν οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης (E_a). Για να υπολογιστεί ο ρυθμός αντίδρασης, εφαρμόζεται η εξίσωση Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{σχέση 5.3})$$

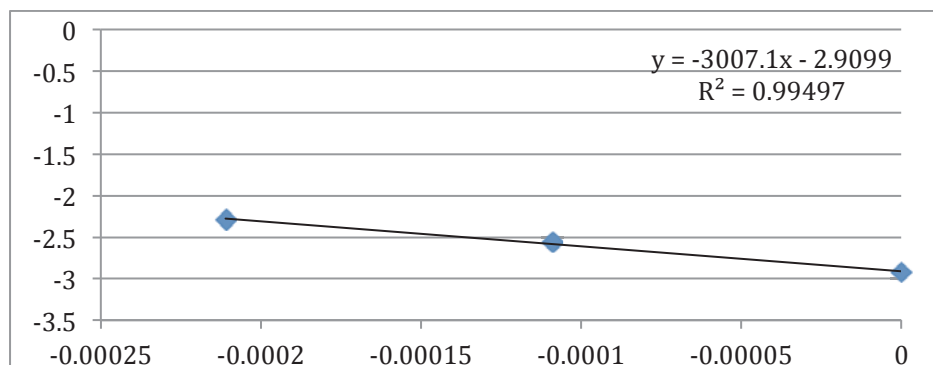
όπου E_a η ενέργεια ενεργοποίησης και R η παγκόσμια σταθερά των αερίων.



Σχήμα 5.11: Σχέση της $\ln k$, με την διαφορά των αντίστροφων θερμοκρασιών του πειράματος με την θερμοκρασία αναφοράς, για ενεργότητα $a_w=0.33$



Σχήμα 5.12: Σχέση της $\ln k$, με την διαφορά των αντίστροφων θερμοκρασιών του πειράματος με την θερμοκρασία αναφοράς, για ενεργότητα $a_w=0.43$



Σχήμα 5.13: Σχέση της $\ln k$, με την διαφορά των αντίστροφων θερμοκρασιών του πειράματος με την θερμοκρασία αναφοράς, για ενεργότητα $a_w=0.68$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις 5.2, 5.3 και τη γραμμικότητα των k με την ενεργότητα νερού που παρουσιάζεται στο σχήμα 5.8, το ακόλουθο μαθηματικό μοντέλο:

$$k_{PV} = c_1 \cdot (a_w - a_{wref}) + c_2 \cdot \exp\left[\frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (\text{σχέση 5.4})$$

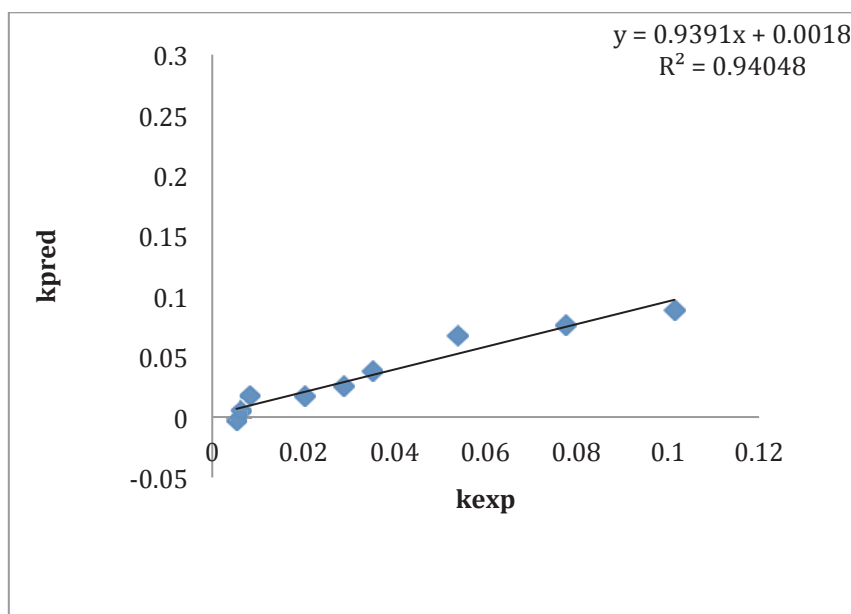
Με τη σχέση 5.4, είναι δυνατός ο υπολογισμός του ρυθμού μεταβολής του αριθμού υπεροξειδίων k (d^{-1}) σε οποιαδήποτε συνδυασμό τιμών ενεργότητας νερού και θερμοκρασίας. Με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SYSTAT 8.0 Statistics 1998, SPCC Inc., Chicago, Ill, USA) προσδιορίστηκαν οι παράμετροι της παραπάνω εξίσωσης για τον εξεταζόμενο τρόφιμο με αρκετά καλό συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.82$.

Πίνακας 5.7: Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου ρυθμού μεταβολής του αριθμού υπεροξειδίων k (d^{-1}) υπό την επίδραση ενεργότητας νερού a_w (0.33–0.68) και θερμοκρασίας αποθήκευσης (25-45°C)

		Διάστημα εμπιστοσύνης	
Παράμετροι	Προβλεπόμενο	Ελάχιστο	Μέγιστο
C1	0,202	0,149	0,255
C2	0,021	0,011	0,032
Ea	31524,073	717,360	62330,786
$R^2 = 0,941$			
a_{wref}	0,43	T_{ref} (K)	303

Πίνακας 5.8: Συγκεντρωτικός πίνακας των k , για την αύξηση της ταχύτητας οξείδωσης λιπαρών που προβλέπονται από το μοντέλο και από το πειραματικό, ανά ενεργότητα και θερμοκρασία.

a_w	T (°C)	k exp ($days^{-1}$)	k pred ($days^{-1}$)
0,33	25	0,0053	0,0031
0,43	25	0,0204	0,0170
0,68	25	0,0538	0,0675
0,33	35	0,0064	0,0055
0,43	35	0,0288	0,0257
0,68	35	0,0776	0,0762
0,33	45	0,0083	0,0176
0,43	45	0,0351	0,0378
0,68	45	0,1014	0,0883



Σχήμα 5.14: Πειραματικές και προβλεπόμενες k για την οξείδωση των λιπαρών οξέων της σκόνης γάλακτος.

Από τον πίνακα 5.8 και το σχήμα 5.12 παρουσιάζεται η συσχέτιση των πειραματικών και προβλεπόμενων k για την οξείδωση των λιπαρών οξέων της σκόνης γάλακτος όπως προσδιορίστηκαν από το συνολικό μαθηματικό μοντέλο (Εξ.5.4). Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα υπήρξε αρκετά καλή συσχέτιση $R^2=0,94$.

Συνδυάζοντας την σχέση 5.2 με την σχέση 5.4, προκύπτει η ακόλουθη:

$$PV = PV_0 \cdot \exp \left[\left(c_1 \cdot (a_w - a_{wref}) + c_2 \cdot \exp \left[\frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \right) \cdot t \right] \quad (\text{σχέση 5.5})$$

Τέλος, λύνοντας ως προς τον χρόνο προκύπτει η εξίσωση προσδιορισμού του χρόνου αλλοίωσης της σκόνης:

$$SL = \frac{\ln\left(\frac{PV}{PV_0}\right)}{\left[c_1 \cdot (a_w - a_{wref}) + c_2 \cdot \exp\left[\frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right] \right]} \quad (\text{σχέση 5.6})$$

όπου SL, ο χρόνος ζωής του τροφίμου.

Αντικαθιστώντας όλα τα πειραματικά δεδομένα στην παραπάνω σχέση προέκυψε ο ακόλουθος πίνακας, ο οποίος παρουσιάζει την διάρκεια ζωής της σκόνης γάλακτος ανά θερμοκρασία και ενεργότητα νερού:

Πίνακας 5.9: Συγκεντρωτικός πίνακας της διάρκειας ζωής της σκόνης γάλακτος σε σχέση με τις θερμοκρασίες και τις ενεργότητες νερού.

P.V.				
	a_w	T(°C)	k exp (days ⁻¹)	SL (months)
	0,33	25	0,0053	15,00
	0,43	25	0,0204	4,70
	0,68	25	0,0538	1,60
	0,33	35	0,0064	10,40
	0,43	35	0,0288	3,10
	0,68	35	0,0776	1,00
	0,33	45	0,0083	4,50
	0,43	45	0,0351	2,10
	0,68	45	0,1014	0,40

Οι εκτιμώμενοι χρόνοι διατηρησιμότητας για τους 25°C ήταν 15.0, 4.7 και 1.6 μήνες για ενεργότητες 0.33, 0.43 και 0.68 αντίστοιχα, ενώ για τους 35°C ήταν 10.4,

3.1, 1.0 μήνες για αντίστοιχες ενεργότητες. Τέλος, για τους 45°C ο εκτιμώμενος χρόνος ήταν 4.5, 2.1, 0.4 μήνες για ενεργότητες 0.33, 0.43 και 0.68, αντίστοιχα.

5.3 Ανάλυση αποτελεσμάτων χρώματος

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, η διαφορά του συνολικού χρώματος ΔE είναι το μέτρο του διανύσματος που προκύπτει από τις τρεις συνιστώσες διαφορές, τη διαφορά του δείκτη φωτεινότητας ΔL, τη διαφορά του δείκτη χρωματισμού Δa και τη διαφορά του δείκτη χρωματισμού Δb. Έτσι, το μέγεθος της διαφοράς του συνολικού χρώματος ΔE προκύπτει από την εξίσωση (MacDougall, 1988):

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_o)^2 + (a - a_o)^2 + (b - b_o)^2} \quad (\text{σχέση 5.7})$$

όπου, ΔE η διαφορά του συνολικού χρώματος, L ο δείκτης φωτεινότητας, a και b δείκτες χρωματισμού. τα L_o, a_o, b_o αναφέρονται στον χρόνο παραγωγής των δειγμάτων.

Παρακάτω εμφανίζονται οι μεταβολές του χρώματος (ΔE), με τη χρήση της παραπάνω συνάρτησης, για όλα τα δείγματα αποθηκευμένα σε θερμοκρασίες 25°, 35° και 45° C, για ενεργότητες 0,33 , 0,43 , 0,68.

Πίνακας 5.10: Μεταβολή χρώματος με το χρόνο για δείγματα αποθηκευμένα στους 25⁰, 35⁰ και 45⁰ C.

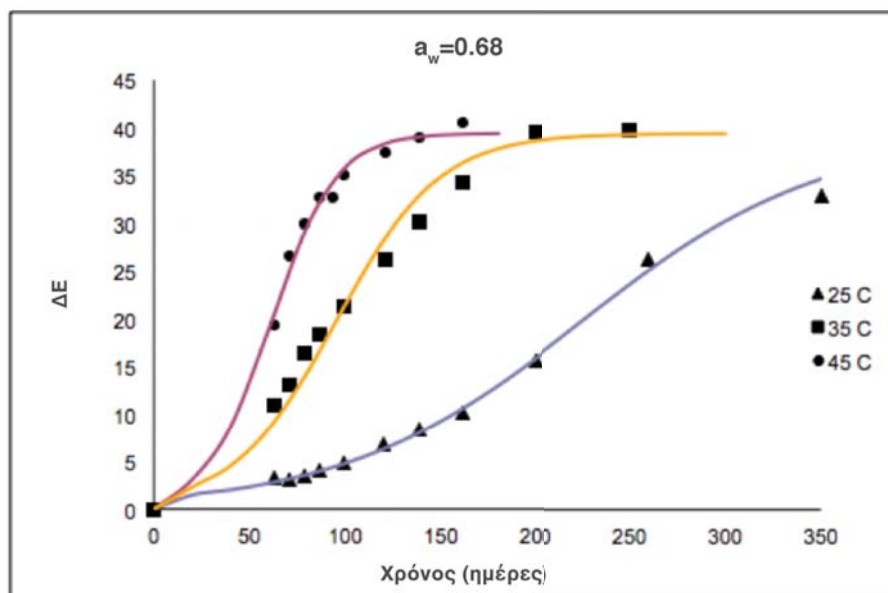
t (Days)	ΔE (temp. / Aw)								
	25			35			45		
	0,33	0,43	0,68	0,33	0,43	0,68	0,33	0,43	0,68
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0,92	1,26	1,49	1,83	1,60	2,31	4,99	3,44	3,11
40	0,96	1,36	2,01	1,97	1,88	4,55	5,52	4,42	8,65

Κεφάλαιο V: Αποτελέσματα – Συζήτηση αποτελεσμάτων

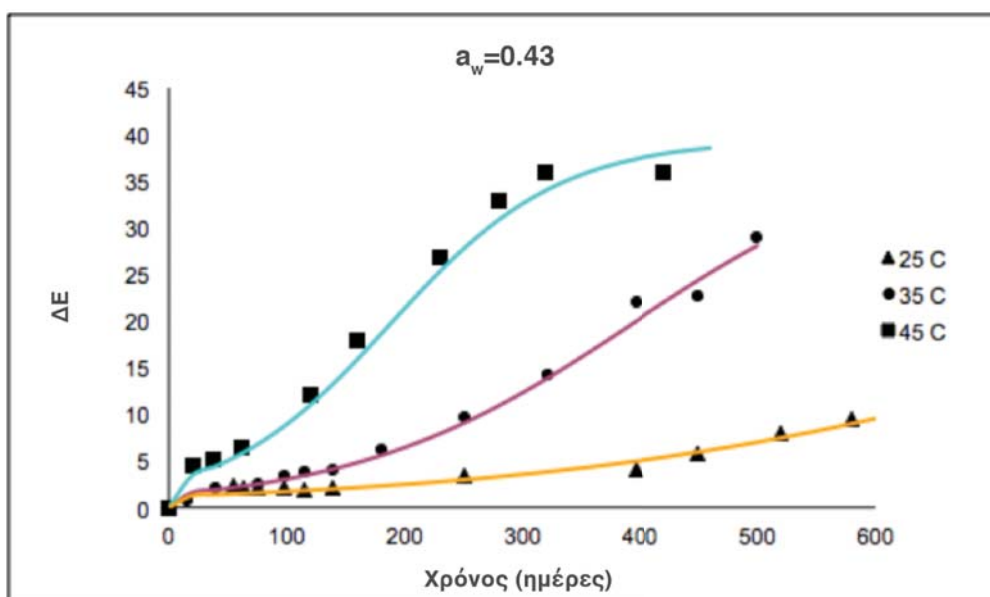
60	1,00	1,47	2,71	2,12	2,21	8,46	6,09	5,65	18,94
80	1,05	1,58	3,62	2,29	2,59	14,36	6,71	7,14	29,66
100	1,09	1,70	4,81	2,47	3,04	21,52	7,37	8,92	35,82
120	1,14	1,84	6,31	2,66	3,55	28,22	8,09	10,99	38,24
140	1,19	1,98	8,17	2,86	4,13	33,14	8,86	13,34	39,04
160	1,25	2,13	10,41	3,08	4,80	36,15	9,68	15,91	39,29
180	1,30	2,29	13,01	3,31	5,56	37,78	10,54	18,61	-
200	1,36	2,47	15,90	3,56	6,42	38,61	11,46	21,36	-
220	1,42	2,66	18,97	3,83	7,39	39,02	12,42	24,05	-
240	1,48	2,86	22,07	4,11	8,46	39,22	13,42	26,57	-
260	1,54	3,07	25,06	4,42	9,64	-	14,46	28,87	-
280	1,61	3,30	27,81	4,74	10,93	-	15,53	30,88	-
300	1,68	3,54	30,22	5,08	12,32	-	16,63	32,60	-
320	1,75	3,80	32,26	5,44	13,79	-	17,75	34,03	-
340	1,83	4,08	33,93	5,83	15,35	-	18,88	35,20	-
360	1,91	4,38	35,26	6,23	16,96	-	20,01	36,14	-
380	1,99	4,69	36,29	6,66	18,62	-	21,15	36,89	-
400	2,08	5,02	37,08	7,11	20,28	-	22,27	37,47	-
420	2,17	5,38	37,69	7,59	21,94	-	23,38	37,92	-
440	2,26	5,75	38,14	8,09	23,57	-	24,46	38,27	-
460	2,36	6,14	38,47	8,61	25,15	-	25,52	38,54	-
480	2,46	6,56	-	9,16	26,65	-	26,54	38,75	-
500	2,56	7,00	-	9,73	28,07	-	27,52	38,90	-
520	2,67	7,46	-	10,32	29,38	-	28,45	39,02	-
540	2,78	7,95	-	10,94	30,60	-	29,34	-	-
560	2,90	8,45	-	11,58	31,70	-	30,18	-	-
580	3,02	8,98	-	12,24	32,70	-	30,97	-	-
600	3,15	9,54	-	12,92	33,59	-	31,71	-	-
620	3,28	10,12	-	13,62	34,38	-	32,40	-	-
640	3,41	10,71	-	14,34	35,08	-	33,04	-	-
660	3,55	11,34	-	15,07	35,69	-	33,63	-	-
680	3,70	11,98	-	15,82	36,22	-	34,18	-	-
700	3,85	-	-	-	-	-	-	-	-

Στα παρακάτω διαγράμματα (Σχήματα 5.13-5.15) αποτυπώνεται η μεταβολή του χρώματος με το χρόνο αποθήκευσης για όλα τα δείγματα αποθηκευμένα και

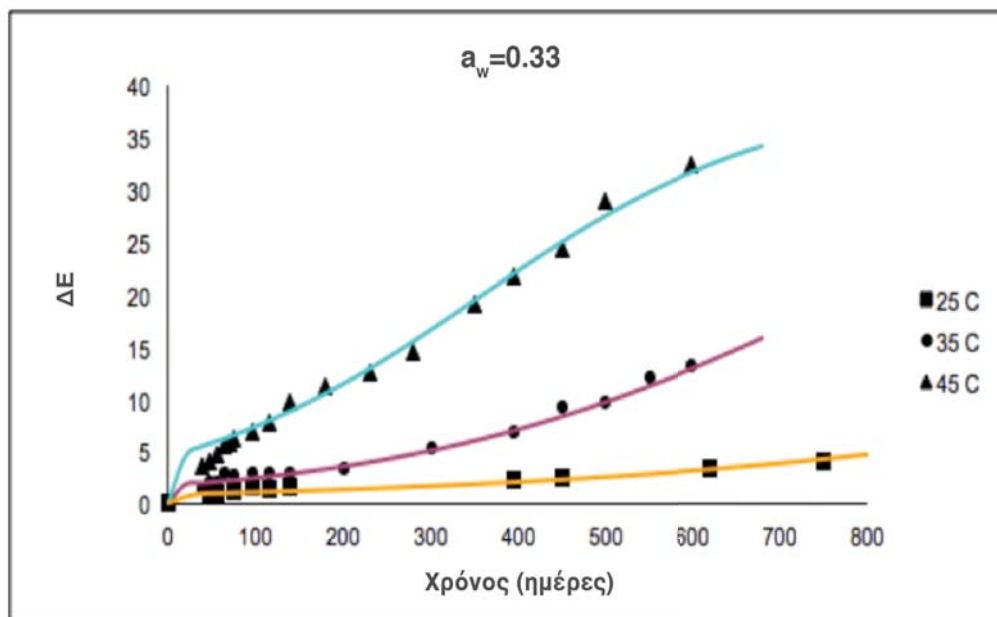
στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες και ενεργότητες. Παρατηρείται η ταχύτερη αλλοίωση του χρώματος (μαύρισμα) για τα δείγματα, τα οποία είναι αποθηκευμένα σε ενεργότητα 0,68, σε σύγκριση με αυτά σε 0,43 και 0,33.



Σχήμα 5.15: Μεταβολή του χρώματος με το χρόνο για δείγματα αποθηκευμένα σε ενεργότητα 0,68.



Σχήμα 5.16: Μεταβολή του χρώματος με το χρόνο για δείγματα αποθηκευμένα σε ενεργότητα 0,43.



Σχήμα 5.17: Μεταβολή του χρώματος με το χρόνο για δείγματα αποθηκευμένα σε ενεργότητα 0,33.

Για να βρεθεί ο ρυθμός της αντίδρασης απομονώθηκε το γραμμικό κομμάτι, των σιγμοειδών συναρτήσεων που παρουσιάστηκαν στα παραπάνω διαγράμματα. Ως 9,8 ορίζεται η τιμή πάνω από την οποία θεωρείται ότι το χρώμα έχει μεταβληθεί (σκουρύνει), κατά την οπτική παρατήρηση, και συνεπώς λογίστηκε ως μη αποδεκτό. Χρειάστηκε να προσδιοριστεί η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης, η οποία προσδιορίζεται με το n , το οποίο δίνει την καλύτερη προσαρμογή (με μέθοδο τέλειων τετραγώνων) (σχέση 5.8). Από τα διαγράμματα που προέκυψαν για διαφορετικά n , από 0,1 έως 1, καλύτερη προσαρμογή ($R^2=0,95$) έδωσε το $n=0,4$.

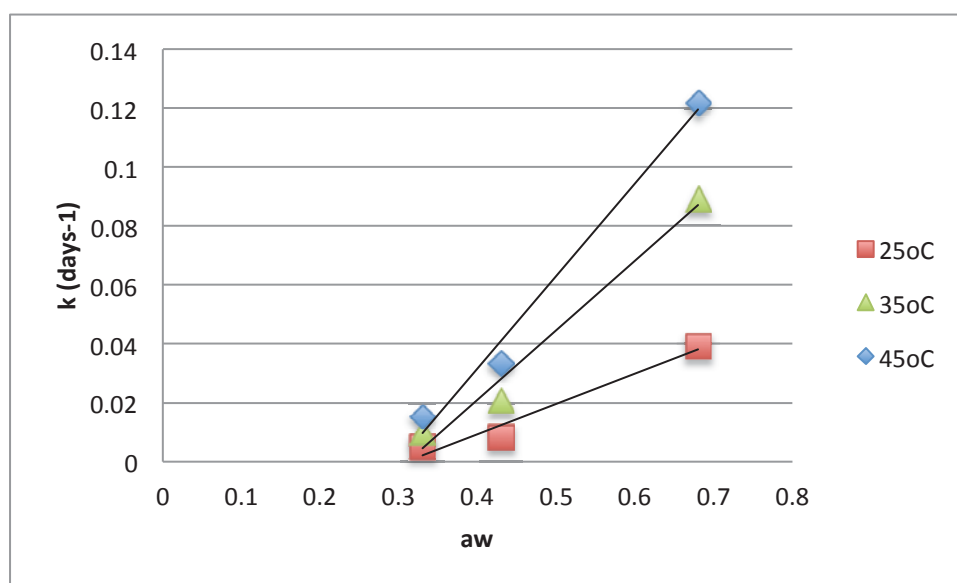
$$\text{Για } n \neq 1 : \quad \frac{A^{1-n} - A_0^{1-n}}{1-n} = kt \quad (\text{σχέση 5.8})$$

Με τον προσδιορισμό του $n=0,4$, είναι εφικτός ο προσδιορισμός της σταθεράς του ρυθμού της αντίδρασης για κάθε συνθήκη. Επομένως, η τελική μορφή του ΔE , για $n=0,4$, είναι:

$$\Delta E = \left[(1 - 0,4) \cdot k_{\Delta E} \cdot t + \Delta E_0^{1-0,4} \right]^{\frac{1}{1-0,4}} \quad (\text{σχέση 5.9})$$

Πίνακας 5.11: Ρυθμοί μεταβολής χρώματος (days^{-1}) σε κάθε θερμοκρασία αποθήκευσης και οι αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης (KJ/mol)

k (days^{-1})	a_w		
T ($^{\circ}\text{C}$)	0,33	0,43	0,68
25	0,0051	0,0083	0,0393
35	0,0097	0,0208	0,0892
45	0,0153	0,0333	0,1218
Ea (KJ/mol)	43,3	54,9	44,8



Σχήμα 5.18: Τα k για τις ενεργότητες, ανά τι τρεις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν, φαίνεται ότι παρουσιάζουν γραμμικότητα.

Στο σχήμα 5.16 απεικονίζονται οι ρυθμοί μεταβολής του ολικού χρώματος (d^{-1}) συναρτήσει της ενεργότητας νερού (a_w) στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες

αποθήκευσης που μελετήθηκαν. Παρατηρήθηκε γραμμική σχέση μεταξύ των k (d^{-1}) με την ενεργότητα νερού σε όλες τις εξεταζόμενες συνθήκες.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό μεταβολής του αριθμού υπεροξειδίων εκφράστηκε μέσω της εξίσωσης Arrhenius (εξίσωση 5.3) και προσδιορίστηκαν οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης (E_a) (Πίνακας 5.11).

Συνδυάζοντας τις σχέσεις 5.8, 5.3 και τη γραμμικότητα των k με την ενεργότητα νερού που παρουσιάζεται στο σχήμα 5.16, προκύπτει το ακόλουθο μαθηματικό μοντέλο:

$$k_{\Delta E} = c_1 \cdot (a_w - a_{wref}) + c_2 \cdot \exp\left[\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (\text{σχέση 5.10})$$

Με τη σχέση 5.10, είναι δυνατός ο υπολογισμός του ρυθμού μεταβολής του ολικού χρώματος k (d^{-1}) σε οποιαδήποτε συνδυασμό τιμών ενεργότητας νερού και θερμοκρασίας. Με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SYSTAT 8.0 Statistics 1998, SPCC Inc., Chicago, Ill, USA) προσδιορίστηκαν οι παράμετροι της παραπάνω εξίσωσης για τον εξεταζόμενο τρόφιμο με αρκετά καλό συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.93$.

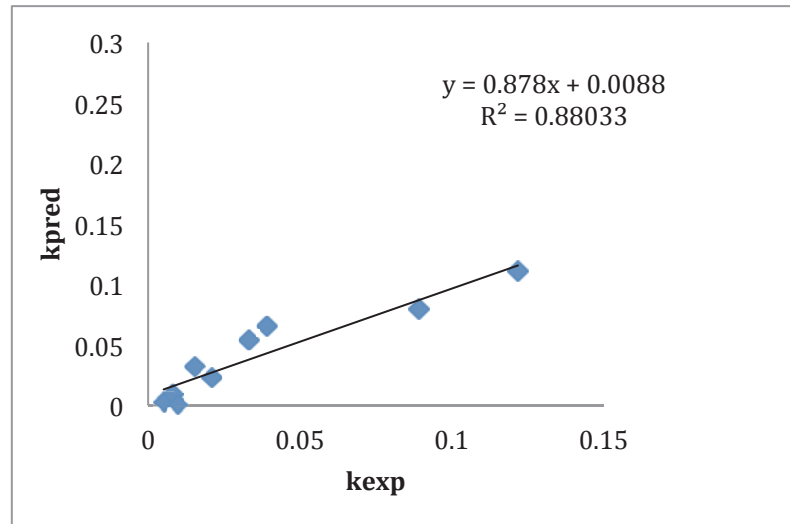
Πίνακας 5.12: Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου ρυθμού μεταβολής του ολικού χρώματος k (d^{-1}) υπό την επίδραση ενεργότητας νερού a_w (0.33–0.68) και θερμοκρασίας αποθήκευσης (25-45°C)

		Διάστημα εμπιστοσύνης	
Παράμετροι	Προβλεπόμενο	Ελάχιστο	Μέγιστο
C1	0,225	0,135	0,314
C2	0,015	-0,001	0,032
Ea	69050,628	8869,390	129231,866
$R^2 = 0,842$			
a_{wref}	0,43	T_{ref} (K)	303

Πίνακας 5.13: Συγκεντρωτικός πίνακας των k , ανά ενεργότητα και θερμοκρασία.

a_w	$T(^{\circ}C)$	k exp (days $^{-1}$)	k pred (days $^{-1}$)
0,33	298	0,0051	0,003
0,43	298	0,0083	0,0211
0,68	298	0,0241	0,04522
0,33	308	0,0208	0,0211
0,43	308	0,0577	0,0452
0,68	308	0,0892	0,0713
0,33	318	0,0333	0,0211
0,43	318	0,0351	0,0378
0,68	318	0,1218	0,0713

Από το μοντέλο υπολογίστηκαν οι προβλεπόμενες τιμές k , καθώς και οι πειραματικές και συγκρίθηκαν. Όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα υπήρξε συσχέτιση $R^2=0,88$:



Σχήμα 5.19: Πειραματικές και προβλεπόμενες k για αλλοίωση του χρώματος της σκόνης γάλακτος.

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 5.8 και 5.10 προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$\Delta E^{1-n} = \Delta E_o^{1-n} + \left[(n-1) \cdot \left(c_1 \cdot (a_w - a_{wref}) + c_2 \cdot \exp\left[\frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right] \right) \cdot t \right]$$

(σχέση 5.11)

Τέλος, λύνοντας ως προς τον χρόνο προκύπτει η εξίσωση προσδιορισμού του χρόνου αλλοίωσης της σκόνης:

$$SL = \frac{\Delta E^{1-0,4} - \Delta E_o^{1-0,4}}{(0,4-1) \cdot \left[c_1 \cdot (a_w - a_{wref}) + c_2 \cdot \exp\left[\frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right] \right]} \quad (\text{σχέση 5.12})$$

Αντικαθιστώντας όλα τα πειραματικά δεδομένα στην παραπάνω σχέση προέκυψε ο ακόλουθος πίνακας, ο οποίος παρουσιάζει την διάρκεια ζωής της σκόνης γάλακτος ανά θερμοκρασία και ενεργότητα νερού:

Πίνακας 5.14: Συγκεντρωτικός πίνακας της διάρκειας ζωής της σκόνης γάλακτος σε σχέση με τις θερμοκρασίες και τις ενεργότητες νερού.

ΔΕ			
a_w	T(°C)	k exp (days ⁻¹)	SL (months)
0,33	25	0,0051	17,05
0,43	25	0,0083	4,32
0,68	25	0,0241	1,28
0,33	35	0,0208	9,86
0,43	35	0,0577	3,55
0,68	35	0,0892	1,05
0,33	45	0,0333	5,35
0,43	45	0,0351	2,83
0,68	45	0,1218	0,84

Οι εκτιμώμενοι χρόνοι διατηρησιμότητας για τους 25°C ήταν 17.1, 4.3 και 1.3 μήνες για ενεργότητες 0.33, 0.43 και 0.68 αντίστοιχα, ενώ για τους 35°C ήταν 9.9, 3.6, 1.1 μήνες για αντίστοιχες ενεργότητες. Τέλος, για τους 45°C ο εκτιμώμενος χρόνος ήταν 5.4, 2.8, 0.8 μήνες για ενεργότητες 0.33, 0.43 και 0.68, αντίστοιχα.

5.4 Οπτικός έλεγχος

Παρακάτω, παρατίθενται οι πίνακες αξιολόγησης των δειγμάτων ως προς την αμαύρωση και την διαλυτοποίηση της σκόνης. Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο V, τα δείγματα βαθμολογούνται σε κλίμακα, με 9 όταν είναι άριστα και με 1 όταν είναι μη αποδεκτά.

Πίνακας 5.15: Συγκεντρωτικός πίνακας βαθμολόγησης, βάσει οπτικού ελέγχου, της αμαύρωσης των δειγμάτων.

Βαθμός(1 - 9) Θερμοκρασίες	Αμαύρωση								
	25			35			45		
Χρόνος (ημ) \ aw	0,33	0,43	0,68	0,33	0,43	0,68	0,33	0,43	0,68
0	9	8	5	7	6	4	5	4	4
20	9	8	4	7	5	3	3	4	3
70	9	7	4	6	4	2	2	3	2
170	9	7	2	4	4	1	1	2	-
240	8	7	1	2	3	1	1	1	-
460	8	6	1	1	1	-	1	1	-
700	7	-	-	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 5.16: Συγκεντρικός πίνακας βαθμολόγησης, βάσει οπτικού ελέγχου, της διαλυτότητας των δειγμάτων στους 40°C.

Βαθμός(1 - 9) Θερμοκρασίες	Διαλυτότητα								
	25			35			45		
Χρόνος (ημ) \ aw	0,33	0,43	0,68	0,33	0,43	0,68	0,33	0,43	0,68
0	9	9	7	9	9	7	8	7	5
20	9	9	6	8	7	6	7	6	4
70	9	8	5	6	5	4	5	4	2
170	8	7	3	5	5	2	4	3	-
240	7	7	2	4	3	1	3	2	-
460	7	5	1	2	2	-	2	1	-
700	7	-	-	-	-	-	-	-	-

Παρατηρείται ότι η αποδοχή των δειγμάτων ως προς την αμαύρωση ήταν συγκριτικά μικρότερη από αυτή της διαλυτότητας, για δείγματα ίδιας θερμοκρασίας και ενεργότητας. Όπως φαίνεται στον πίνακα 5.15, τα δείγματα στους 45°C ξεκίνησαν από την 1^η ημέρα με πολύ χαμηλό βαθμό αποδοχής, γιαυτό και πολύ γρηγορότερα σε σχέση με τις άλλες θερμοκρασίες βαθμολογήθηκαν ως μη αποδεκτά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συζήτηση Αποτελεσμάτων - Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η διατηρησιμότητα της βρεφικής σκόνης γάλακτος πρώτης βρεφικής ηλικίας, η οποία αποθηκεύτηκε υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας. Σκοπός ήταν να προσδιοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες της διατηρησιμότητας και συντήρησης του προϊόντος, υποδεικνύοντας τις κατάλληλες συνθήκες αποθήκευσής του μετά το πρώτο άνοιγμα.

Στο πρώτο μέρος, προσδιορίστηκαν οι ισόθερμες ρόφησης της βρεφικής σκόνης γάλακτος. Τα δεδομένα προσαρμόστηκαν στις εξισώσεις GAB και BET, ενώ στη συνέχεια προσδιορίστηκαν οι σταθερές αυτών των εξισώσεων. Ενδεικτικά, οι παράμετροι της GAB στους 25°C ήταν $m_0 = 7.91 \text{ gH}_2\text{O}/100\text{g}$ ξηρού βάρους, $C=29.98$ και $K=0.67$. Με τη βοήθεια των παραμέτρων των εξισώσεων GAB μπορεί να προσδιοριστεί με έμμεσο τρόπο η ενεργότητα του νερού των εξεταζόμενων τροφίμων και επομένως μπορεί να γίνει εκτίμηση της σταθερότητας του τροφίμου.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μελέτη της μεταβολής των ποιοτικών δεικτών της βρεφικής σκόνης γάλακτος σα συνάρτηση του χρόνου καθώς και των συνθηκών αποθήκευσης (σχετική υγρασία, θερμοκρασία). Συνολικά, φαίνεται ότι οι παράμετροι οι οποίοι μεταβάλλονται σημαντικά με τον χρόνο στα συγκεκριμένα προϊόντα είναι η οξείδωση των λιπιδίων και η αμαύρωση που παρατηρείται στο χρώμα εξαιτίας της αντίδρασης Maillard.

Παρατηρήθηκε ότι η οξείδωση των λιπαρών στη σκόνη γάλακτος με το χρόνο αποθήκευσης μεταβαλλόταν εκθετικά. Ήταν εμφανής η ταχύτερη οξείδωση των λιπαρών για τα δείγματα αποθηκευμένα στους 45°C συγκρινόμενα με τους 35°C και 25°C. Προσδιορίστηκε ο ρυθμός μεταβολής του αριθμού υπεροξειδίων του τροφίμου (k_{PV} , days^{-1}), η τιμή του οποίου κυμάνθηκε από 0.0053 έως 0.1014 d^{-1} σε συνθήκες αποθήκευσης από $a_w=0.33$, $\theta=25^\circ\text{C}$ σε $a_w=0.68$, $\theta=45^\circ\text{C}$. Αναπτύχθηκε ένα συνολικό μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει τη συνδυασμένη επίδραση της ενεργότητας νερού και της θερμοκρασίας αποθήκευσης στη διατηρησιμότητα του

τροφίμου (ως κύριος παράγοντας αλλοίωσης θεωρήθηκε η οξειδωση λιπαρών). Ο χρόνος διατηρησιμότητας (SL) για τις διάφορες συνθήκες αποθήκευσης εκφράστηκε μέσω της εξίσωσης:

$$SL = \frac{\ln\left(\frac{PV}{PV_o}\right)}{\left[c_1 \cdot (a_w - a_{wref}) + c_2 \cdot \exp\left[\frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right] \right]}$$

Για συνθήκες αναφοράς $a_{wref}=0.43$, $T_{ref}=303K$ προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SYSTAT 8.0 Statistics 1998, SPCC Inc., Chicago, Ill, USA) οι παράμετροι της εξίσωσης και βρέθηκαν ίσες προς $c_1 = 0.202$, $c_2=0.021$, $Ea=31.5$ kJ/mol. Με το συγκεκριμένο μοντέλο είναι δυνατός ο υπολογισμός του χρόνου διατηρησιμότητας της βρεφικής σκόνης γάλακτος, λαμβάνοντας υπόψη ότι για τιμή PV ίση με 10 Meq/kg το συγκεκριμένο προϊόν θεωρείται μη αποδεκτό (τόσο από βιβλιογραφικές πηγές όσο και από οργανοληπτική αξιολόγηση των δειγμάτων). Οι εκτιμώμενοι χρόνοι διατηρησιμότητας για τους 25°C ήταν 15.0, 4.7 και 1.6 μήνες για ενεργότητες 0.33, 0.43 και 0.68 αντίστοιχα, ενώ για τους 35°C ήταν 10.4, 3.1, 1.0 μήνες για αντίστοιχες ενεργότητες. Τέλος, για τους 45°C ο εκτιμώμενος χρόνος ήταν 4.5, 2.1, 0.4 μήνες για ενεργότητες 0.33, 0.43 και 0.68, αντίστοιχα.

Σχετικά με την αλλοίωση του χρώματος της βρεφικής σκόνης, παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας και της ενεργότητας νερού ο ρυθμός αμαύρωσης των δειγμάτων αυξανόταν, με αποτέλεσμα το δείγμα να χάνει το χαρακτηριστικό λευκό χρώμα του. Για τον προσδιορισμό του ρυθμού μεταβολής του ολικού χρώματος του τροφίμου ($k_{\Delta E}$, days⁻¹) προσδιορίστηκε η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης. Τα καλύτερα αποτελέσματα προέκυψαν για $n=0.4$ (καλύτερη προσαρμογή των σημείων) και η τιμή του $k_{\Delta E}$ υπολογίστηκε για κάθε συνθήκη (0.0051 έως 0.1218 d⁻¹ σε συνθήκες αποθήκευσης από $a_w=0.33$, $\theta=25^\circ C$ σε $a_w=0.68$, $\theta=45^\circ C$). Και σε αυτή την περίπτωση, αναπτύχθηκε ένα συνολικό μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει τη συνδυασμένη επίδραση της ενεργότητας νερού και της θερμοκρασίας αποθήκευσης στη διατηρησιμότητα του τροφίμου (ως κύριος παράγοντας αλλοίωσης θεωρήθηκε η μεταβολή του χρώματος). Ο χρόνος

διατηρησιμότητας (SL) για τις διάφορες συνθήκες αποθήκευσης εκφράστηκε μέσω της εξίσωσης:

$$SL = \frac{\Delta E^{1-n} - \Delta E_o^{1-n}}{(1-n) \cdot \left[c_1 \cdot (a_w - a_{wref}) + c_2 \cdot \exp\left[\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right] \right]}$$

Όπου $n = 0.4$ (φαινόμενη τάξη της αντίδρασης).

Για συνθήκες αναφοράς $a_{wref}=0.43$, $T_{ref}=303K$ προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SYSTAT 8.0 Statistics 1998, SPCC Inc., Chicago, Ill, USA) οι παράμετροι της εξίσωσης και βρέθηκαν ίσες προς $c_1 = 0.225$, $c_2=0.015$, $E_a= 69.1$ kJ/mol. Μέσω της μαθηματικής μοντελοποίησης, είναι δυνατή η πρόρρηση της διατηρησιμότητας υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας και ενεργότητας νερού. Λαμβάνοντας υπόψη ότι για τιμές πάνω από $\Delta E=9.8$ το χρώμα θεωρήθηκε ως μη αποδεκτό (κατά την οπτική παρατήρηση), στους 25°C ο εκτιμώμενος χρόνος διατηρησιμότητας ήταν 17, 4.3 και 1.3 μήνες για ενεργότητες 0.33, 0.43 και 0.68 αντίστοιχα, στους 35°C ήταν 9.9, 3.6 και 1.1 μήνες για τις αντίστοιχες ενεργότητες και τέλος για τους 25°C ήταν 5.4 και 2.8 μήνες για 0.33 και 0.43, ενώ μόνο 25 μέρες για ενεργότητα 0.68. Κατ' αντιστοιχία με τους παραπάνω εκτιμώμενους χρόνους κινήθηκαν και τα αποτελέσματα των οπτικών ελέγχων του προϊόντος, που αφορούσαν τη συνολική εικόνα του δείγματος και τη διαλυτότητα του στις ενδεδειγμένες συνθήκες προετοιμασίας του γάλακτος από τον κατασκευαστή.

Γενικότερα, τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας μπορεί να αποτελέσουν χρήσιμο εργαλείο για τη βελτιστοποίηση της διατηρησιμότητας και συντήρησης του προϊόντος, υποδεικνύοντας τις κατάλληλες συνθήκες αποθήκευσής του μετά το πρώτο άνοιγμα. Επιπλέον, ενδεχομένως να οδηγούν σε τροποποιήσεις στην παραγωγική διαδικασία που θα έχουν ως στόχο την ελαχιστοποίηση του κόστους παραγωγής του προϊόντος (αύξηση περιεχόμενου νερού), διασφαλίζοντας τη διατήρηση της ποιότητάς τους μέχρι το τέλος της ημερομηνίας λήξης τους, ακόμα και σε συνθήκες που ξεφεύγουν από τις προβλεπόμενες.

Διεθνής Βιβλιογραφία

Abas Z, Ragkos A, Mitsopoulos I, Theodoridis A. (2013). The Environmental Profile of Dairy Farms in Central Macedonia (Greece). *Procedia Technology*. Vol8. P378-386.

Adhikari K., Dooley L., Chambers IV E., Bhumiratana N. (2010). Sensory characteristics of commercial lactose-free milks manufactured in the United States | *LWT - Food Science and Technology*. Volume 43, Issue 1, P 113–118.

Amerine, M.A., R.M. Pangborn, E.B. Roessler. 1965. Principles of sensory evaluation of food | In: *Food Science and Technology Monographs Academic Press, New York* pp.338-339.

Andres A., Casey P., Cleves M., Badger T. (2013) Body Fat and Bone Mineral Content of Infants Fed Breast Milk, Cow's Milk Formula, or Soy Formula during the First Year of Life | *The Journal of Pediatrics* ,Volume 163, Issue 1,P 49–54.

Bell L.N. and Labuza, T.P. (2000). *Moisture Sorption: Practical Aspects of Isotherm Measurement and Use*. 2nd Edition. American Association of Cereals Chemists. St.Paul, Minnesota.

Bradley, R.S. (1936) Polymer adsorbed films, Part I. The adsorption of argon on salt crystals at low temperature and the determinations of surface fields. *J. Chem. Soc.* 58: 1,467-74.

Brunauer S., Emmett P., and Teller (1938). Adsorption of gases in multi-molecular layers, *J.Am.Chem.Soc.*60: 309-319.

Bunyavanich S., Rifas-Shiman S., Platts-Mills T. , Workman L., Sordillo J., Camargo Jr. C., Gillman M., Gold D., Litonjua A. (2014). Peanut, milk, and wheat intake during pregnancy is associated with reduced allergy and asthma in children | *Journal of Allergy and Clinical Immunology*. Volume 133, Issue 5, P 1373–1382.

Bushuk, W., Winkler, C.A., 1957. Sorption of water vapour on wheatflour, starch and gluten. *Cereal Chemistry* 34, 73.

Català-Clariana S., Benavente F., Giménez E., Barbosa J., Sanz-Nebot V. (2010) Identification of bioactive peptides in hypoallergenic infant milk formulas by capillary

electrophoresis–mass spectrometry | *Analytica Chimica Acta*, Volume 683, Issue 1, P 119–125.

Cho, Y., McClements, D. J., & Decker, E. A. (2002). Ability of surfactant micelles to alter the physical location and reactivity of iron in oil-in-water emulsion. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50, 5704–5710.

Chou, H.E. & Labuza, T.P. (1972). Anomalous effects of humidity control | *Journal of agricultural and food chemistry* 20 , S. 1288-1289

Colen C, Ramey M. (2014). Is breast truly best? Estimating the effects of breastfeeding on long-term child health and wellbeing in the United States using sibling comparisons. *Social Science & Medicine*.Vol9. P 55-65

Commission Regulation (EEC) n 2568/91 of July 11th 1991 on the characteristics of olive oil and olive–residue oil and on the relevant methods of analysis.

Duncan S. (1998). Dairy Products: The Next Generation. Altering the Image of Dairy Products Through Technology. *Journal of Dairy Science*. Vol 81. P 877-883.

Fenaille, F., Visani, P., Fumeaux, R., Milo, C., & Guy, P. A. (2003). Comparison of mass spectrometry-based electronic nose and solid phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry technique to asses infant formula oxidation. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51, 2790–2796.

Fennema, O.R. (1996). *Food Chemistry*, Ch.2 Water and Ice. Marcel Dekke, N.Y. ,p17-95.

Frankel, E. N., Satue´-Gracia, T., Meyer, A. S., & German, J. B. (2002). Oxidative stability of fish and algae oils containing longchain polyunsaturated fatty acids in bulk and in oil-in-water emulsions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50, 2094–2099.

Gandy A, Schilling M, Coggins P, White C, Yoon Y, Kamadia V. (2008). The Effect of Pasteurization Temperature on Consumer Acceptability, Sensory Characteristics, Volatile Compound Composition, and Shelf-Life of Fluid Milk. *Journal of Dairy Science*. Vol91. P 1769-1777.

Gervilla R., Ferragut V. and Guamis B. (2000), ‘High pressure inactivation of microorganisms inoculated into ovine milk of different fat contents’, *J Dairy Sci*, 83(4), 674–682.

Gray, J. I. Measurement of lipid oxidation: a review. *J. Am. Oil. Chem. SOC.* 1978, 55 (6), 539-546.

Halsey G. (1948) Physical adsorption on non-uniform surfaces. *J Chem Phys*, 16: 931-937

Hamm, R. Potthast, K. Acker, L. (1974) Einfluss der Wasseraktivitaet auf enzymatische Veraenderungen gefriertrocknetem Muskelfleisch. | Der Abbau von Adenosin-5-Triphosphat. *Zeitschrift fuer Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, 154, n°2, p.73-79

Hardas, N., Danviriyakul, S., Foley, J. L., Nawar, W. W., & Chinachoti, P. (2002). Effect of relative humidity on the oxidative and physical stability of encapsulated milk fat. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 79(2), 151–158.

Henderson, S. M. (1952) A basic concept of equilibrium moisture content. *Agricultural Engineering*, 33(1): 23–32.

Hinrichs J, Atamer Z. (2011). Heat Treatment of Milk | Sterilization of Milk and Other Products. *Encyclopedia of Dairy Sciences*. P 714-724

Hoskin J.C., Ramonj O., Kopelman L., Mizrahi S. (1993), A kinetic model for accelerated tests of Maillard browning in a liquid model system | *Journal of Food Processing and Preservation*, 17: 455-470.

Iglesias, H.A. & Chirife, J. (1976). A model for describing the water sorption behavior of foods. | *Journal of Food Science* 41: 984-992

Iglesias H.A., Chirife J. (1981) An equation for fitting uncommon water sorption isotherms in foods. *Lebensm. –Wiss. Technol.*, 14, 105–106.

Kapsalis, J.G. (1967). Hygroscopic equilibrium and texture of freeze-dried foods. Investigation of the relationships between moisture content water vapor equilibrium and textural parameters in special freeze-dried foods | *Natick U.S. laboratories* p.179

Kapsalis, J.G. Drake, B. Johansson, B. (1970) Textural properties of dehydrated foods. Relationships with the thermodynamics of water vapor sorption | *Journal of Texture studies*, 1 n° 3, p. 285-308

Kapsalis, J.G. (1974). The Influence of Water on Textural Parameters in Foods at Intermediate Moisture Levels | Proceedings of an International Symposium held in Glasgow, September 1974, 1975, Pages 627–637

Kapsalis, J.G. (1981). Moisture sorption hysteresis, in Water Activity: Influences on food quality (L.B. Rockland and G.F. Steward, eds). Academic Press, New York, pp.143-177.

Kapsalis, J.G. (1987). Influences of Hysteresis and temperature on moisture sorption isotherms, in Water Activity: Theory and Applications to Food (L.B. Rockland and L.R. Beuchat, eds). Marcel Dekker, New York, pp.173-213.

Karel, M. (1988). Role of water activity, in Food Properties and Computer-Aided Engineering of Food Processing Systems. (R.P.Singh and A.G. Medina, eds), Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, pp.173-215.

Kentisha S, Davidsona M, Hassan H, Bloore C. (2005). Milk skin formation during drying. Chemical Engineering Science. P635-646

Köhlerauthor K, Schuchmann H. (2011). Homogenization in the dairy process|conventional processes and novel techniques. Procedia Food Science. Vol1. P 1367-1373

Kramer, A. and Twigg, B. (1968): "Measure of frozen food quality and quality changes," In: Tressler, D.K. (ed.) | The Freezing Preservation of Foods, 4th edition, Vol. 2, AVI Publishing Company, Inc., Westport, CT, pp. 52–82.

Kuhn, H. (1949) A quantum-mechanical theory of light absorption of organic dyes and similar compounds | The journal of chemical physics, vol.17, n^o12

Labuza, T.P. (1968). Sorption phenomena in foods. Food Technol. 22(3):15-24.

Labuza, T. P. and Schmidl, M.K., 1985. Accelerated shelf-life testing of foods. Food Technol., 39(9): 57-62, 64.

MacKenzie, A. & Rasmussen D. (1972) Interactions in the water-polyvinyl-pirrolidone system at low temperatures | In: Jellinek H., Water structure at the water-polymer interface. Plenum Press, New York.

Moraga, G., Martinez-Navarrete, N. and Chiralt, A. (2004). Water sorption isotherms and glass transition in strawberries: influence of pretreatment. *Journal of Food Engineering*, 62, p.315–321

Nuchi, C. D., McClements, D. J., & Decker, E. A. (2001). Impact of Tween 20 hydroperoxides and iron on the oxidation of methyl linoleate and salmon oil dispersions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 49, 4912–4916.

Oswin, C. (1946) The kinetics of package life III. Isotherm | *Journal of Chemistry*, London 65:419

Presa-Owens, C. Lamuela-Ravntos, R. Buxaderas, S. Torre-Boronat, C. (1995) Characterization of Macabeo, Xarel.lo and Parrellada white wines from the Penedes region | *Il.Amer J. Enol. Viticult.* 46, p.529-541

Ranieri M, Huck J, Sonnen M, Barbano D, Boor K. (2009). High temperature, short time pasteurization temperatures inversely affect bacterial numbers during refrigerated storage of pasteurized fluid milk. *Journal of Dairy Science*. Vol92. P 4823-4832.

Saguy, I. and Karel, M. 1980. Modeling of quality deterioration during food processing and storage | *Food Technology* 34(2):78 85.

Saravacos G. D. & Stinchfield R. M. (1965). Effect of Temperature and Pressure on the Sorption of Water Vapor by Freeze-Dried Food Materials | *Journal of Food Science* Volume 30, Issue 5, pages 779–786

Semeniuk J., Kaczmariski M., Wasilewska J. (2011) Serum gastrin concentrations in children with primary gastroesophageal reflux and gastroesophageal reflux secondary to cow's milk allergy. *Advances in Medical Sciences* Volume 56, Issue 2, P 186–192.

Smitt G., 2003, ' Dairy processing improving quality', Woodhead published limited, England.

Taoukis, P. S. and Labuza, T. P., 1996. Summary: Integrative Concepts. In: *Food Chemistry*, 3rd ed., Fennema, O. (Ed.), Marcel Dekker, New York, Ch. 17, pp. 1013-1042.

Taoukis, P.S., Labuza, T.P. and Saguy, I.S.(1997), “Kinetics of food deterioration and shelf-life prediction”, in Handbook of Food Engineering Practice (eds E.Rotstein, R.P. Singh and K.Valentas), CRC Press, Boca Raton FL, 361-403.

Thurgood,J. Ward, R. Martini, S. (2007) Oxidation kinetics of soybean oil/anhydrous milk fat blends: A differential scanning calorimetry study | Food research International, Elsevier

Weisser, H. Influence of temperature on sorption equilibria. In:SIMATOS, D., MULTON, J.L. (Ed.). Properties of Water in Foods.Dordrecht: Maritus Nijhoff Publishers, 1985, p.95-118.

White C. (2009). Milking and Handling of Raw Milk | Effect of Storage and Transport on Milk Quality. Encyclopedia of Dairy Sciences. P 642-648.

Valero, E., Villamiel, M., Miralles, B., Sanz, J., & Martí'nez-Castro, I. (2001). Changes in flavour and volatile components during storage of whole and skimmed UHT milk. Food Chemistry, 72,51–58.

Van de Berg, C. Description of water activity of foods for engineering purposes by means of the GAB model of sorption. In Engineering and Food; McKeena, B.M., Ed.; Elsevier Applied Science: London, 1984.

Vichi, S., Pizzale, L., Conte, L. S., Buxaderas, S., & Lo'pez-Tamames, E.(2003). Solid-phase microextraction in the analysis of virgin olive oil volatile fraction: modifications induced by oxidation and suitable markers of oxidative status. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 51, 6564–6571.

Vieira Ern. & Ronsivalli L., Elementary Food Science , 3th edition, New York, Chapman & Hall, 1992.

Zuppa A., Alighieri G., Scorrano A.(2010). Chapter 27 – Prebiotics and Probiotics in Infant Nutrition. Academic Press. P 441-447.

Shelf life of foods – Guidelines for its determination and prediction (IFST, 1993)

Ελληνική Βιβλιογραφία

Βαφοπούλου-Μαστρογιάννη Α. 2003 «Βιοχημεία τροφίμων» Έκδοση β, εκδοτικός οίκος ζήτη Πελαγία και σια ΟΕ Θεσσαλονίκη Σελ. 42.

Θωμόπουλος, Χ.(1986), « Επιστήμη και τεχνική των τροφίμων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σελ.33-56.

Θωμόπουλος, Χ.(1981), « Τεχνολογία γεωργικών προϊόντων», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σελ.107-119, 154-182.

Κυριτσάκης Α., 2002: Το ελαιόλαδο: Παραλαβή, Ιδιότητες, ποιοτικές κατηγορίες. - Γεωργία-Κτηνοτροφία 3: 142-148.

Μπαλατσούρας Γ.Δ., 1997: Το Ελαιόδενδρο. - Αθήνα, σελ. 409

Μπόσκου, Δ., (1997), «Χημεία των τροφίμων», Θεσσαλονίκη.

Ταούκης, 2001, “Εφαρμοσμένη μικροβιολογία και χημεία τροφίμων”, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα

Τζιά Κ., 2004, “Στοιχεία χημείας τροφίμων-Ποιότητα τροφίμων”, Εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα .

Τζιά Κ., Ωραιοπούλου Β., 2003, “Συντήρηση και Συσκευασία Τροφίμων”, Αθήνα.