



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ **ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

Τομέας IV Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών
Διαδικασιών

Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων

Μελέτη της κινητικής απόκρισης Χρονοθερμοκρασιακών Δεικτών TTI και εφαρμογή για τον έλεγχο ποιότητας ψυγμένων και κατεψυγμένων τροφίμων στη ψυκτική αλυσίδα



Διπλωματική εργασία: ΛΟΥΚΙΑΝΟΥ ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ

Επιβλέπων καθηγητής : ΠΕΤΡΟΣ Σ. ΤΑΟΥΚΗΣ

ΑΘΗΝΑ 2011

Αφιερωμένη σε όσους με στήριξαν
καθ' όλη τη διάρκεια
της μέχρι τώρα πορείας μου

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία διεξήχθη στο εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου με την επίβλεψη και την καθοδήγηση του Καθηγητή Ε.Μ.Π. Δρ. Πέτρου Ταούκη.

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις πιο θερμές μου ευχαριστίες στον Καθηγητή Ε.Μ.Π. Δρ. Πέτρο Ταούκη για την ανάθεση της παρούσας εργασίας, τη συνεχή καθοδήγηση, το εμπειριστατωμένο ενδιαφέρον του και τις γνώσεις που μου παρείχε, τόσο κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας, όσο και γενικότερα κατά τη διάρκεια της φοίτησής μου στο Πολυτεχνείο.

Αναγνωρίζοντας την πολύτιμη βοήθεια και τις ουσιαστικές συμβουλές της υποψήφιας διδάκτορος Μαριάννας Γιαννόγλου την ευχαριστώ από καρδιάς για την προθυμία, την ηθική υποστήριξη αλλά και την ουσιαστική της καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής της εργασίας μου.

Οφείλω να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων και ιδιαίτερα την διδάκτορα Θεοφανία Τσιρώνη, για τη φιλική και δημιουργική ατμόσφαιρα που διαμόρφωσαν κατά διάρκεια των πειραμάτων μου στο εργαστήριο.

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

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την οικογένειά μου και τους φίλους μου για τη συμπαράσταση, την αγάπη και την ηθική υποστήριξη τους όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου.

Abstract

Monitoring of storage temperature, the main shelf life determining post-processing parameter of foods, constitutes an essential prerequisite for effective shelf life management. The food chain is still characterized by great loss of quality due to significant deviations from the specifications of the temperature. For this reason it is necessary to develop a monitoring system of thermal-time history of food. Application of an optimized quality and safety assurance system for the distribution of chilled and frozen products requires continuous monitoring and control of storage conditions. Time-Temperature Integrators (TTI) are inexpensive, active “smart labels” that can show an easily measurable, time-temperature dependent change that reflects the temperature history of a food product to which it is attached. The objectives of this study were the determination of the response function of two types of UV activated photochemical (**On-Vu B1** and **F4**) and one type of enzymatic (**M-type**) TTI labels, the development and validation of kinetic models for the quality indices deterioration of chilled and frozen fish products and the evaluation of the applicability of a TTI based system to improve product quality. The photochemical TTI labels, On-Vu B1 and F4 were exposed under UV radiation for 1-6 s and 3-15 s, respectively. As regards to the enzymatic TTI labels were studied 5 different concentration of the enzyme. All the integrators were stored at isothermal conditions from -15 to 15°C. Additionally, fresh eel samples packaged in modified atmosphere (MAP) and samples of frozen blue shark fillets were packed and stored at controlled isothermal conditions from 0 to 10°C and -15 to -5°C, respectively. Samples were taken at appropriate time intervals for efficient kinetic analysis of microbial spoilage. For monitoring the shelf life of chilled eels packaged in modified atmosphere selected quality indices such as aerobic and anaerobic plate count, oxidative rancidity (TBA), total volatile basic-nitrogen (TVB-N), pH, air composition(%O₂, %CO₂) and sensory evaluation were studied at appropriate time intervals. At the same time, for monitoring the shelf life of frozen blue-shark fillets selected quality indices such as colour, texture, oxidative rancidity (TBA), total volatile basic-nitrogen (TVB-N), aerobic plate count, pH, and sensory evaluation were studied at appropriate time intervals. The quality indices were kinetically modelled and the temperature dependence of the quality loss rates was expressed through the Arrhenius equation. The main deteriorative factor for the studied chilled products was the total viable count (TVC) and for the studied frozen products was the oxidation of the products measured by TVB-N. The effect of temperature on the rate constants (k) was expressed through the activation energy (E_a) for each product. For the selection of the appropriate photochemical and enzymatic TTI for monitoring the shelf lives of the studied chilled and frozen fish products, TTI labels response was kinetically studied. The appropriate photochemical and enzymatic TTI labels for any chilled or frozen fish product may be selected based on the developed mathematical models for the studied TTI labels. Applying the developed models, the required charging levels for the photochemical TTIs and the required substrate concentrations for the enzymatic TTI labels may be estimated to effectively monitor the shelf life of the studied chilled and frozen fish products. **M-38U**, **B1-1 s**, **F4-3,5 s** and **M-80U**, **F4-1 s** TTI labels response times were well correlated with the shelf lives of *fresh eel samples packaged in modified atmosphere* and *frozen blue-shark fillets*, respectively.

Περίληψη

Η σωστή διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας καθώς και της αλυσίδας κατάψυξης αποτελεί βασική προϋπόθεση για τη διασφάλιση της ποιότητας των τροφίμων. Ο κύριος παράγοντας υποβάθμισης της ποιότητας των τροφίμων είναι η θερμοκρασία, η οποία καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τους ρυθμούς των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε αυτά. Παρόλα αυτά, η αλυσίδα των τροφίμων εξακολουθεί να χαρακτηρίζεται από μεγάλες απώλειες ποιότητας λόγω σημαντικών αποκλίσεων από τις προδιαγραφές της θερμοκρασίας. Για αυτό το λόγο καθίσταται αναγκαία η ανάπτυξη ενός συστήματος παρακολούθησης του χρονο-θερμοκρασιακού ιστορικού των τροφίμων.

Οι χρονο-θερμοκρασιακοί ολοκληρωτές (**Time Temperature Integrators**) αποτελούν ένα ολοκληρωμένο σύστημα παρακολούθησης δίνοντας μια συνεχή απόκριση και παρουσιάζοντας σε μια μόνο μέτρηση το συνολικό χρονο-θερμοκρασιακό ιστορικό του τροφίμου. Πρόκειται για ένα έξυπνο σύστημα επισήμανσης των τροφίμων, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί επικουρικά της ημερομηνίας ανάλωσης, ως «δυναμική» ημερομηνία λήξης.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η κινητική μελέτη ενζυμικών και φωτοχημικών δεικτών για τον έλεγχο της διαχείρισης αλυσίδας ψυγμένων και κατεψυγμένων προϊόντων. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε θερμοκρασίες ψύξης και κατάψυξης. Πιο συγκεκριμένα, στους 0, 2.5, 5, 10, 15°C και -5, -9, -12 και -15°C ώστε να υπολογιστούν οι συναρτήσεις απόκρισης των διαφόρων μελετηθέντων δεικτών TTI στις παραπάνω θερμοκρασίες. Ταυτόχρονα, μελετήθηκαν παράγοντες αλλοίωσης κατά την αποθήκευση δειγμάτων *νωπών χελιών συσκευασμένων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP)* και δειγμάτων *κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία (blue shark)* στις ανωτέρω θερμοκρασίες. Τέλος πραγματοποιήθηκε μελέτη για την εύρεση του κατάλληλου δείκτη TTI για την αντιστοίχιση του με το χρόνο ζωής των προαναφερόμενων τροφίμων.

Κατά το πρώτο στάδιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη ενζυμικών και φωτοχημικών TTI, με σκοπό την εφαρμογή τους σε συστήματα τροφίμων για τη σωστή διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας και της αλυσίδας κατάψυξης. Η λειτουργία των ενζυμικών δεικτών στηρίζεται σε μια αντίδραση ενζύμου-υποστρώματος, σταθερή με την πάροδο του χρόνου σε μια σταθερή θερμοκρασία. Η αντίδραση αυτή παρατηρείται οπτικά ως αλλαγή χρώματος, από πράσινο χρώμα κατά την ενεργοποίησή του, με σταδιακή αλλαγή σε κίτρινο και τελικά πορτοκαλί χρώμα κατά τη λήξη του TTI. Οι φωτοχημικοί δείκτες που μελετήθηκαν ενεργοποιούνται ύστερα από έκθεσή τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για συγκεκριμένο χρόνο και αποκτούν έντονο μπλε χρώμα, το οποίο σταδιακά φθίνει με χρονο-θερμοκρασιακά εξαρτώμενο ρυθμό έως ότου γίνει σχεδόν ανοιχτό γκρι. Οι ενζυμικοί δείκτες που μελετήθηκαν ήταν τύπου **M**, λειτουργώντας με ένζυμο την παγκρεατική λιπάση και υπόστρωμα μυριστικό μεθυλεστέρα, ενώ οι φωτοχημικοί δείκτες ήταν τύπου **On-Vu B1** και **F4**.

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

Κατά το δεύτερο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη των παραγόντων αλλοίωσης **νωπών χελιών** συσκευασμένων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP) με αρχική σύσταση αερίων 1% O₂ - 43% CO₂ και **κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία**. Συγκεκριμένα, για τα δύο τρόφιμα μελετήθηκε η μικροβιακή αλλοίωση, οι χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα, ενώ πραγματοποιήθηκε και οργανοληπτικός έλεγχος των δειγμάτων.

Ως δείκτης αλλοίωσης για τα ψυγμένα χέλια ορίστηκε η ολική μικροβιακή χλωρίδα, ενώ ως δείκτης αλλοίωσης των κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία, η ποσότητα των ολικών πτητικών αζωτούχων ενώσεων.

Τέλος πραγματοποιήθηκε μελέτη για την εύρεση του κατάλληλου TTI για την παρακολούθηση της ψυκτικής αλυσίδας στα νωπά χέλια, συσκευασμένα σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP), καθώς και της αλυσίδας κατάψυξης του κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία.

Με βάση τα συνολικά μαθηματικά μοντέλα που προέκυψαν για κάθε τύπο TTI, οι καταλληλότεροι δείκτες που προσδιορίστηκαν για τα νωπά χέλια είναι οι M-38U , B1-1s και F4-3,5s ενώ για τον κατεψυγμένο γλαυκοκαρχαρία οι M-80U και F4-1s

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
Ποιότητα και Ασφάλεια Τροφίμων	
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Κινητική συνάρτηση ποιότητας τροφίμων.....	2
1.3 Επίδραση των περιβαλλοντικών παραμέτρων στην υποβάθμιση της ποιότητας των τροφίμων.....	6
1.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας	7
1.3.1.1 Μοντέλο Arrhenius	7
1.3.1.2 Αποκλίσεις από τη συμπεριφορά Arrhenius	8
1.3.1.3 Δραστική θερμοκρασία (T_{eff}).....	10
1.3.1.4 Απλό ή λογαριθμικό μοντέλο διατηρησιμότητας.....	10
1.3.1.5 Μοντέλο Q_{10}	11
1.3.2 Επίδραση της ενεργότητας του νερού	11
1.3.3 Η επίδραση του pH	13
1.3.4 Η επίδραση των αερίων	13
1.3.5 Η επίδραση της πίεσης.....	13
1.3.6 Μηχανική καταπόνηση	13
1.3.7 Η επίδραση του φωτός.....	14
1.4 Συντελεστές ποιότητας τροφίμων	14
1.5 Συστήματα διαχείρισης ποιότητας και ασφάλειας τροφίμων	15

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	17
Χρονο – Θερμοκρασιακοί δείκτες (TTI's)	
2.1 Εισαγωγή	17
2.2 Ορισμός και αρχές λειτουργίας των TTI	18
2.2.1 Ορισμός TTI.....	18
2.2.2 Αρχές λειτουργίας των TTI	18
2.3 Κατηγοριοποίηση των TTI	19
2.3.1 Δείκτες Κρίσιμης Θερμοκρασίας (CTI).....	19
2.3.2 Ολοκληρωτές Κρίσιμης Θερμοκρασίας - Χρόνου (CTTI).....	20
2.3.3 Χρονο-Θερμοκρασιακοί Ολοκληρωτές ή Δείκτες (TTI).....	20
2.4 Χαρακτηριστικά ενός ιδανικού TTI	20
2.5 Διαχρονική εξέλιξη των TTI	22
2.6 Σύγχρονα συστήματα TTI	25
2.6.1 Δείκτες διάχυσης.....	25
2.6.2 Φωτοχημικοί χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες.....	26
2.6.3 Ενζυμικοί δείκτες.....	27
2.6.4 Πολυμερικοί δείκτες	31
2.6.5 Δείκτες διάχυσης TTSensor TM	32
2.6.6 Μικροβιολογικοί χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες.....	33
2.6.7 Χημικός-Χρωματομετρικός χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης.....	34
2.7 Κινητική απόκρισης των TTI	36
2.8 Αντιστοίχιση απόκρισης TTI με την ποιότητα των τροφίμων	37
2.9 Σφάλματα στην εκτίμηση της δραστηκής θερμοκρασίας T_{eff}	40
2.10 Μελέτες αντιστοίχισης χρονο – θερμοκρασιακών δεικτών σε συγκεκριμένα τρόφιμα	41
2.11 Εφαρμογές των TTI	42
2.12 Περιορισμοί στη χρήση και στην εφαρμογή των TTI	47
2.13 Η στάση των καταναλωτών απέναντι στα TTI	48
2.14 Εφαρμογή TTI στην ψυκτική αλυσίδα ιχθύων	50
2.15 Σύστημα FIFO	52
2.16 Ανάπτυξη και εφαρμογή συστήματος SMAS	53

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	57
Παραγωγή, Συντήρηση και Ποιότητα συσκευασμένων Ιχθύων σε Ψύξη και Κατάψυξη	
3.1 Εισαγωγή	57
3.2 Θρεπτική αξία των ιχθύων.....	59
3.3 Χημική σύσταση της σάρκας των ιχθύων.....	59
3.3.1 Πρωτεΐνες.....	60
3.3.2 Μη πρωτεϊνικής φύσης αζωτούχες ενώσεις.....	61
3.3.3 Υδατάνθρακες.....	61
3.3.4 Λίπη.....	61
3.3.5 Βιταμίνες.....	62
3.3.6 Ανόργανα στοιχεία.....	62
3.3.7 Υγρασία.....	64
3.4 Ιστορική αναδρομή Παραγωγής Χελιού.....	65
3.5 Βιολογικός κύκλος ζωής χελιού.....	66
3.6 Υδατοκαλλιέργειες	67
3.6.1 Παραγωγικά στάδια σε μία τυπική μονάδα ιχθυοκαλλιέργειας.....	68
3.6.2 Τελικό στάδιο παραγωγής χελιού.....	70
3.7 Επεξεργασία των ιχθύων.....	71
3.7.1 Απολέπιση.....	72
3.7.2 Φιλετοποίηση.....	72
3.7.3 Απομάκρυνση δέρματος.....	73
3.8 Μικροβιακή αλλοίωση ιχθύων.....	73
3.9 Τρόποι συντήρησης ιχθύων.....	75
3.9.1 Ψύξη	75
3.9.1.1 Με εμβάπτιση σε υγρό χαμηλής θερμοκρασίας.....	76
3.9.1.2 Με ψεκασμό άλμης ή με θαλασσινό νερό.....	76
3.9.1.3 Με πάγο.....	77
3.9.1.4 Φυσικοχημικές και βακτηριολογικές μεταβολές κατά τη διάρκεια της ψύξης.....	78
3.9.2 Κατάψυξη.....	80
3.9.2.1 Με χρήση ρεύματος ψυχρού αέρα (σήραγγες κατάψυξης).....	80
3.9.2.2 Με με άμεση επαφή με ψυχρές επιφάνειες (πλάκες ή σωληνώσεις).....	81
3.9.2.3 Με εμβάπτιση σε ψυκτικό υγρό (N, CO ₂ , R ₁₂).....	82
3.9.2.4 Φυσικοχημικές και βακτηριολογικές μεταβολές κατά τη διάρκεια της κατάψυξης.....	84
3.9.3 Κάπνιση.....	93
3.9.4 Αλάτιση.....	94
3.9.5 Κονσερβοποίηση.....	95
3.10 Συσκευασία.....	95

3.11 Συντήρηση των αλιευμάτων σε συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας (MAP)	97
3.11.1 Διαχρονική εξέλιξη και εφαρμογές MAP σε αλιεύματα	97
3.11.2 Κατάλληλα αέρια σε MAP συσκευασίες αλιευμάτων	98
3.11.3 Επίδραση της MAP στους μικροοργανισμούς	100
3.11.4 Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ενός MAP προϊόντος.....	102
3.12 Γλαυκοκαρχαρίας (blue shark).....	105
3.13 Διατήρηση.....	108
3.14 Εκτίμηση της ποιότητας των ιχθύων – Οργανοληπτικός έλεγχος.....	108
3.14.1 Αξιολόγηση εμφάνισης.....	109
3.14.2 Αξιολόγηση της οσμής και της γεύσης.....	110
3.15 Εφαρμογή του HACCP στα αλιεύματα.....	111
3.16 Προσδιορισμός των CCPs.....	112
3.17 Σκοπός εργασίας.....	115

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....117

Πειραματική διαδικασία - Υλικά και μέθοδοι

4.1 Εισαγωγή	117
4.2 Μελέτη ενζυμικών και φωτοχημικών χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών...119	
4.2.1 Πειραματική διαδικασία	119
4.3 Συσκευές πειραματικής διαδικασίας	120
4.3.1 Bizerba Desktop charger– GLP80 και On-Vu handcharger.....	120
4.3.2 Θάλαμοι αποθήκευσης των ΤΤΙ.....	121
4.3.3 Συσκευή μέτρησης χρώματος.....	121
4.4 Μελέτη των παραγόντων αλλοίωσης απεντερωμένου χελιού συσκευασμένο σε MAP και κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία-blue shark.....	123
4.4.1 Πειραματική διαδικασία.....	124
4.4.1.1 Μέτρηση αερίων	124
4.4.1.2 Μέτρηση μικροβιακού φορτίου.....	125
4.4.1.3 Μέτρηση pH.....	127
4.4.1.4 Χημικές μέθοδοι προσδιορισμού της αλλοίωσης.....	128
4.4.1.5 Οργανοληπτικός έλεγχος.....	129

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	131
Μελέτη απόκρισης των ΤΤΙ	
5.1 Επεξεργασία της απόκρισης των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών.....	131
5.1.1 Συνάρτηση απόκρισης $F(XC)$ ενζυμικών ΤΤΙ.....	131
5.1.2 Συνάρτηση απόκρισης φωτοχημικών ΤΤΙ.....	131
5.2.3 Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών k_A και E_A των ΤΤΙ.....	132
5.2 Κινητική Μελέτη απόκρισης των ενζυμικών ΤΤΙ.....	133
5.2.1 Κινητική μελέτη των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου M-10U.....	133
5.2.2 Κινητική μελέτη των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου M-6U.....	137
5.2.3 Κινητική μελέτη των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου M-4U.....	141
5.2.4 Κινητική μελέτη των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου M-2U.....	145
5.2.5 Κινητική μελέτη των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου M-1U.....	149
5.3 Κινητική Μελέτη απόκρισης των φωτοχημικών ΤΤΙ.....	154
5.3.1 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου B1 - 1sUV.....	155
5.3.2 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου B1-2 sUV.....	158
5.3.3 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου B1 - 3sUV.....	161
5.3.4 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου B1 - 4sUV.....	164
5.3.5 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου B1 - 6sUV.....	167
5.3.6 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου F4-3sUV.....	170
5.3.7 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου F4-5sUV.....	173
5.3.8 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου F4-8sUV.....	176
5.3.9 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου F4-10sUV.....	179
5.3.10 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου F4-15sUV.....	182
5.4 Διάρκεια ζωής ΤΤΙ.....	186
5.5 Προσδιορισμός συνολικών μαθηματικών μοντέλων της απόκρισης των ενζυμικών και φωτοχημικών ΤΤΙ.....	185
5.5.1 Προσδιορισμός συνολικού μαθηματικού μοντέλου των M-ενζυμικών ΤΤΙ....	187
5.5.2 Προσδιορισμός μαθηματικού μοντέλου των φωτοχημικών ΤΤΙ OnV u- B1 και F4.....	190

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	195
Κινητική μελέτη των παραγόντων αλλοίωσης σε νωπά χέλια συσκευασμένα σε MAP και σε κατεψυγμένα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία - blue shark	
6.1 Εισαγωγή	195
6.2 Αποτελέσματα μικροβιολογικών αναλύσεων	196
6.2.1 Μέτρηση μικροβιακού φορτίου σε νωπά χέλια συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP και προσαρμογή στο μοντέλο Baranyi	196
6.2.1.1 Εξάρτηση του ρυθμού ανάπτυξης των μικροοργανισμών από τη θερμοκρασία συντήρησης	198
6.2.1.2 Μελέτη νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP	198
6.2.2 Μέτρηση μικροβιακού φορτίου σε κατεψυγμένο γλαυκοκαρχαρία – blue shark	200
6.3 Πορεία και εξέλιξη του pH	201
6.4 Εξέλιξη της σύστασης των αερίων	203
6.5 Προσδιορισμός της Ολικής Ποσότητας των Πτητικών Αζωτούχων Ενώσεων (TVB-N)	206
6.6 Προσδιορισμός της Οξείδωσης των Λιπών (TBA)	210
6.7 Επεξεργασία δεδομένων της οργανοληπτικής εξέτασης	214
6.7.1 Επεξεργασία δεδομένων των νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP	214
6.7.2 Επεξεργασία δεδομένων του κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία - blue shark	219
6.8 Προσδιορισμός της διάρκειας ζωής τροφίμων	223

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	225
Συσχέτιση απόκρισης ΤΤΙ με παράγοντες αλλοίωσης τροφίμων σε ψύξη και κατάψυξη	
7.1 Εισαγωγή	225
7.2 Συσχέτιση της ανάπτυξης του ολικού μικροβιακού φορτίου (TVC) σε νοπά χέλια συσκευασμένα σε MAP με την απόκριση των ΤΤΙ	226
7.2.1 Συσχέτιση της ανάπτυξης του ολικού μικροβιακού φορτίου (TVC) σε νοπά χέλια συσκευασμένα σε MAP με την απόκριση των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου Μ	226
7.2.2 Συσχέτιση της ανάπτυξης του ολικού μικροβιακού φορτίου (TVC) σε νοπά χέλια συσκευασμένα σε MAP με την απόκριση των φωτοχημικών ΤΤΙ On-Vu B1	228
7.2.3 Συσχέτιση της ανάπτυξης του ολικού μικροβιακού φορτίου (TVC) σε νοπά χέλια συσκευασμένα σε MAP με την απόκριση των φωτοχημικών ΤΤΙ F4	229
7.3 Συσχέτιση της ανάπτυξης της Ολικής Ποσότητας των Πτητικών Αζωτούχων Ενώσεων (TVB-N) σε κατεψυγμένο γλαυκοκαρχαρία με την απόκριση των ΤΤΙ	231
7.3.1 Συσχέτιση της μεταβολής Ολικής Ποσότητας των Πτητικών Αζωτούχων Ενώσεων (TVB-N) σε κατεψυγμένα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία με την απόκριση των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου Μ	231
7.3.2 Συσχέτιση της μεταβολής Ολικής Ποσότητας των Πτητικών Αζωτούχων Ενώσεων (TVB-N) σε κατεψυγμένα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία με την απόκριση των φωτοχημικών ΤΤΙ On-Vu B1	233
7.3.3 Συσχέτιση της μεταβολής Ολικής Ποσότητας των Πτητικών Αζωτούχων Ενώσεων (TVB-N) σε κατεψυγμένα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία με την απόκριση των φωτοχημικών ΤΤΙ F4	234
Συνοπτική παρουσίαση Αποτελεσμάτων - Συζήτηση	237
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	251
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	255
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	267
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ	270

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ποιότητα και Ασφάλεια Τροφίμων

1.1 Εισαγωγή

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

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

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

1.2 Κινητική συνάρτηση ποιότητας τροφίμων

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

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

όπου:

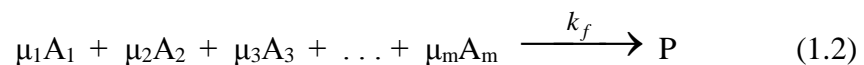
C_i οι παράμετροι σύστασης (αντιδρώντα συστατικά, ανόργανοι καταλύτες, ένζυμα, παρεμποδιστές, pH, ενεργότητα νερού, μικροβιακή χλωρίδα)

E_j οι παράμετροι περιβάλλοντος (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ολική πίεση, μερική πίεση περιβαλλόντων αερίων π.χ. CO₂, N₂, O₂, φως, μηχανικές καταπονήσεις)

Σύμφωνα όμως με την παραπάνω εξίσωση, ο ρυθμός μεταβολής της ποιότητας είναι ένα πολύπλοκο φυσικοχημικό σύστημα το οποίο περιλαμβάνει πολυάριθμες φυσικές και χημικές μεταβλητές και σταθερές, οι οποίες στις περισσότερες περιπτώσεις είναι αδύνατον ή μη πρακτικό να καθοριστούν ποσοτικά.

Η καθιερωμένη μεθοδολογία περιλαμβάνει αρχικά την αναγνώριση των χημικών και βιολογικών δράσεων που επηρεάζουν την ποιότητα και την ασφάλεια του τροφίμου. Στη συνέχεια, μετά από προσεκτική μελέτη των συστατικών του τροφίμου και της χρησιμοποιούμενης διεργασίας, προσδιορίζονται οι αντιδράσεις που έχουν τη σημαντικότερη επίδραση στο ρυθμό της κινητικής αλλοίωσης (Labuza, 1985). Εξαιρώντας την επίδραση των περιβαλλοντικών παραγόντων E_j , θεωρώντας ότι παραμένουν σταθεροί ή ότι η επίδρασή τους είναι αμελητέα, μπορεί να αναπτυχθεί ένα απλοποιημένο σχεδιάγραμμα αντιδράσεων που να εκφράζει την επίδραση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων συστατικών. Ο αντικειμενικός στόχος είναι η διαμόρφωση ενός μοντέλου που θα περιγράφει τη μεταβολή των συγκεντρώσεων των συστατικών εκείνων που σχετίζονται με την ποιότητα του τροφίμου, ως συναρτήσεις του χρόνου.

Για μη αντιστρεπτές αντιδράσεις ισχύει γενικά το σχήμα:



όπου:

A_j τα αντιδρώντα.

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

P τα προϊόντα και

k_f η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης.

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

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

όπου:

n_j η τάξη της αντίδρασης ως προς κάθε αντιδρών A_j

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

$$(1.4)$$

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

$$(1.5)$$

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

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

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

όπου:

a η φαινόμενη τάξη της αντίδρασης ως προς το συστατικό A

k'_f η φαινόμενη σταθερά ρυθμού

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

Οι ρυθμοί απώλειας του A και σχηματισμού του B περιγράφονται από τις παρακάτω σχέσεις:

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

$$(1.8)$$

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

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

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

➔ Διαφορικές μέθοδοι

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

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

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

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

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

➔ **Μέθοδοι ολοκλήρωσης**

Στις μεθόδους ολοκλήρωσης, διαχωρίζονται οι μεταβλητές των εξισώσεων (1.7) και (1.8) και ακολουθεί ολοκλήρωση.

$$\text{Για παράδειγμα, η εξίσωση (1.7) γίνεται: } - \int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]^m} = kt \quad (1.11)$$

$$\text{Η παραπάνω σχέση είναι της μορφής: } (A) = kt \quad (1.12)$$

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

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

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

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

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

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

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

ΜΗΔΕΝΙΚΗΣ ΤΑΞΗΣ	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Αλλοίωση κατεψυγμένων τροφίμων ➤ Μη ενζυμικό μαύρισμα (αντιδράσεις Maillard)
ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Απώλεια βιταμινών ➤ Μικροβιακή μείωση ή ανάπτυξη ➤ Οξειδωτική απώλεια χρώματος ➤ Απώλεια υφής κατά τη θερμική κατεργασία

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

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

1.3 Επίδραση των περιβαλλοντικών παραμέτρων στην υποβάθμιση της ποιότητας των τροφίμων

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

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

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

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

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

1.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

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

1.3.1.1 Μοντέλο Arrhenius

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

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

όπου:

k η σταθερά του ρυθμού της αντιδράσεως

k_A ο συντελεστής Arrhenius ή σταθερά Arrhenius

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

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

T η απόλυτη θερμοκρασία σε K

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

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

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

$$E_A = \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad (1.15)$$

$$k_A = k_1 \left(\frac{T_1}{T_1 - T_2}\right) \left(\frac{T_2}{T_1 - T_2}\right) \quad (1.16)$$

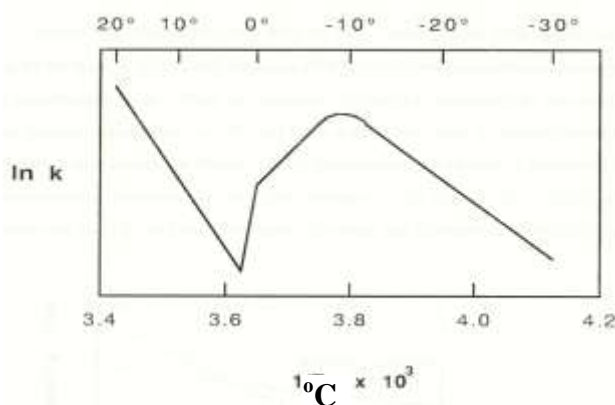
Στην πράξη, από τη στιγμή που υπάρχει πειραματικό σφάλμα στον προσδιορισμό των τιμών του k , ο υπολογισμός του E_A από δύο μόνο σημεία θα είναι σίγουρα εσφαλμένος. Συνήθως, ο ρυθμός της αντίδρασης προσδιορίζεται, όταν είναι γνωστές σε τρεις ή περισσότερες θερμοκρασίες οι τιμές των k , από το ημιλογαριθμικό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

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

1.3.1.2 Αποκλίσεις από τη συμπεριφορά Arrhenius

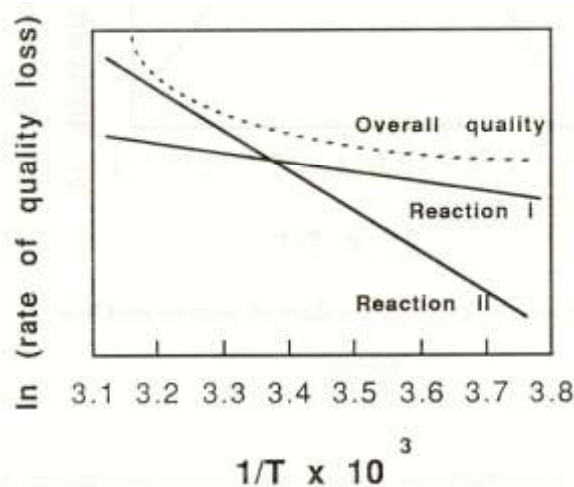
Παρόλο που η σχέση του Arrhenius ισχύει για τις περισσότερες των περιπτώσεων, πολλές φορές υπάρχουν παράγοντες που έχουν σχέση με το τρόφιμο ή με τις αντιδράσεις αλλοίωσής του, οι οποίοι μπορεί να επιφέρουν σημαντικές αποκλίσεις από τη συμπεριφορά κατά Arrhenius (Labuza and Riboh, 1982). Οι αποκλίσεις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

Οι αποκλίσεις Arrhenius απεικονίζονται στο σχήμα 1.1.



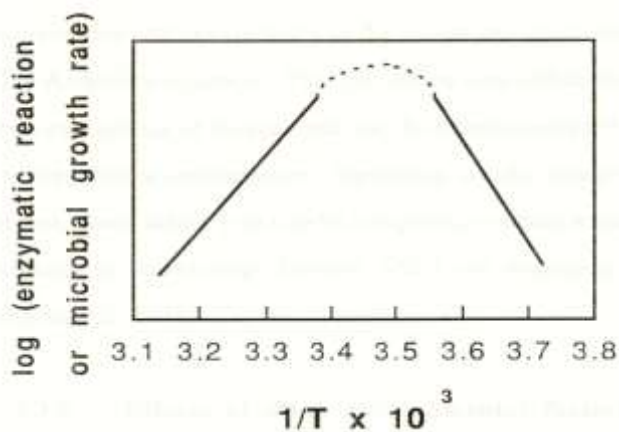
Σχήμα 1.1 Αποκλίσεις από τη συμπεριφορά κατά Arrhenius για κατεψυγμένα τρόφιμα

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



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

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



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

1.3.1.3 Δραστική θερμοκρασία (T_{eff})

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

$$f(A)_t = \int_0^t k dt = k_A \int_0^t \exp\left(-\frac{E_A}{RT(t)}\right) dt \quad (1.17)$$

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

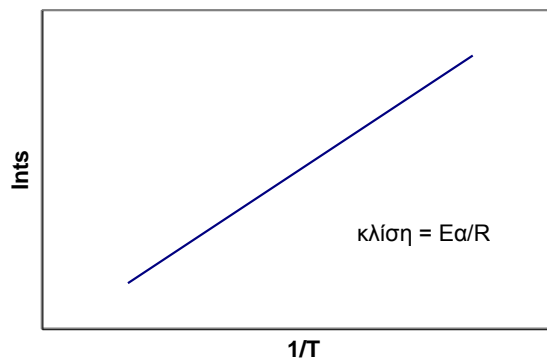
$$f(A)_t = k_A \exp(-E_A/RT_{\text{eff}}) t \rightarrow T_{\text{eff}} = -E_A / R \ln[f(A)_t / k_A t] \quad (1.18)$$

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

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

1.3.1.4 Απλό ή λογαριθμικό μοντέλο διατηρησιμότητας

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



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

1.3.1.5 Μοντέλο Q₁₀

Ένας άλλος τρόπος έκφρασης της επίδρασης της θερμοκρασίας στη διατηρησιμότητα, πολύ συνήθης στην παλαιότερη βιβλιογραφία και βιομηχανία τροφίμων, είναι ο όρος Q₁₀. Ο παράγοντας Q₁₀ ορίζεται ως ο λόγος των σταθερών του ρυθμού αντίδρασης σε δύο θερμοκρασίες που διαφέρουν κατά 10 βαθμούς Κ ή °C. Το Q₁₀ εναλλακτικά ορίζεται και ως η μεταβολή στη διάρκεια ζωής θ_s ενός προϊόντος (ο χρόνος στον οποίο οι δείκτες ποιότητας A και B φτάνουν σε μη αποδεκτά όρια), όταν το τρόφιμο αποθηκεύεται σε θερμοκρασία κατά 10 βαθμούς υψηλότερη. Η εξίσωση είναι:

$$(1.20)$$

Το Q₁₀ εισάγει την παρακάτω εξίσωση εξάρτησης της θερμοκρασίας:

$$k(T) = k_0 e^{bT} \quad (1.21\alpha)$$

$$\text{ή} \quad \ln k = \ln k_0 + bT \quad (1.21\beta)$$

από την οποία συμπεραίνεται ότι αν απεικονιστεί γραφικά το lnk με τη θερμοκρασία T (σε αντίθεση με το 1/T στην εξίσωση του Arrhenius) προκύπτει ευθεία. Το ίδιο ισχύει και για το lnθ_s με τη θερμοκρασία T. Αυτές οι γραφικές παραστάσεις ονομάζονται διαγράμματα διάρκειας ζωής (shelf – life plot), όπου το b είναι η κλίση της ευθείας και lnk₀ η αποτέμνουσα.

Οι παραπάνω απεικονίσεις αντιπροσωπεύουν την πραγματικότητα μόνο για στενές θερμοκρασιακές περιοχές 10 έως 20°C (Labuza, 1982). Το Q₁₀ και το b συσχετίζονται με την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης που καθορίζει την ποιοτική υποβάθμιση του τροφίμου από την παρακάτω σχέση:

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

Η εξάρτηση του Q₁₀ από τη θερμοκρασία γίνεται πιο έντονη όσο πιο μεγάλη είναι η ευαισθησία της αντίδρασης ως προς τη θερμοκρασία.

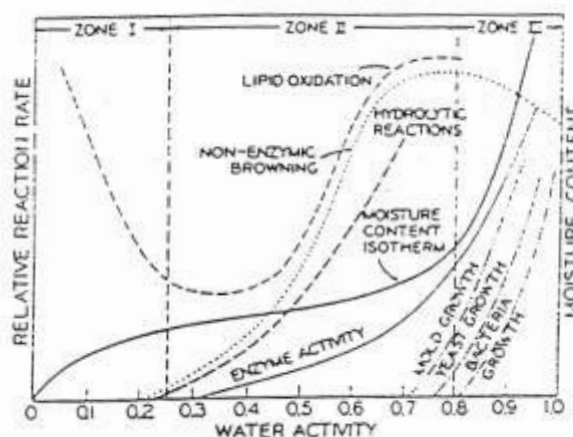
1.3.2 Επίδραση της ενεργότητας του νερού

Εκτός από τη θερμοκρασία, η περιεχόμενη υγρασία και η ενεργότητα νερού (α_w) είναι από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό των αντιδράσεων που καθορίζουν την ποιοτική υποβάθμιση των τροφίμων. Η ενεργότητα του νερού περιγράφει το πόσο ισχυρά δεσμευμένο είναι το περιεχόμενο νερό στο τρόφιμο και το βαθμό “διαθεσιμότητας” του νερού να δρα ως διαλύτης και να συμμετέχει σε χημικές αντιδράσεις (Labuza, 1980).

Υπάρχουν ορισμένα κρίσιμα όρια του a_w πάνω από τα οποία παρατηρούνται ανεπιθύμητες μεταβολές στα τρόφιμα σε σχέση με την ασφάλεια και την ποιότητά τους. Ο έλεγχος του a_w αποτελεί βασικό παράγοντα για τη διατήρηση των ξηρών και μέσης υγρασίας τροφίμων (IMF). Επίσης, μπορούν να οριστούν ελάχιστες τιμές a_w για την ανάπτυξη διαφόρων μικροοργανισμών. Το κρίσιμο όριο παθογένεσης στα τρόφιμα ορίζεται για ενεργότητα a_w 0.84-0.85 (το πιο ανθεκτικό παθογόνο βακτήριο είναι το *Staphylococcus aureus*) (Ταουκίς et al., 1988).

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

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



Σχήμα 1.5 Ολικός χάρτης σταθερότητας των τροφίμων (Labuza et al., 1969)

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

1.3.3 Η επίδραση του pH

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

1.3.4 Η επίδραση των αερίων

Η σύσταση των αερίων αποτελεί έναν καθοριστικό παράγοντα επίδρασης σε ορισμένες αντιδράσεις ποιοτικής υποβάθμισης των τροφίμων. Η διαθεσιμότητα οξυγόνου είναι πολύ σημαντική για οξειδωτικές αντιδράσεις και μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό και τη φαινόμενη τάξη αντίδρασης. Η συσκευασία κενού βασίζεται στη μείωση της ταχύτητας ανεπιθύμητων αντιδράσεων με περιορισμό του διαθέσιμου O₂. Επιπλέον, η παρουσία άλλων αερίων, ειδικότερα του διοξειδίου του άνθρακα, επηρεάζει σημαντικά βιολογικές και μικροβιολογικές αντιδράσεις στο φρέσκο κρέας, ψάρια, φρούτα και λαχανικά. Άλλα σημαντικά αέρια είναι το αιθυλένιο και το μονοξειδίο του άνθρακα. Πολλές επιτυχημένες εφαρμογές πάνω στη συσκευασία ελεγχόμενης (CAP) και τροποποιημένης (MAP) ατμόσφαιρας βασίζονται στην παραπάνω γνώση. Κινητικά μοντέλα συστημάτων CAP/MAP έχουν εξεταστεί από τους Labuza, Fu and Taoukis (1992).

1.3.5 Η επίδραση της πίεσης

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

1.3.6 Μηχανική καταπόνηση

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

1.3.7 Η επίδραση του φωτός

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

1.4 Συντελεστές ποιότητας τροφίμων

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

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

Πίνακας 1.3 Ταξινόμηση χαρακτηριστικών ή συντελεστών ποιότητας (Τζιά 2007)

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

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

1.5 Συστήματα διασφάλισης ποιότητας τροφίμων

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

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

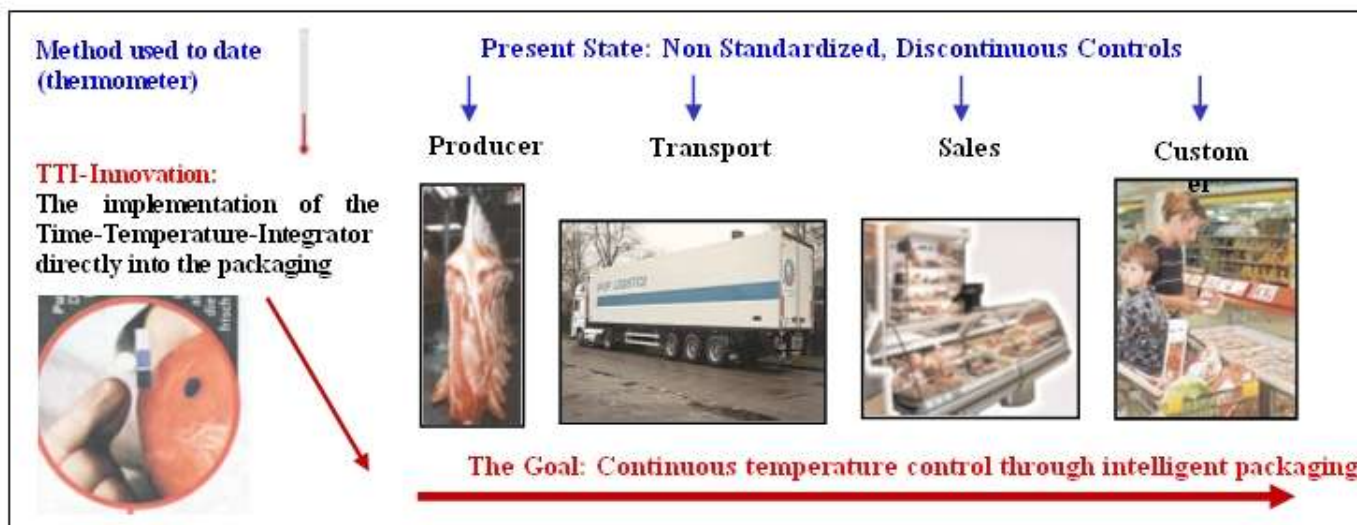
Η διασφάλιση της ποιότητας στη βιομηχανία των τροφίμων συνεπάγεται για τη βιομηχανία μεν, ότι διαθέτει Σύστημα Διασφάλισης ποιότητας και για τον καταναλωτή δε, εξασφαλίζει αποδεκτά προϊόντα και σύμφωνα με τις προδιαγραφές. Για τη διασφάλιση της ποιότητας στη βιομηχανία έχουν αναπτυχθεί από το Διεθνή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

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

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

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

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



Εικόνα 1.1 Η χρήση TTI στη διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Χρονο-Θερμοκρασιακοί Δείκτες (TTI)

2.1 Εισαγωγή

Σήμερα, οι καταναλωτές απαιτούν από τις βιομηχανίες τροφίμων προϊόντα με βελτιωμένη ποιότητα και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, τα οποία θα συνδυάζουν αυξημένη ασφάλεια και διάρκεια ζωής. Κατά συνέπεια, η βιομηχανία καλείται να καλύψει αυτές τις καταναλωτικές ανάγκες και γι' αυτό εφαρμόζει αυστηρό έλεγχο και βελτιστοποίηση της παραγωγικής διαδικασίας. Ταυτόχρονα επιζητεί την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών που θα εξασφαλίζουν την τελική ποιότητα των τροφίμων.

Η ποιότητα και η ασφάλεια ενός τροφίμου εξαρτάται κυρίως από τις συνθήκες θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της διανομής και της αποθήκευσης του. Όμως ο έλεγχος και η γνώση του θερμοκρασιακού ιστορικού του τροφίμου κατά τη διάρκεια της διανομής και της αποθήκευσης καθίσταται δύσκολος με αποτέλεσμα τον μη ακριβή προσδιορισμό της ημερομηνίας λήξης του τροφίμου.

Το θερμοκρασιακό προφίλ στο οποίο εκτίθεται το τρόφιμο επηρεάζει τα θρεπτικά του συστατικά, τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά όπως τη γεύση, την οσμή, την υφή του τροφίμου καθώς και τη μικροβιολογική του σταθερότητα, η οποία σχετίζεται άμεσα με την ασφάλεια του τροφίμου και του καταναλωτή. Το θερμοκρασιακό προφίλ, δηλαδή, δρα θετικά ή αρνητικά πάνω στο τρόφιμο καθιστώντας το είτε ασφαλές και αποδεκτό από τον καταναλωτή, είτε μη αποδεκτό λόγω αλλοιώσεων στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του.

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

Ο καλύτερος τρόπος διασφάλισης της ποιότητας ενός προϊόντος και της αποδοχής του από τους καταναλωτές είναι ο συνεχής, συστηματικός έλεγχος και η καταγραφή της θερμοκρασίας του προϊόντος, τόσο κατά την αποθήκευση, όσο και σε όλα τα στάδια της διανομής του (Wright and Taub, 1998). Συμπερασματικά, το σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας θα οδηγούσε σε αποτελεσματικό έλεγχο του προϊόντος κατά τη διακίνησή του στην ψυκτική αλυσίδα, εξασφαλίζοντας έτσι την ποιότητά του, αλλά και τη βελτιστοποίηση της διαχείρισης των αποθεμάτων με φυσικό επακόλουθο την αύξηση των κερδών μιας εταιρείας ή βιομηχανίας.

Το ιδανικό σύστημα ελέγχου της θερμοκρασίας θα πρέπει να είναι αποτελεσματικό και φθινό, ενώ θα πρέπει να «συνοδεύει» με κάποιο τρόπο το προϊόν σε όλη του την πορεία κατά μήκος της ψυκτικής αλυσίδας, δηλαδή από τη στιγμή της παραγωγής του μέχρι την κατανάλωσή του. Ακόμα, είναι απαραίτητη η συστηματική μελέτη και μοντελοποίηση της εξάρτησης της διάρκειας ζωής από τη θερμοκρασία.

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

2.2 Ορισμός και αρχές λειτουργίας των TTI

2.2.1 Ορισμός TTI

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

2.2.2 Αρχές λειτουργίας των TTI

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

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



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

2.3 Κατηγοριοποίηση των ΤΤΙ

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

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

Έτσι, ο Byrne (1976) πρότεινε τρεις τύπους:

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

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

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

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

2.3.1 Δείκτες Κρίσιμης Θερμοκρασίας (CTI)

Οι συγκεκριμένοι δείκτες δίνουν απόκριση όταν η θερμοκρασία είναι πάνω ή κάτω από μία συγκεκριμένη θερμοκρασία αναφοράς. Περιλαμβάνουν ένα στοιχείο του χρόνου (της τάξεως των λεπτών ή λίγων ωρών) αλλά δε δείχνουν το ιστορικό έκθεσης πάνω ή κάτω από τη θερμοκρασία αναφοράς. Ακόμα, μπορούν να προειδοποιήσουν σε περιπτώσεις όπου διάφορες είτε φυσικοχημικές, είτε βιολογικές αντιδράσεις εμφανίζουν κάποια ασυνεχή αλλαγή στο ρυθμό τους. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων περιπτώσεων είναι η μη αντιστρεπτή αλλοίωση της υφής, που λαμβάνει χώρα όταν πραγματοποιείται αλλαγή φάσης όπως για παράδειγμα κατά την απόψυξη ή την κατάψυξη. Τέλος, ιδιαίτερα χρήσιμοι είναι αυτοί οι δείκτες σε περίπτωση, όπου πάνω από μία θερμοκρασία (κρίσιμη θερμοκρασία) πραγματοποιείται μετουσίωση κάποιας πρωτεΐνης ή εμφανίζεται κάποιος επικίνδυνος παθογόνος μικροοργανισμός.

2.3.2 Ολοκληρωτές Κρίσιμης Θερμοκρασίας - Χρόνου (CTTI)










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

2.3.3 Χρονο-Θερμοκρασιακοί Ολοκληρωτές ή Δείκτες (TTI)

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

Ένας άλλος τρόπος ταξινόμησης των δεικτών βασίζεται στην αρχή λειτουργίας τους.

Έτσι, ανάλογα με αυτήν οι δείκτες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε:

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

2.4 Χαρακτηριστικά ενός ιδανικού TTI

Οι προϋποθέσεις για να είναι ένας χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης αποτελεσματικός είναι να δείχνει μια συνεχή αλλαγή, ο ρυθμός της οποίας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και μάλιστα μη αναστρέψιμα σε περίπτωση μείωσης της θερμοκρασίας. Εκτός από αυτό το χαρακτηριστικό υπάρχει μία πληθώρα άλλων επιθυμητών ιδιοτήτων που είναι απαραίτητο να χαρακτηρίζουν έναν αποτελεσματικό δείκτη (Taoukis and Labuza, 2003).

Συγκεκριμένα, ένας ιδανικός δείκτης ΤΤΙ θα πρέπει να διαθέτει τις παρακάτω ιδιότητες:

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

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

2.5 Διαχρονική εξέλιξη των TTI

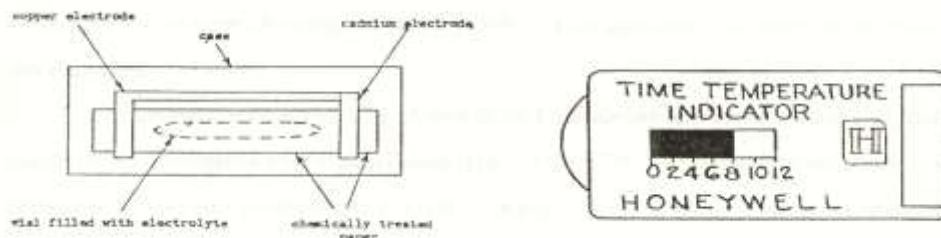
Η εκκίνηση των προσπαθειών για τη δημιουργία ενός αποτελεσματικού και χαμηλού κόστους δείκτη σηματοδοτήθηκε όταν έγινε προφανής η μεγάλη σημασία που έχουν οι θερμοκρασιακές μεταβολές στη τελική ποιότητα των τροφίμων. Αρχικά, το ενδιαφέρον εστιάστηκε στα κατεψυγμένα τρόφιμα. Η πρώτη εφαρμογή “συσκευής”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

Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται αξιόλογες πατέντες TTI από το 1991 και μετά, οι οποίες έχουν ταξινομηθεί με βάση τον τύπο και την αρχή λειτουργίας του TTI.

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

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

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



Εικόνα 2.2 Αναλυτική και γενική εικόνα του Honeywell ΤΤΙ

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

Οι ημιαντιδράσεις που πραγματοποιούνταν ήταν οι εξής:



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

Στις αρχές της δεκαετίας του '70, η κυβέρνηση των Η.Π.Α. έκρινε επιτακτική τη χρήση δεικτών σε ορισμένα προϊόντα (OTA 1979), γεγονός που οδήγησε στην εντατικοποίηση των ερευνητικών δραστηριοτήτων γύρω από τον τομέα των δεικτών. Η ερευνητική ομάδα στα εργαστήρια του στρατού στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (U.S. Army Natick Laboratories) κατασκεύασε ένα δείκτη ΤΤΙ, η λειτουργία του οποίου βασιζόταν στην αλλαγή χρώματος ενός κατά την οξείδωση χημικού συστήματος (Hu, 1972).

Συγκεκριμένα στο δείκτη αυτό, οξυγόνο διείσδυε μέσα από πλαστική μεμβράνη με ρυθμό εξαρτώμενο από τη θερμοκρασία και το χρόνο. Το εσωτερικό της πλαστικής μεμβράνης περιείχε το αντιδρών σύστημα. Έτσι με την εισβολή του οξυγόνου στο εσωτερικό της μεμβράνης λάμβανε χώρα αντίδραση οξείδωσης, η έκταση της οποίας εξαρτόταν από την ποσότητα του οξυγόνου που διαπερνούσε τη μεμβράνη. Συνεπώς, ουσιαστικά η πορεία της οξείδωσης ελεγχόταν από τη θερμοκρασία και το χρόνο. Αρχικά το διάλυμα είχε βαθύ κόκκινο χρώμα, το οποίο σταδιακά λόγω της εξέλιξης της αντίδρασης γινόταν άχρωμο. Σημειώνεται ότι η περίοδος απόκρισης του συστήματος αλλά και η εξάρτηση από τη θερμοκρασία υπολογίστηκαν για μία πληθώρα πολυμερικών μεμβρανών.

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

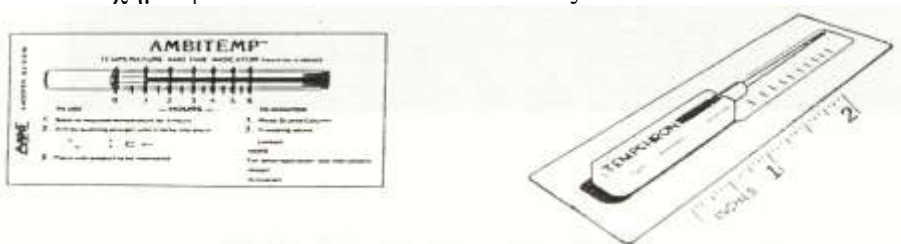
Έως το 1976 έξι εταιρείες κατασκεύαζαν θερμοκρασιακούς δείκτες τουλάχιστον σε στάδιο πρωτοτύπων. Οι δείκτες Artech, Check Spot Co (Vancouver, WA) (US patent 2,971,852) και Tempil (S. Plainfield, NJ) χαρακτηρίστηκαν ως CTI δείκτες ενώ οι δείκτες I-Point (Malmö, Sweden), Bio-Medical Sciences (Fairfield,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

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



Εικόνα 2.3 Εμπορικά διαθέσιμοι δείκτες στα τέλη του '80

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



Εικόνα 2.4 Οι δείκτες Ambitemp και Tempchron του Andover Labs

2.6 Σύγχρονα συστήματα ΤΤΙ

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

Τα συγκεκριμένα συστήματα ΤΤΙ αναλύονται παρακάτω:

2.6.1 Δείκτες διάχυσης

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

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

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

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

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



Εικόνα 2.5 Δείκτης διάχυσης 3M Monitor Mark

2.6.2 Φωτοχημικοί χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες

Ένας επίσης πολύ σημαντικός δείκτης είναι ο ΤΤΙ OnVu. Πρόκειται για φωτοχημικό ΤΤΙ, που δημιουργήθηκε από ερευνητές της ελβετικής εταιρίας **Ciba** σε συνεργασία με ερευνητική ομάδα της εταιρίας **Freshpoint** (D. Haarer, Y. Eichen αριθμός πατέντας WO 99/39197). Ο δείκτης αυτός ενεργοποιείται ύστερα από έκθεσή του σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV) για χρονικό διάστημα μερικών δευτερολέπτων.

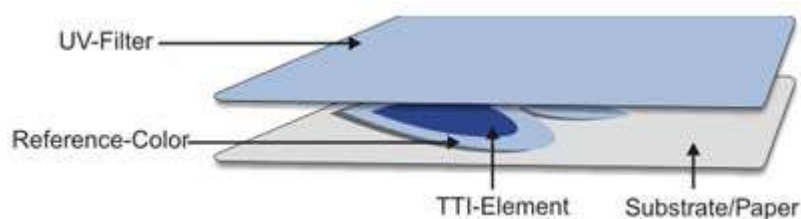
Ο δείκτης παρουσιάζεται στην εικόνα 2.6 .



Εικόνα 2.6 Φωτοχημικοί δείκτης OnVu.

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

Μετά την ενεργοποίηση ο φωτοχημικός δείκτης OnVu δεν πρέπει να επηρεάζεται από την υπεριώδη ακτινοβολία του περιβάλλοντος στην οποία εκτίθεται, καθώς μπορεί να ξανά-ενεργοποιηθεί, αλλά μόνο από την θερμοκρασία δείχνοντας το χρονο-θερμοκρασιακό ιστορικό στο οποίο έχει εκτεθεί. Γι' αυτό το λόγο τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται ο φωτοχημικός δείκτης OnVu με ειδικό UV-Vis φίλτρο (εικόνα 2.7).



Εικόνα 2.7 Φωτοχημικός δείκτης OnVu με φίλτρο

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

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



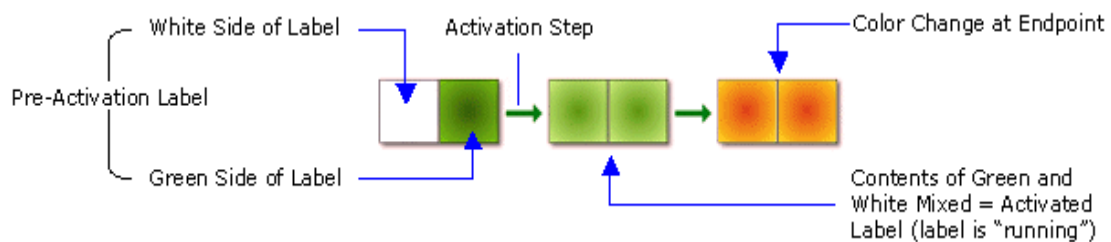
Εικόνα 2.8 Φωτοχημικός δείκτης Logistics

2.6.3 Ενζυμικοί δείκτες

Παράδειγμα ενζυμικού δείκτη είναι ο δείκτης Vitsab Time Temperature Indicator, και είναι διάδοχος του I-Point Time Temperature Monitor (Vitsab A.B., Malmö, Sweden). Η αρχή λειτουργίας του οφείλεται στην πτώση του pH, που είναι αποτέλεσμα της ελεγχόμενης ενζυμικής υδρόλυσης ενός υποστρώματος λιπιδίου (US patents 4,043,871 και 4,284,719). Πριν λάβει χώρα η ενεργοποίηση του δείκτη το ένζυμο και το υπόστρωμα βρίσκονται σε δύο ανεξάρτητους χώρους.

Ο ένας περιέχει υδατικό διάλυμα ενός λιπολυτικού ενζύμου, όπως είναι η παγκρεατική λιπάση, ενώ ο άλλος χώρος περιέχει υπόστρωμα λιπιδίου προσροφημένο σε κονιοποιημένο φορέα από πολυβινυλοχλωρίδιο.

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

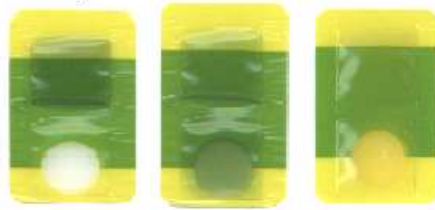


Εικόνα 2.9: Απεικόνιση χρωμάτων ενζυμικού TTI πριν την ενεργοποίηση, μετά και στην λήξη του.

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

Επίσης, η συνεχής χρωματική αλλαγή μπορεί να μετρηθεί με τα κατάλληλα όργανα (Ταουκίς και Λαβούζα, 1989). Τα TTI τύπου Β εμφανίζουν μεγάλη διάρκεια ζωής εάν διατηρηθούν υπό κατάψυξη.

Στην εικόνα 2.10 απεικονίζονται αυτού του είδους οι χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες.



Εικόνα 2.10 Ενζυμικό TTI τύπου Β (πράσινο → κίτρινο)

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

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

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

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

▣ Ταξινόμηση με βάση το είδος του ενζύμου και του υποστρώματος

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

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

Τύπος	Ένζυμο	Υπόστρωμα
L	παγκρεατική λιπάση	τριλαουρίνη
P	παγκρεατική λιπάση	τριπαλμιτίνη
B	παγκρεατική λιπάση	τριβουτυρίνη
C	παγκρεατική λιπάση	τρικαπροΐνη
M	παγκρεατική λιπάση	μυριστικός μεθυλεστέρας
LP	παγκρεατική λιπάση	τριλαουρίνη-τριπαλμιτίνη
LM	παγκρεατική λιπάση	τριλαουρίνη-μυριστικός μεθυλεστέρας

Ταξινόμηση με βάση τη συγκέντρωση και την αναλογία ενζύμου – υποστρώματος

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

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

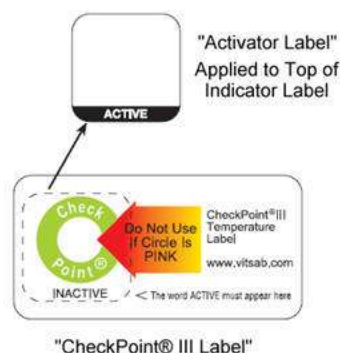
Τύπος	Θερμοκρασία	Χρονική διάρκεια
M4-30	4°C	30 ημέρες
M4-5	4°C	5 ημέρες
L5-24	5°C	24 ημέρες
L5-8	5°C	8 ημέρες
LM10-2	10°C	2 ημέρες

Ταξινόμηση με βάση τα στάδια της χρωματικής αλλαγής

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

Δίχρωμοι (Bicolor) TTI: Στα TTI αυτά κατά την ενεργοποίηση το “παράθυρο ελέγχου” φέρει βαθύ πράσινο χρωματισμό, ο οποίος καταλήγει σε κίτρινο στο τέλος της αντίδρασης.

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



Εικόνα 2.11 Tricolor TTI. VITSAB πριν ενεργοποιηθεί

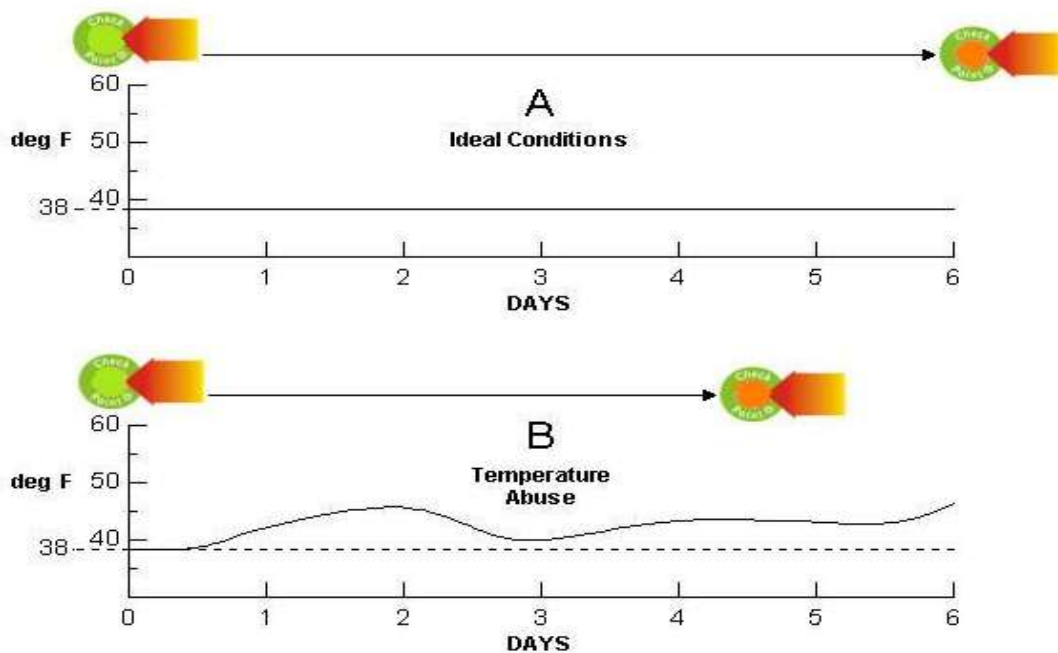


Εικόνα 2.12 Tricolor TTI μετά την ενεργοποίηση. VITSAB (πράσινο→κίτρινο→πορτοκαλί)

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

















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

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



Εικόνα 2.13 Αντιστοίχιση θερμοκρασίας με υποθετικού χρόνου ζωής ενός τρίχρωμου ενζυμικού TTI

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

tricolor TTIs								
bicolor TTIs								
pH	8.9	8.5	8.0	7.5	7.0	6.8	6.5	6.0

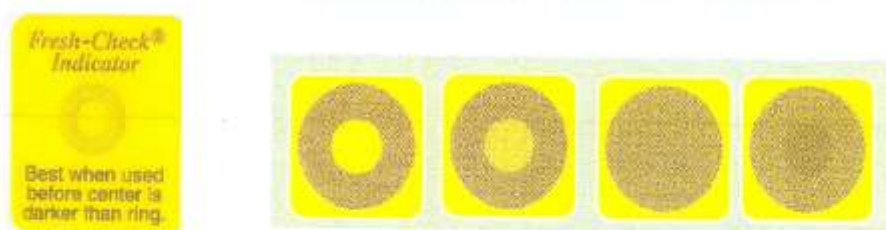
Εικόνα 2.14 Χρωματική κλίμακα και τα αντίστοιχα pH για τα TTI της VITSAB

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

2.6.4 Πολυμερικοί δείκτες

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

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



Εικόνα 2.15 Δείκτης Fresh-Check

Ακολουθούν άλλοι τύποι δεικτών TTI που χρησιμοποιούνται κυρίως στη βιομηχανία τροφίμων.

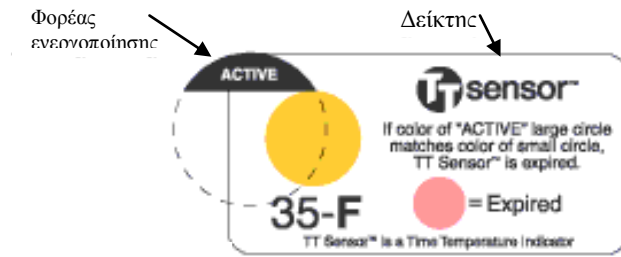
2.6.5 Δείκτης Διάχυσης

Η εταιρία **Avery-Dennison** έχει δημιουργήσει το 2005 τους δείκτες **TTSensor**TM. Πρόκειται για δείκτες των οποίων το χρώμα μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου και της θερμοκρασίας από κίτρινο σε έντονο φούξια.

Η χρωματική μεταβολή προκαλείται από ένα φθορίζοντα δείκτη pH λόγω της μεταβολής της συγκέντρωσης πολικής πολυμερικής ένωσης, που διαχέεται μεταξύ δύο πολυμερικών στοιβάδων.

Για την ενεργοποίηση των δεικτών αυτών διατίθενται από την εταιρεία ετικέτες, που προσκολλώνται πάνω στον κίτρινο κύκλο και έτσι γίνεται η έναρξη της αντίδρασης.

Στις εικόνες 2.16 και 2.17 φαίνεται ο δείκτης και η χρωματική του διαβάθμιση, αντίστοιχα.



Εικόνα 2.16 Δείκτης TT Sensor (τύπος 35-F)



Εικόνα 2.17 Χρωματική διαβάθμιση του TT Sensor.

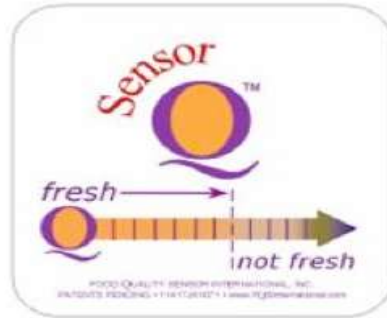
Σημειώνεται ότι ανάλογα με τον τύπο των αντιδραστηρίων υπάρχουν διάφορα είδη TT SensorTM, όπως ο 35-F, ο 35-K και ο 35-P.

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



Εικόνα 2.18 Δείκτης fresh QTM

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



Εικόνα 2.19 Δείκτης *fresh Q™*

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

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



Εικόνα 2.20 Μηχάνημα *SensorfreshQ™*

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

2.6.6 Μικροβιολογικοί χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες

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

Το συγκεκριμένο ΤΤΙ εικονίζεται στην εικόνα 2.21.



Εικόνα 2.21 Ο δείκτης *eO* της εταιρείας *Cryolog*

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

Επίσης, ένα άλλο **μικροβιολογικό** ΤΤΙ είναι το **Traceo** της εταιρείας **Cryolog**, που εικονίζεται στην εικόνα 2.22.

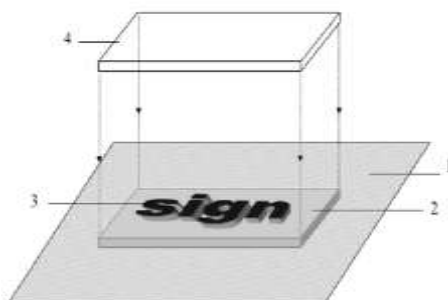


Εικόνα 2.22 Δείκτης Traceo

Ουσιαστικά, στην αρχή ο γραμμωτός κώδικας είναι ευδιάκριτος και ευανάγνωστος αλλά στην πορεία ο δείκτης παύει να είναι διαφανής (λαμβάνει χώρα μικροβιακή αντίδραση) και καθιστά μη ορατό τον κώδικα.

2.6.7 Χημικός - Χρωματομετρικός χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης

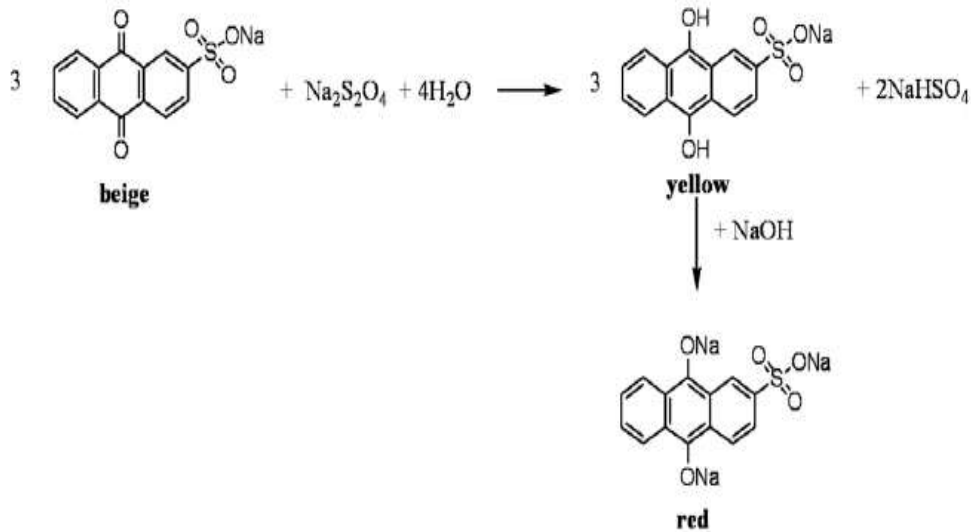
Το 2008 αναπτύχθηκε ένα νέο, πρωτοποριακό χρωματομετρικό ΤΤΙ, η αρχή λειτουργίας του οποίου στηρίζεται σε μελάνι το οποίο εξαφανίζεται μετά από την πάροδο μιας συγκεκριμένης χρονικής περιόδου (Galagan and Su, 2008). Ο συγκεκριμένος χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης έχει μια πολυστρωματική δομή. Στην εικόνα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



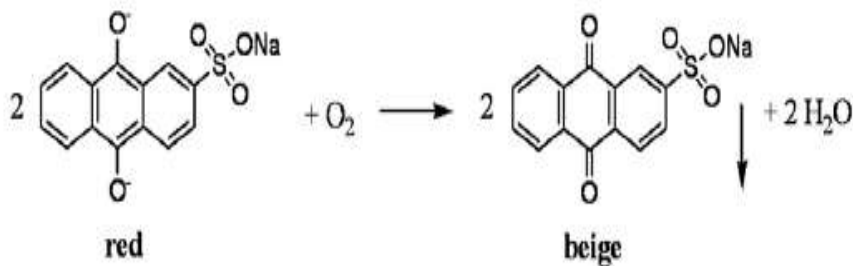
*Εικόνα 2.23 Η κατασκευή του χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη.
(1-υπόστρωμα, 2-υπόβαθρο για εκτύπωση, 3-εκτυπωμένη ένδειξη, 4- διαφανής πολυμερική επίστρωση)*

Ο δείκτης περιέχει ένα παράγωγο ανθρακοκινόνης μπλε χρώματος – sodium anthraquinone β-sulfonate-, το οποίο δύναται να αναχθεί σε έγχρωμα μόρια κόκκινου χρώματος. Στη συνέχεια τα μόρια που έχουν αναχθεί αντιδρούν με οξυγόνο με αποτέλεσμα να χάνουν το έντονο χρώμα τους και να επιστρέφουν στο αρχικό τους. Ο χρόνος οξείδωσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, οι οποίοι μπορούν να υπολογιστούν και να προβλεφθούν.

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



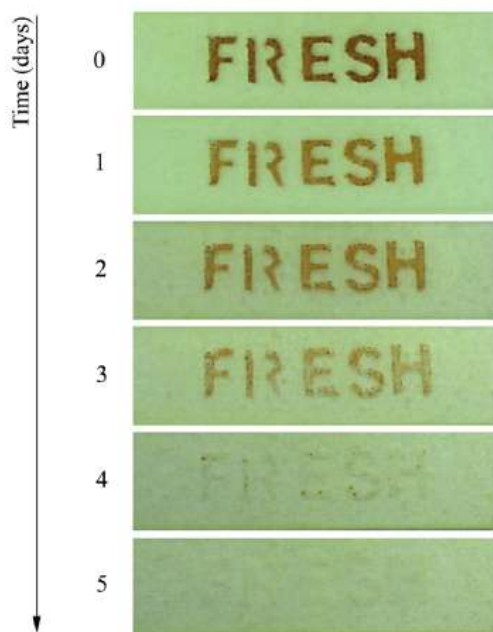
Εικόνα 2.24 Αντίδραση αναγωγής του παραγώγου της ανθρακοκινόνης με θειώδες νάτριο και υδροξείδιο του νατρίου όξινο



Εικόνα 2.25 Αντίδραση οξείδωσης του μελανιού

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

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



Εικόνα 2.26 Αποχρωματισμός του TTI στους 25°C

Από τους παραπάνω δείκτες η απόκριση επιλεγμένων τύπων OnVu και Logistics TTI αποτέλεσαν το αντικείμενο μελέτης της συγκεκριμένης εργασίας. Η κινητική μελέτη της απόκρισης των TTI βασίστηκε στις αρχές, που αναλύονται παρακάτω.

2.7 Κινητική απόκρισης των TTI

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

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

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

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

$$F(X)=kt \quad (2.1)$$

Όπου: $F(X)$ η συνάρτηση απόκρισης του TTI

k η σταθερά του ρυθμού, που εξαρτάται από τη θερμοκρασία

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

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

Όπου: k_I , E_{AI} οι κινητικές παράμετροι του συστήματος

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

$$F(X)_t = \int_0^t k dt = k_I \int_0^t \exp\left(-\frac{E_{AI}}{RT(t)}\right) dt \quad (2.3)$$

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

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

2.8 Αντιστοίχιση απόκρισης TTI με την ποιότητα των τροφίμων

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

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

Παρ' όλα αυτά γρήγορα διαπιστώθηκε ότι μια γενίκευση σαν αυτή δεν ήταν καθόλου αξιόπιστη, αφού ακόμα και τρόφιμα του ίδιου τύπου παρουσίαζαν σημαντικές διαφορές στην συμπεριφορά της ποιοτικής υποβάθμισης και τη θερμοκρασιακή εξάρτηση – π.χ. τα κατεψυγμένα τρόφιμα είχαν ένα διάστημα τιμών Q_{10} από 2 μέχρι 17 (Bengtsson et al., 1972).

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

Στόχος των μελετών αυτών ήταν η συσχέτιση ανάμεσα σε συγκεκριμένα ΤΤΙ και συγκεκριμένα τρόφιμα.

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

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

- Κάποιες έρευνες δεν χρησιμοποιούσαν τις κατάλληλες θερμοκρασίες αποθήκευσης ούτε τα κατάλληλα ΤΤΙ για τα συγκεκριμένα θερμοκρασιακά διαστήματα και χρόνους αποθήκευσης.
- Από τη στιγμή που δεν κατασκευάζονταν μοντέλα που να δείχνουν τη χρονο-θερμοκρασιακή εξάρτηση της απόκρισης των ΤΤΙ, η εφαρμογή τους περιοριζόταν στα συγκεκριμένα μόνο τρόφιμα και για τις συγκεκριμένες συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε το μεγαλύτερο και σημαντικότερο μειονέκτημα ακόμα και των καλύτερων μελετών.

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

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

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

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

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

$$F(X)_t = F(X_t) \quad (I)$$

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

$$T_{eff} = \frac{-E_A}{R \ln \left[\frac{F(X)_t}{K_A t} \right]} \quad (II)$$

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

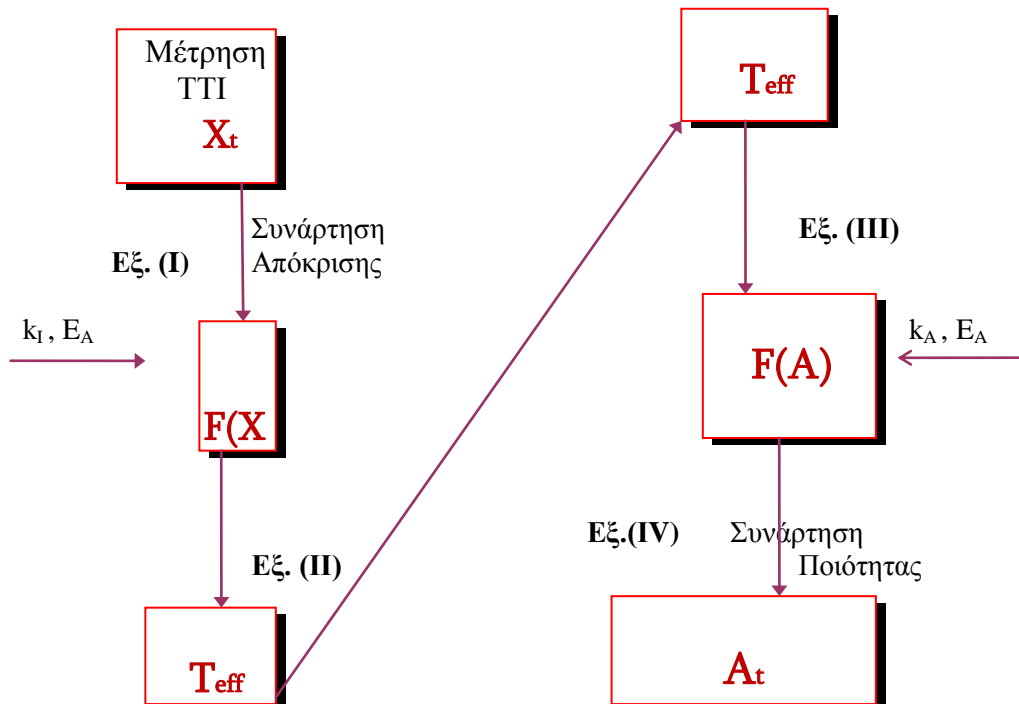
$$f(A)_t = K_A \exp(-E_A / RT_{eff}) t \quad (III)$$

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

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

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

ΛΟΓΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ TTI



Εικόνα 2.27 Απεικόνιση της συστηματικής προσέγγισης για την εφαρμογή των TTI στον έλεγχο ποιότητας των τροφίμων

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

Η προηγούμενη κινητική προσέγγιση συσχετισμού της απόκρισης των TTI με την ποιότητα των εξεταζόμενων τροφίμων, έχει εφαρμογή κατά κύριο λόγο στα ευαλλοίωτα ψυγμένα τρόφιμα (Taoukis et al., 1998; Taoukis and Labuza, 1999; Taoukis et al., 1999a; Taoukis et al., 1999b).

Η ίδια προσέγγιση είναι δυνατό να εφαρμοστεί και στα κατεψυγμένα τρόφιμα υπό ορισμένες προϋποθέσεις που αφορούν την καταλληλότητα της εξίσωσης Arrhenius σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών και την παραδοχή ότι τα τρόφιμα δεν υπόκεινται σε απόψυξη κατά την αποθήκευσή τους (Giannakourou and Taoukis, 2002, 2003a, 2003b).

2.9 Σφάλματα στην εκτίμηση της δραστικής θερμοκρασίας T_{eff}

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

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

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

■ Η στατιστική αβεβαιότητα για τις παραμέτρους της εξίσωσης Arrhenius

Στην κινητική μελέτη των TTI χρησιμοποιείται η σχέση Arrhenius-έχοντας κάνει την παραδοχή ότι η ενζυμική αντίδραση περιγράφεται από αυτήν. Με γραμμική προσαρμογή υπολογίζονται οι παράμετροι E_a και k_0 , όμως αυτή η προσαρμογή συνοδεύεται με κάποιο σφάλμα. Με τη χρήση τουλάχιστον 5 θερμοκρασιών μειώνεται η πιθανότητα σφάλματος.

■ Η διαφορά στην E_a μεταξύ του τροφίμου και του TTI

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

2.10 Μελέτες αντιστοίχισης χρονο – θερμοκρασιακών δεικτών σε συγκεκριμένα τρόφιμα

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

Πίνακας 2.4 Μελέτες συσχετισμού τροφίμων – TTI

Τρόφιμο	Μελέτη
Κατεψυγμένο βοδινό κρέας	Rodriq u z and Zaritzki 1983
Παστεριωμένο πλήρες γάλα	Mistry and Kosik wski, 1 83; Grisius et al., 1987; Chen and Za l, 1987a
Παγωτό	Dolan et al., 1985
Κατεψυγμένο χάμπουργκερ	Singh and Wells, 1985
Κατεψυγμένα φιλέτα βακαλάου	Tinker et al., 1985
Ψυγμένες (έτοιμες να κα αναλωθούν) σαλάτες	Cambell, 1986
Γάλα UHT	Zall et al., 198
Κατεψυγμένος χυμός από πορτοκάλι	Chen and Zall, 1987b
Παστεριωμένη κρέμα Cottage cheese	Chen and Zall, 1987a Chen and Zall, 1987a; Shellhammer and S ngh, 1991
Κατεψυγμένες φράουλες	Wells and Si gh, 1988
Κατεψυγμένο μαρούλι κ ι ντομάτες	Wells and Sin h, 1988
Κατεψυγμένο χοιρινό κρέας	Yoon et al., 19 4
Παστό / καπνιστό ψάρι (τοξίνη clostridium botulinum)	Ronnow et al., 1998 (FDA)
Κατεψυγμένος φρέσκος σολομός	Ronnow et al., 1999
Ψυγμένα ψάρια	Taoukis et al., 1999a, 1999b
Θερμικά επεξεργασμένο γάλα	Wendle et al., 2003
Ρώσικη σαλάτα και μελιτζ νοσαλάτα	Giannakourou and Taoukis, 2003
Κατεψυγμένα λαχανικά	Giannakourou and Taoukis, 2003
Συσκευασμένο κοτόπουλο σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα	M. Smolander et al., 2003
Ψυγμένα ψάρια	Giannakourou et al., 20 4
Φρέσκα ψάρια (καλκάνι, <i>psetta maxima</i>)	Ifaro et l., 2005
Μανιτάρια	Els Bobelyn et al., 2006
Κατεψυγμένος τόνος συσκευασμένος υπό κενό	Theofania Tsironi et al., 2008
Κιμάς συσκευασμένος σ τροποποιημένη ατμόσφαιρα	Hariklia Vaikousi et al., 2009
Φιλέτα τσιπούρας συσκευασμένα σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα	Theofania Tsironi et al., 2011

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

2.11 Εφαρμογές των TTI

Έχει πλέον καταστεί σαφές ότι είναι επιτακτικός ο έλεγχος και η παρακολούθηση των θερμοκρασιών έκθεσης των τροφίμων, ώστε οι θερμοκρασίες να είναι οι κατάλληλες για τη διασφάλιση της ποιότητας των προϊόντων. Η λίστα των προϊόντων, των οποίων οι θερμοκρασίες ελέγχονται αυξάνει με γρήγορους ρυθμούς και περιλαμβάνει διάφορα προϊόντα,

όπως:

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



Εικόνα 2.28 Εφαρμογή των OnVu TTI και ενζυμικών M-TTI σε λαχανικά



Εικόνα 2.29 Εφαρμογή των OnVu TTI προϊόντα ψαριού και κρέατος

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

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

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

Παρακάτω αναφέρονται κάποια παραδείγματα εφαρμογής των ΤΤΙ:

- Καλιφόρνια – Εταιρεία επεξεργασίας κατεψυγμένων προϊόντων έκανε χρήση των συνεχούς απόκρισης ΤΤΙ για τον έλεγχο της διανομής των προϊόντων.
- Αλυσίδα υπεραγορών χρησιμοποίησε ΤΤΙ για τον έλεγχο της διαχείρισης αποθεμάτων (Mohei, 1988).
- Μασαχουσέτη – Εταιρεία θαλασσινών χρησιμοποίησε τον ενζυμικό τύπο ΤΤΙ σε παλέτες (Denford, 1983).
- Ισπανία – ΤΤΙ χρησιμοποιούνται από αλυσίδα υπεραγορών (Continent).
- Γαλλία – Η αλυσίδα υπεραγορών Monoprix χρησιμοποιεί ΤΤΙ ήδη από το 1988 για την παρακολούθηση της ποιότητας γαλακτοκομικών προϊόντων και συσκευασμένου κρέατος.
- Μεγάλη εταιρεία που παράγει κατεψυγμένα γεύματα χρησιμοποιεί ΤΤΙ για έμμεσο έλεγχο της ποιότητας (Anonymous, 1987).
- Εταιρεία εφαρμόζει δείκτες σε φρεσκοκομμένες σαλάτες (Anonymous 1987).
- Εταιρεία παραγωγής αναψυκτικών έχει χρησιμοποιήσει δοκιμαστικά ΤΤΙ σε προϊόντα διαίτης (Anonymous 1987).
- Η.Π.Α. – ΤΤΙ χρησιμοποιούνται από την αλυσίδα υπεραγορών CUB FOODS.
- ΤΤΙ χρησιμοποιούνται σε εμβόλια ιλαράς και πολιομυελίτιδας, στα πλαίσια προγραμμάτων εμβολιασμού των χωρών του τρίτου κόσμου.
- Η μονάδα διανομής φαγητού της εταιρείας Carrefour χρησιμοποιεί χρονο-θερμοκρασιακούς δείκτες για να αποδείξει στους καταναλωτές της την ασφάλεια και την ποιότητα των τροφίμων που διανέμει (εικόνα 2.30).



Εικόνα 2.30 Fresh-Check[®] δείκτης σε συσκευασία φρέσκων φρούτων και λαχανικών της αλυσίδας καταστημάτων Carrefour

- Η μεγαλύτερη γερμανική αλυσίδα λιανικής πώλησης, EDEKA, πειραματίζεται στη χρήση των OnVu ΤΤΙ στα προϊόντα κρέατος που διαθέτει.



Εικόνα 2.31 Δοκιμές των OnVu ΤΤΙ σε προϊόντα κρέατος από τη γερμανική αλυσίδα EDEKA

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

Η συνεργασία της Bristish Airways με τη Vitsab βραβεύτηκε στο Συμβούλιο της IFSA (International Inflight Food Service Association) στις 11 Μαρτίου 2005 στην Κοπεγχάγη, Δανία.

Στην εικόνα 2.32 φαίνεται το Smart Label της British airways και η εφαρμογή του κατά τη διάρκεια των πτήσεων.



Εικόνα 2.32 Το σύστημα ελέγχου SmartLabel της British Airways.

- Το 2008 η ελβετική εταιρεία Ernst Kneuss Geflügel A.G., η οποία δραστηριοποιείται στην παραγωγή κοτόπουλων, άρχισε να κάνει χρήση των φωτοχημικών δεικτών OnVu των εταιρειών Ciba και Freshpoint., όπως φαίνεται στην εικόνα 2.33.



Εικόνα 2.33 Εφαρμογή των OnVu ΤΤΙ από τη την ελβετική εταιρεία Kneuss.

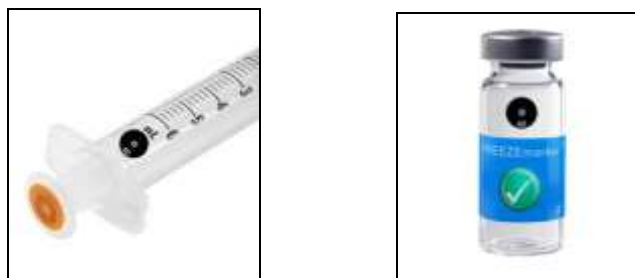
- Η εταιρεία Temptime ασχολείται τα τελευταία 15 χρόνια με την παραγωγή χρονο – θερμοκρασιακών δεικτών που βρίσκουν εφαρμογή σε ένα μεγάλο εύρος προϊόντων, από τρόφιμα έως εμβόλια, σήρηγγες και άλλα ευαίσθητα ιατρικά είδη. Προϊόντα της είναι οι δείκτες: Heatmarker[®], TH-F[®], DEGmarker[™], FREEZEmarker[®],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



Σχήμα 2.34 Συσκευασίεςμανιταριών όπου φαίνεται η χρήση του TTI Fresh-Check[®] (στην αριστερή εικόνα ταμανιτάρια είναι ακόμη φρέσκα ενώ στη δεξιά όπως φαίνεται από το προϊόν και το δείκτη έχει επέλθει ποιοτική αλλοίωση του προϊόντος).



Εικόνα 2.35 Χρήση του TTI Fresh-Check[®] σε συσκευασία φιλέτων σολομού



Εικόνα 2.36 Χρονο – θερμοκρασιακοί Δείκτες Heatmarker[®] και FREEZEmarker[®]

2.12 Περιορισμοί στη χρήση και στην εφαρμογή των TTI

Οι δείκτες TTI παρά τη δυνατότητά τους να διασφαλίζουν την ποιότητα των τροφίμων από την παραγωγή τους, σε όλα τα στάδια διακίνησής τους και μέχρι την κατανάλωση, προστατεύοντας έτσι τόσο τον καταναλωτή όσο και τους παραγωγούς και μειώνοντας τις απώλειες τροφίμων, χρησιμοποιούνται ακόμα σε πολύ περιορισμένη κλίμακα.

Οι κυριότερες αιτίες, που οδηγούν σε αυτή την επιφυλακτικότητα απέναντι στη χρήση των δεικτών είναι οι εξής:

- **Αξιοπιστία:** Στηρίζεται αφενός στους υπερβολικούς ισχυρισμούς των κατασκευαστών κάποιων αρχικών μοντέλων και αφετέρου στην έλλειψη επαρκών δεδομένων από τις μελέτες απώλειας ποιότητας των τροφίμων, αφήνοντας πολλά ερωτηματικά. Επίσης, αρκετές προσπάθειες χρήσης των δεικτών για τον έλεγχο της ποιότητας δεν ήταν ορθά σχεδιασμένες και ήταν ανεπιτυχείς, ως αποτέλεσμα της μη καλής κατανομής των εννοιών, στη διαφοροποίηση των αξιόπιστων και μη συστημάτων TTI.
- **Κόστος:** Το κόστος των περισσότερων δεικτών παραμένει αρκετά υψηλό παρ' όλο που αρκετοί δείκτες έχουν εισέλθει στη μαζική παραγωγή. Ένας τρόπος για να μειωθούν τα κόστη ελέγχου σε αποδεκτά επίπεδα είναι να τυποποιηθεί η μονάδα παραγωγής και να ελέγχεται σε ένα κατάλληλο μέγεθος (π.χ. κασόνι, παλέτα). Ωστόσο, αν όλα τα άλλα ερωτηματικά ήταν απαντημένα η ανάλυση του οικονομικού όφελους, παρά τις υψηλές τιμές των TTI, θα ήταν υπέρ των δεικτών.
- **Εφαρμοσιμότητα:** Στο παρελθόν, οι σχετικές δημοσιεύσεις δεν υπήρξαν αρκετά αποτελεσματικές στο να παρουσιάσουν τη χρησιμότητα της απόκρισης ενός TTI ως μέτρο για την ποιότητα του τροφίμου. Παρ' όλα αυτά, μεταγενέστερες μελέτες απέδειξαν πως τα μαθηματικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν την απόκριση μια ετικέτας (Wells 1987, Taoukis and Labuza 1989, Taoukis 1989, Wells and Singh 1988).
- **Άγνοια των καταναλωτών:** Εκτός από τα ανωτέρω τεχνικά και οικονομικά προβλήματα, η άγνοια των καταναλωτών σε σχέση με την πραγματική αξία της επισήμανσης σχετικά με την ημερομηνία λήξης και τη βελτίωση της παρεχόμενης πληροφόρησης με την εφαρμογή των δεικτών, αποτελεί ένα πρόσθετο πρόβλημα στη χρήση τους (Cook, 1990, Sherlock and Labuza, 1991). Σύμφωνα με έρευνα (Anonymous, 1989), η παρουσία δείκτη μπορεί να επηρεάσει θετικά τον καταναλωτή να αγοράσει κάποιο προϊόν: περίπου 44% των καταναλωτών όταν ενημερώθηκαν σχετικά δήλωσαν ότι θα ήταν πρόθυμοι να αγοράσουν ένα περισσότερο ακριβό προϊόν με ετικέτα φρεσκάδας (TTI), κυρίως γιαούρτι, τυρί, φρέσκα ζυμαρικά.

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

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

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

2.13 Η στάση των καταναλωτών απέναντι στα TTI

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.14 Εφαρμογή TTI στην ψυκτική αλυσίδα ιχθύων

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

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

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

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

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

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

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

Η συνολική εναπομένουσα διάρκεια ζωής στους 0°C ήταν 174 hr με βάση την ανάπτυξη των βακτηρίων *Pseudomonas* με αρχικό πληθυσμό $N_0=1000$ και $N_{max}=10^7$. Αυτή η τιμή συνέπιπτε με τα πορίσματα του οργανοληπτικού ελέγχου. Θέτοντας αυτά τα όρια ήταν δυνατός ο υπολογισμός της εναπομένουσας διάρκειας ζωής του ιχθύος στους 0°C μετά από “βίαιες” συνθήκες αποθήκευσης κατά τις πρώτες 24 ώρες. Ο πίνακας 2.5 παρουσιάζει τις προσδιοριζόμενες δραστικές θερμοκρασίες μετά από έκθεση των δειγμάτων ιχθύων για 24 ώρες σε θαλάμους διαφορετικού θερμοκρασιακού προφίλ.

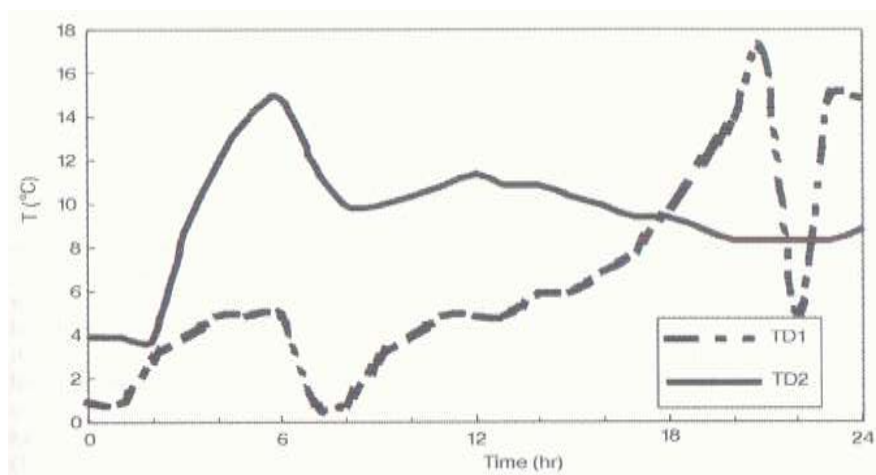
Πίνακας 2.5 Τιμές δραστικής θερμοκρασίας (T_{eff}) και εναπομένουσας διάρκειας ζωής (t_r) δειγμάτων από λαβράκι, κατεψυγμένων στους 0°C, για διαφορετικά θερμοκρασιακά προφίλ αποθήκευσης (TD_1 , TD_2) υπολογιζόμενων με διαφορετικούς τύπους TTI.

	TD ₁		TD ₂	
	T _{eff} (°C)	t _r (hr)	T _{eff} (°C)	T _r (hr)
ACTUAL	8.93	90	9.8	81
Enzymatic TTI – model C	10.50	74	10.0	79
Enzymatic - model M	8.74	92	9.8	82
Polymer based TTI – model A6	8.95	91	9.8	91

Όπως φαίνεται από τον πίνακα, για το πρώτο θερμοκρασιακό προφίλ TD₁, ο ενζυμικός δείκτης model C, η ενέργεια ενεργοποίησης του οποίου διαφέρει από την ενέργεια ενεργοποίησης της κινητικής ποιοτικής αλλοίωσης του ιχθύος κατά 40kJ/mol δίνει σφάλμα υπολογισμού της T_{eff} μεγαλύτερου από 1°C. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον υπολογισμό διάρκειας εναπομένουσας ζωής 74 ωρών έναντι των 90 ωρών που είναι η “πραγματική” διάρκεια εναπομένουσας ζωής. Η εναπομένουσα διάρκεια ζωής, ωστόσο, που υπολογίζεται από τους άλλους δύο δείκτες πλησιάζει περισσότερο την πραγματική τιμή της T_{eff} .

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

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



Εικόνα 2.37 Διαφορετικά θερμοκρασιακά σενάρια αποθήκευσης δειγμάτων από λαβράκι κατά τη διάρκεια 24 ωρών.

2.15 Σύστημα FIFO

Μεγάλη σημασία έχει η εφαρμογή των TTI στη διαχείριση αποθεμάτων.

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

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

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

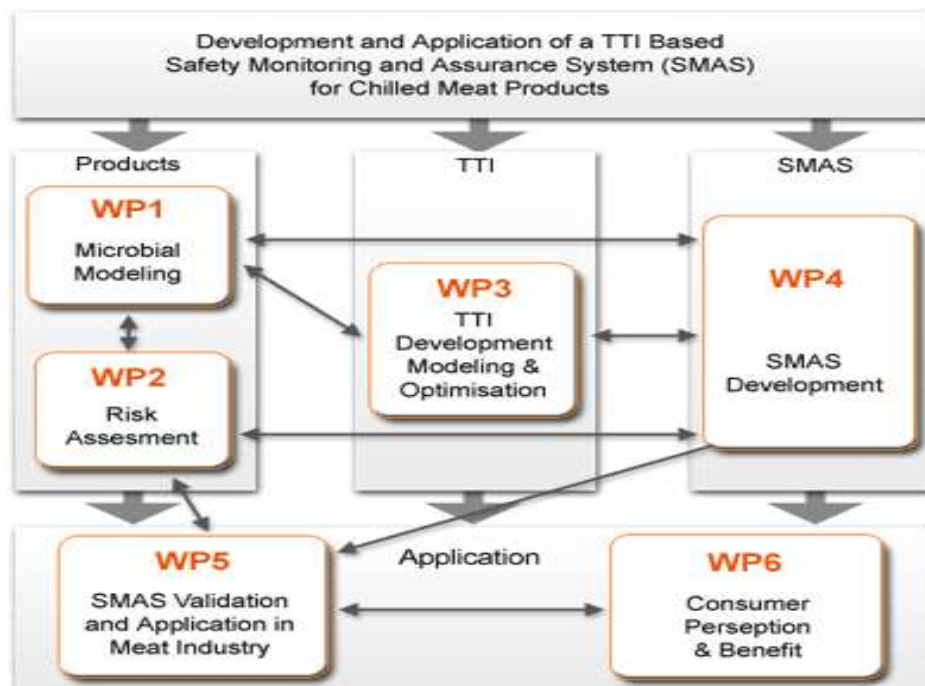
Εφαρμογή αυτής της πολιτικής έχει τη δυνατότητα να βελτιώσει την ποιότητα των αλλοιώσιμων τροφίμων καθώς η σειρά διανομής στην αγορά θα βασίζεται στην εκτίμηση της αλλαγής στην ποιότητα και όχι στον παρερχόμενο χρόνο αποθήκευσης.

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

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

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

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

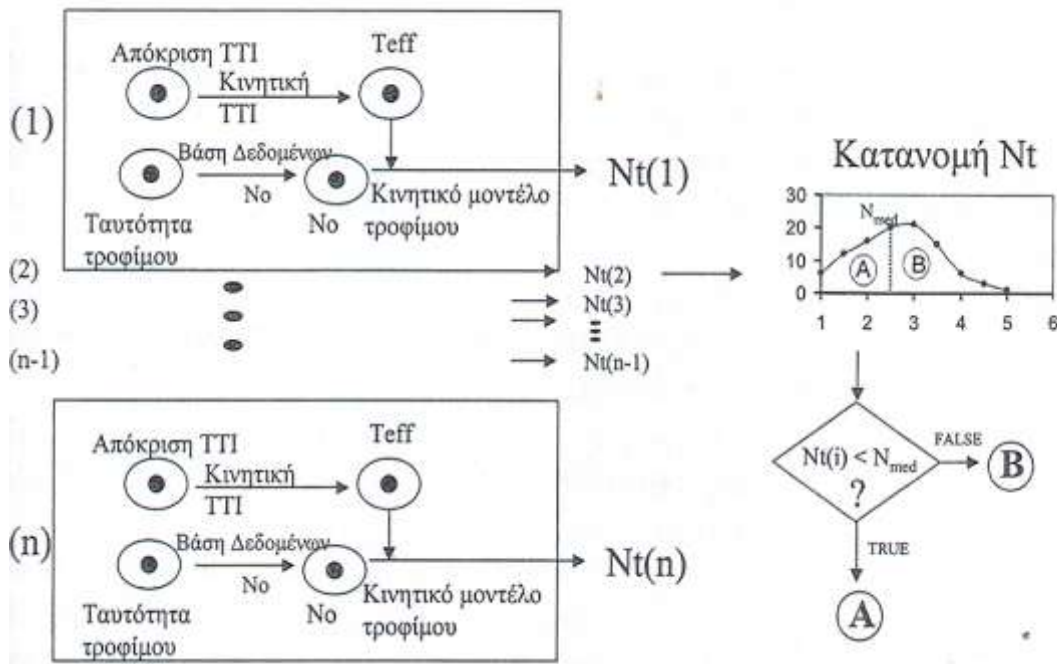


Εικόνα 2.38 Διάγραμμα διεργασιών συστήματος SMAS ψυγμένου κρέατος με τη βοήθεια TTI

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

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

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



Εικόνα 2.39 Λογικό διάγραμμα του αλγορίθμου λήψης απόφασης σε κρίσιμα σημεία ελέγχου της αλυσίδας διακίνησης (Koutsoumanis et al., 2005)

Το παραπάνω λογικό διάγραμμα του αλγορίθμου, αποτελεί τη βάση σχεδιασμού του SMAS παρουσιάζεται εικόνα 2.39, όπου απεικονίζεται ο μηχανισμός λήψης αποφάσεων σε ένα υποθετικό σημείο ελέγχου της ψυκτικής αλυσίδας, π.χ. το κέντρο διανομής, όπου τα προϊόντα που προέρχονται από την ίδια αρχική παρτίδα μοιράζονται στα δύο και προωθούνται σε δύο διαφορετικά σημεία λιανικής πώλησης ένα σε μικρή και ένα σε μεγάλη απόσταση.

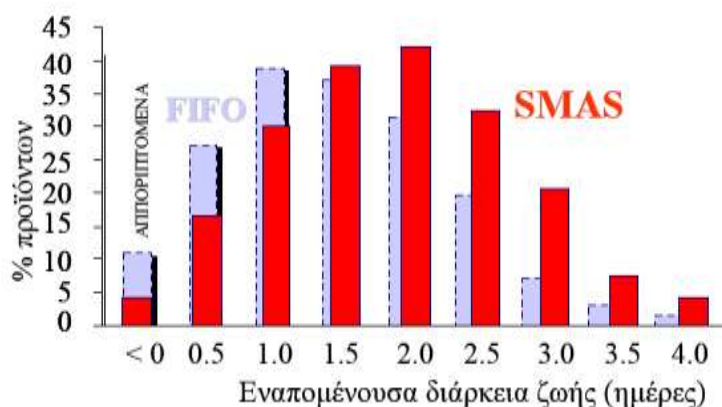
Το «μοίρασμα» αυτό θα μπορούσε να γίνει με τυχαίο τρόπο, σύμφωνα με την τρέχουσα συμβατική πρακτική προώθησης προϊόντων FIFO(first-in, first-out) ή, εναλλακτικά, να στηριχθεί στην πραγματική κατάσταση ποιοτικής υποβάθμισης του καθενός, μεμονωμένου τεμαχίου (Giannakourou et al., 2001).

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

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

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

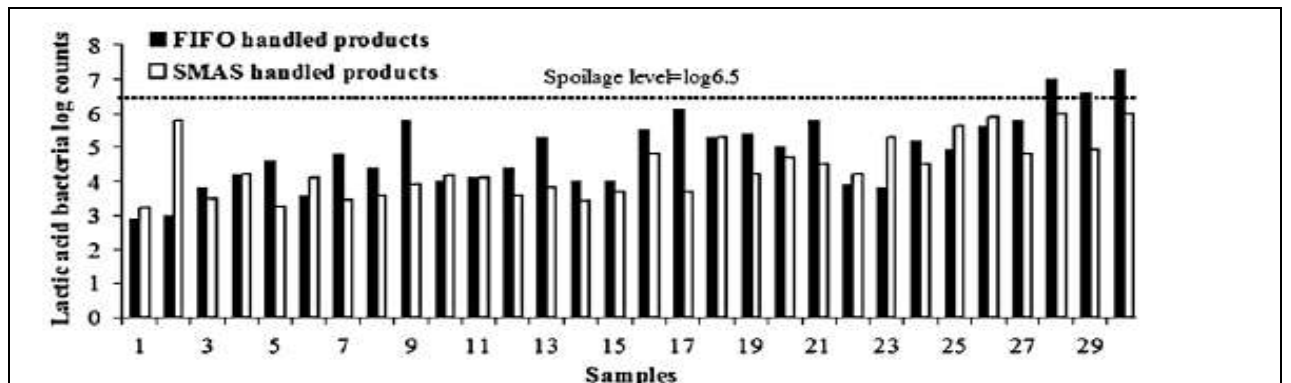
Η συμβολή του SMAS στην διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας σε σύγκριση με το σύστημα FIFO μπορεί να απεικονιστεί ως ελαχιστοποίηση του κινδύνου παθογένεσης από την κατανάλωση αλλοιωμένου κρέατος (εικόνα 2.40).



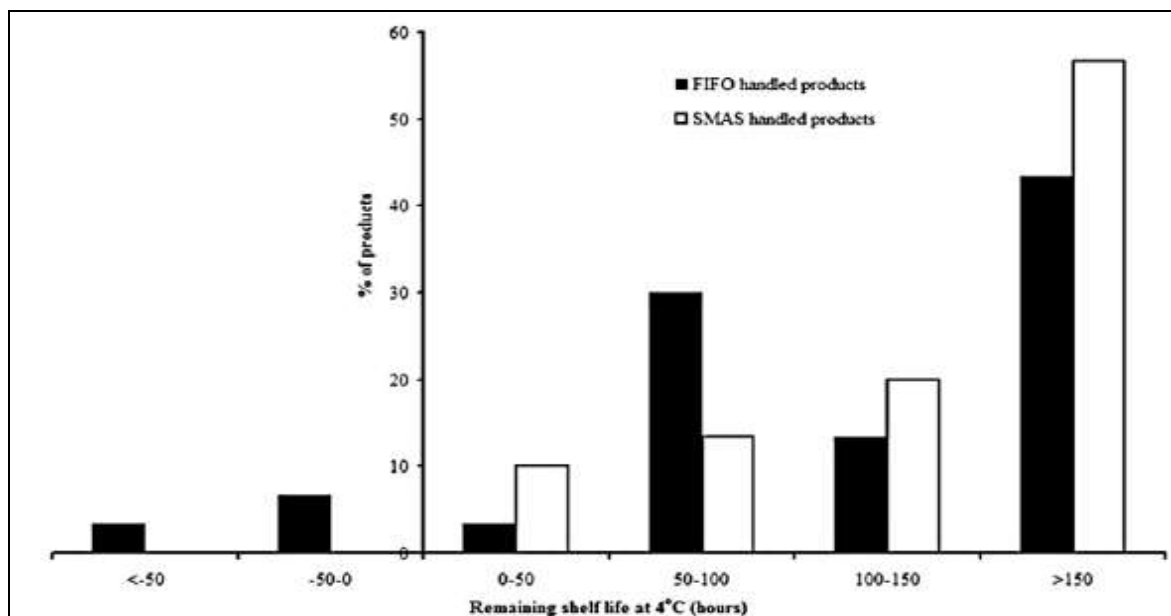
Εικόνα 2.40 Μείωση της πιθανότητας ασθένειας με εφαρμογή του SMAS (Ταούκης, 2005).

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

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



Εικόνα 2.41 Μετρήσεις γαλακτικού οξέος ($\log CFU/g$) στο τέλος της περιόδου αποθήκευσης 60 δειγμάτων τόνου συσκευασμένα υπό κενό διατηρημένα σε θερμοκρασίες 0, 5, 8, 10, 15°C με βάση τα συστήματα SMAS και FIFO



Εικόνα 2.42 Κατανομή της εναπομένουσας ζωής μετά την διανομή (‘στιγμή κατανάλωσης’) για τα 60 δείγματα μετρούμενα με τα συστήματα SMAS και FIFO με όριο αποδοχής τους (end of self life) 6,5 $\log CFU/g$ μικροβιακού φορτίου. Οι αρνητικές τιμές δείχνουν δείγματα ακατάλληλα για κατανάλωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Παραγωγή, Συντήρηση και Ποιότητα συσκευασμένων Ιχθύων σε Ψύξη και Κατάψυξη

3.1 Εισαγωγή

Η *αλιεία*, ως κλάδος οικονομικής δραστηριότητας εντάσσεται στον πρωτογενή τομέα και για τη χώρα μας υπήρξε παραδοσιακά κύρια δραστηριότητα και βασική πηγή εισοδήματος για τους κατοίκους πολλών παράκτιων περιοχών και κυρίως των νησιών μας. Γι' αυτό τα αλιεύματα και τα διάφορα προϊόντα τους καταλαμβάνουν ξεχωριστή θέση στη διεθνή αγορά τροφίμων.

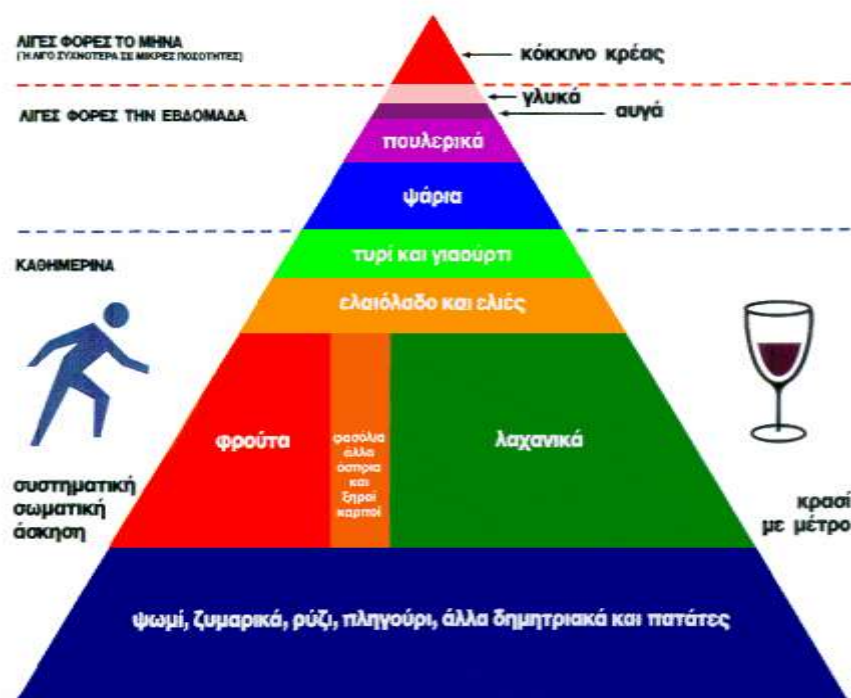
Η *πλούσια διατροφική αξία των ιχθύων*, οι οποίοι κατέχουν σημαντική θέση στη μεσογειακή διατροφή, έγκειται στην περιεκτικότητά τους σε πολύτιμα για τον ανθρώπινο οργανισμό θρεπτικά συστατικά. Η ποιότητα του εμπορεύσιμου προϊόντος ιχθύων αφορά στα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά και στη θρεπτική τους αξία, δίνοντας έμφαση στη ποσοτική και ποιοτική παρουσία ουσιών που προάγουν την υγεία των καταναλωτών σε συνδυασμό με το επίπεδο του ενεργειακού τους περιεχομένου.

Οι *ιχθύες*, ως τρόφιμα, είναι ιδιαίτερα ευαλλοίωτα προϊόντα τα οποία κατά τη διατήρησή τους κάτω από ορισμένες συνθήκες υφίστανται ποιοτική υποβάθμιση, η έκταση της οποίας εξαρτάται από τη φύση του ιχθύος και τις συνθήκες διατήρησής του.

3.2 Θρεπτική αξία των ιχθύων

Τα αλιεύματα αποτελούν κύρια πηγή διατροφής του ανθρώπου λόγω την υψηλής βιολογικής αξίας των πρωτεϊνών τους, της πληθώρας των ιχνοστοιχείων και του υψηλού ποσοστού πολυακόρεστων λιπαρών οξέων που περιέχονται στη σάρκα τους. Περισσότερα από τα 2/3 της παγκόσμιας παραγωγής κρέατος και γάλακτος καταναλώνονται από 700.000.000 ανθρώπους, ενώ περισσότεροι από 1.500.000.000 άνθρωποι καλύπτουν το 50% της ημερήσιας ανάγκης τους σε ζωικές πρωτεΐνες από την κατανάλωση αλιευμάτων. (Βαρελτζής, 1999). Η υψηλή διατροφική αξία αποδίδεται στην υψηλή περιεκτικότητα των ιχθύων σε ω-3 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (ΠΑΛΟ). Από τα ω-3 ΠΑΛΟ, το εικοσιπενταενοϊκό (EPA, 20:5ω-3) και το εικοσιδυο-εξαενοϊκό (DHA, 22:6ω-3) προέρχονται σχεδόν αποκλειστικά από θαλάσσιες πηγές.

Στην εικόνα 3.1, δίνεται η Πυραμίδα της Μεσογειακής διαίτας, όπου φαίνεται η θέση που πρέπει να καταλαμβάνουν οι ιχθύες στη διατροφή μας.



Εικόνα 3.1 Πυραμίδα της Μεσογειακής διαίτας

Η συστηματική έρευνα για τη διαπίστωση της θρεπτικής αξίας της σάρκας των ιχθύων άρχισε το 1918. Διάφοροι πειραματισμοί με λευκώματα ιχθύων (ρέγγας, σολομού, μπακαλιάρου κτλ) απέδειξαν ότι αυτά έχουν την ίδια θρεπτική αξία με τα λευκώματα του κρέατος μόσχου και μεγαλύτερη από την καζεΐνη (Borgstrom, 1962). Επίσης, ορισμένα ακόρεστα λιπαρά οξέα (λινολεϊκό, λινολενικό, αραχιδονικό) παίζουν σπουδαίο ρόλο στην καλή λειτουργία του καρδιακού συστήματος.

Η γευστικότητα του κρέατος των ιχθύων διαφέρει ανάλογα με το είδος και τη διατροφή τους. Τα ψάρια της θάλασσας είναι περισσότερο εύγεστα απ' ό τι των γλυκών νερών. Η πεπτικότητα της σάρκας κυμαίνεται από 2 έως 3 ώρες για τα ισχνά και 3 έως 4 για τα λιπαρά (Πανέτσος, 1978). Τέλος, τα λευκώματα των ιχθύων πέπτονται σε αναλογία 96% από τον ανθρώπινο οργανισμό.

3.3 Χημική σύσταση της σάρκας των ιχθύων

Η σάρκα των αλιευμάτων αποτελείται από τους μύες του σώματος, στους οποίους συμπεριλαμβάνονται ο συνδετικός και λιπώδης ιστός, το αίμα, τα λεμφικά αγγεία και τα μικρά ενδομυϊκά οστά (Zaitsev et al, 1978). Η ποσότητα της σάρκας στα ψάρια αντιπροσωπεύει το 50% έως 60% του ολικού βάρους του σώματός τους ανάλογα με το είδος. Κατ' επέκταση, η ποσότητα του μυϊκού ιστού που υπάρχει σε αυτά είναι αναλογικά μεγαλύτερη απ' ό τι στα θηλαστικά ή στον άνθρωπο (Πανέτσος, 1978). Αυτή αποτελείται από πρωτεΐνες, λίπος, ανόργανα άλατα, βιταμίνες, ένζυμα, μικρές ποσότητες γλυκογόνου και πλήθος ιχνοστοιχείων (μαγγάνιο, μολυβδένιο, ιώδιο, ψευδάργυρος, χαλκός, κοβάλτιο).

Η χημική σύσταση της σάρκας των ιχθύων επηρεάζεται από την ηλικία, το φύλο, το φυσικό περιβάλλον στο οποίο ζουν και την εποχή της αλίευσης. Ιδιαίτερα το φύλο επιδρά πολύ έντονα στη χημική σύσταση της σάρκας τους, γεγονός ιδιαίτερης σημασίας για την τεχνολογία (διακύμανση πρωτεϊνών, λίπους, νερού – συντήρηση). Η χημική σύσταση της σάρκας των ιχθύων, στην πράξη, προσδιορίζεται από την περιεκτικότητά της σε νερό, λίπος, αζωτούχες ουσίες (πρωτεΐνες: Nx6.25) και ανόργανα στοιχεία. (Βαρελιτζής 2000)

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

	Σάρκα	Δέρμα	Κεφάλι	Κόκαλα	Πτερύγια	Αβγά	Ήπαρ
Μπακαλιάρος							
Νερό	80,8	69,5	79,0	74,0	73,0	75,5	27,5
Λίπος	0,3	0,4	0,4	0,5	1,2	1,8	65,8
Πρωτεΐνες	17,6	27,4	14,6	15,0	15,7	20,0	5,3
Τέφρα	1,2	3,0	6,0	10,5	8,8	1,3	0,4
Πέρκα Ατλαντικού Ωκεανού							
Νερό	75,0	66,5	67,5	56,5	58,5	-	55,5
Λίπος	6,0	2,2	10,0	18,5	1,6	-	29,0
Πρωτεΐνες	17,7	28,3	16,5	15,5	16,8	-	12,2
Τέφρα	1,3	3,0	5,8	9,5	21,6	-	1,1

(Πηγή: Zaitsev et al., 1969)

3.3.1 Πρωτεΐνες

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

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

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

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

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

3.3.2 Μη πρωτεϊνικής φύσης αζωτούχες ενώσεις

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

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

3.3.3 Υδατάνθρακες

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

3.3.4 Λίπη

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

Οι λιπαρές ουσίες στη σάρκα των θαλάσσιων τελεόστεων ιχθύων ανέρχονται σε ποσοστό 0,125%. Τα λίπη των ιχθύων αποτελούνται από εστέρες λιπαρών οξέων (γλυκερίδια), εστέρες της στερόλης και από ένα ασαπωνοποίητο τμήμα, αποτελούμενο από ανώτερες αλκοόλες, στερόλες, αιθέρες και υδρογονάνθρακες. Στη σύνθεση των λιπών των ιχθύων, απαντάται ένας μεγάλος αριθμός λιπαρών οξέων (Παπαναστασίου, 1990). *Οι ιχθύες αποτελούν σημαντική πηγή ω3-πολυενικών οξέων.* Παρά την υψηλή περιεκτικότητα σε ακόρεστα λιπαρά οξέα, το επίπεδο των ενεργών τοκοφερολών είναι σχετικά χαμηλό. Η οξειδωση των λιπών των ιχθύων κατά την αποθήκευσή τους συντελεί στην αλλοίωσή τους (Belitz et al., 2006).

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

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

Κατηγορία	Λίπος	Πρωτεΐνη	Αντιπροσωπευτικό είδος
1. Άσπαχα	Χαμηλή <5%	Χαμηλή <15%	Οστρακοειδή
	Χαμηλή <5%	Υψηλή 15-20%	Μπακαλιάρος
	Χαμηλή <5%	Πολυ υψηλή >20%	Τόνος, Ψήσσα (halibut)
2. Ημιλιπαρά	Μέση 5-15%	Υψηλή 15-20%	Σολομός, Σκουμπρί, Ρέγγα
5. Λιπαρά	Υψηλή >15%	Χαμηλή <15%	Πέστροφα (trout), Χέλι.

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

3.3.5 Βιταμίνες

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

3.3.6 Ανόργανα στοιχεία

Οι συγκεντρώσεις των διάφορων ανόργανων στοιχείων στο σώμα των ιχθύων καθορίζονται από τη χημική σύσταση του περιβάλλοντος διαβίωσής τους, τη χημική σύσταση της τροφής τους, το είδος τους, καθώς και από τη βιολογική φάση και τη φυσιολογική τους κατάσταση. Πρέπει, επιπλέον, να τονιστεί ότι η προαναφερόμενοι παράγοντες γενικά δε διαφοροποιούν τις συγκεντρώσεις των ανόργανων στοιχείων, με την ίδια ένταση σε όλους τους ιστούς του σώματος των ιχθύων.

Αναφέρεται, για παράδειγμα, ότι τόσο η χημική σύσταση της τροφής όσο και εκείνη του νερού διαβίωσής τους επηρεάζουν ευκολότερα τη συγκέντρωση των ανόργανων στοιχείων των υγρών του σώματος και των μαλακών μυών παρά άλλους ιστούς (π.χ. οστά) του σώματος.

Η σάρκα τους, σε σύγκριση με εκείνη των χερσαίων ζώων, περιέχει εκατοντάπλάσια ποσότητα ιωδίου, πενταπλάσια έως δεκαπλάσια ποσότητα φθορίου, πολύ μεγαλύτερη ποσότητα σεληνίου, αντίστοιχη ποσότητα χαλκού και μικρότερη σιδήρου. Επιπλέον, περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα ασβεστίου σε σύγκριση με το κρέας των θηλαστικών και αρκετή ποσότητα φωσφόρου (Lall, 1995).

Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα σε ανόργανα στοιχεία του βρώσιμου τμήματος των ιχθύων.

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

Ανόργανα άλατα	Μέση περιεκτικότητα (mg/100g)	Βιταμίνες	Μέση περιεκτικότητα
Κάλιο	300	Βιταμίνη Α ⁽¹⁾	25 µg/100g
Χλώριο	200	Βιταμίνη Β ₁ (θειαμίνη)	50 µg/100g
Φωσφόρος	200	Βιταμίνη Β ₂ (ριβοφλαβίνη)	120 µg/100g
Θείο	200	Νικοτινικό βξύ	3 mg/100g
Νάτριο	63	Βιταμίνη Β ₁₂	1 µg/100g
Μαγνήσιο	25	Παντοθενικό οξύ	0.5 mg/100g
Ασβέστιο	15	Πυριδοξίνη	500 µg/100g
Σίδηρος	1,5	Βιοτίνη	5 µg/100g
Μαγγάνιο	1,0	Φολικό οξύ	80 µg/100g
Ψευδάργυρος	1,0	Βιταμίνη C	3 mg/100g
Φθόριο	0,5	Βιταμίνη D ⁽¹⁾	15 µg/100g
Αρσενικό	0,4	Βιταμίνη E ⁽¹⁾	12 µg/100g
Χαλιός	0,1		
Ιώδιο	0,1		

* Ως βρώσιμο τμήμα των ιχθύων νοείται το ελεύθερο δέρματος και οστών κρέας

(1) για ιχθύες με μέση ή υψηλή λιποπεριεκτικότητα

Μελέτες σε λιμναίους και σε ιχθύες ποτάμιων νερών απέδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις ορισμένων ανόργανων στοιχείων (Fe, Cu, Zn και Mn) στο ήπαρ και στους μύες τους καθορίζονται από τις συγκεντρώσεις των στοιχείων αυτών στο νερό, οι οποίες μπορεί να προκύπτουν είτε από τις συγκεντρώσεις τους στα πετρώματα των εδαφών που περιβάλλουν τις υδατοσυλλογές αυτές είτε από ανθρωπογενούς προέλευσης παροχές είτε σε ποικίλα ποσοστά, από αμφότερες πηγές.

Στο φυσικό τους περιβάλλον θαλάσσιοι ζωοπλαγκτονοφάγοι ιχθύες (ή ιχθύες που κατά τη διάρκεια των πρώτων βιολογικών τους φάσεων διατρέφονται με ζωοπλαγκτόν) παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις Zn και Cu, συγκρινόμενες με άλλους σαρκοφάγους, διατρεφόμενους με διάφορους ασπόνδυλους οργανισμούς ιχθύες.

Γενικά, το σύνολο των ανόργανων στοιχείων του σώματος εμπορεύσιμου μεγέθους ιχθύων, εκφρασμένο ως τέφρα (επί ξηρής βάσης) μπορεί να κυμαίνεται από περίπου 3% έως 17% του βάρους του σώματός τους.

3.3.7 Υγρασία

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

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

3.4 Ιστορική αναδρομή Παραγωγής Χελιού

Το σύνολο σχεδόν της παραγωγής χελιού σε λίμνες, μέχρι το 1970, εξάγεται στις χώρες της Ευρώπης, κυρίως στην Ιταλία, στη Γερμανία, στην Ολλανδία, στην Ιρλανδία και στη Δανία (ΚΕΠΕ 1990). Ωστόσο, η κερδοφόρα παραγωγή ήταν αδύνατο να αναπτυχθεί λόγω της σύντομης περιόδου του καλοκαιριού (π.χ. στη Δανία). Η ανάπτυξη των συστημάτων γεωργικής εκμετάλλευσης με θερμαινόμενο νερό αναπτύχθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1970 για την εκτροφή του χελιού με βέλτιστη θερμοκρασία νερού περίπου στους 24-26°C (FAO).

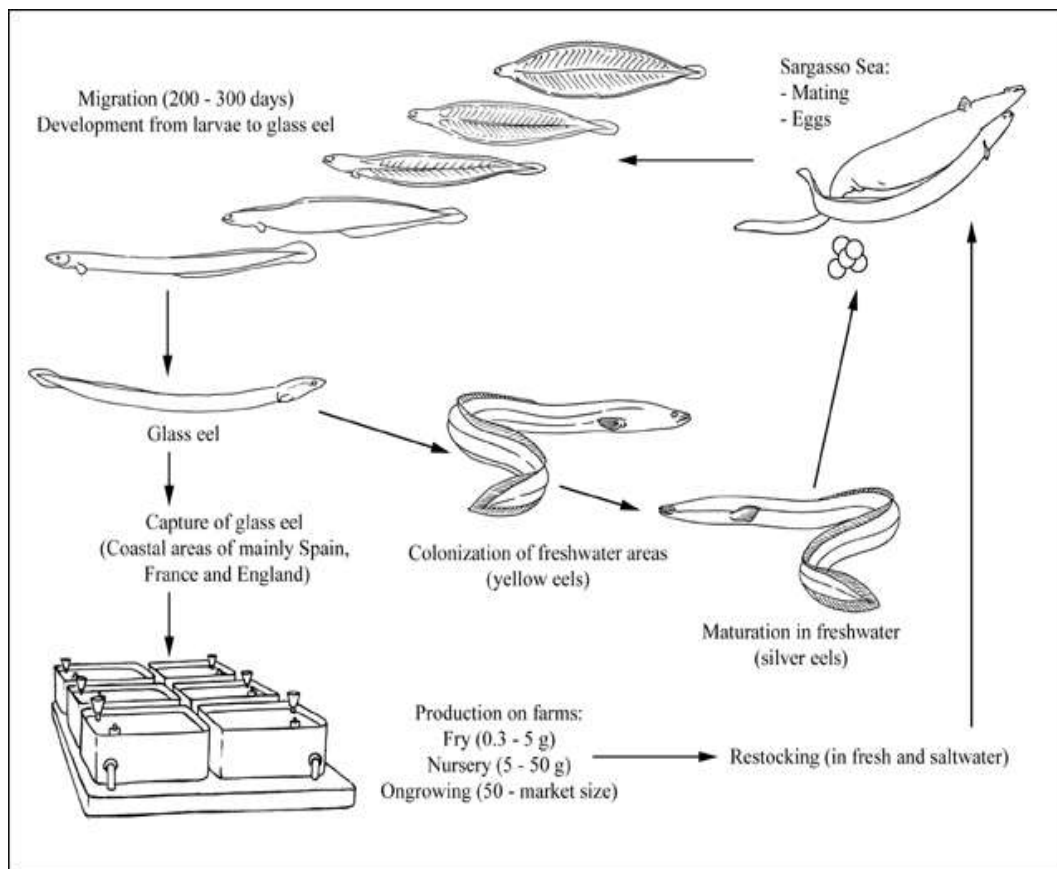
Η Εμπορική αξιοποίηση παραγωγής χελιού ξεκίνησε στη βόρεια Ευρώπη, κυρίως στις Κάτω Χώρες, τη Δανία και τη Γερμανία στις αρχές του 1980. Σήμερα, η ιχθυοκαλλιέργεια χελιού, σε ευρωπαϊκό επίπεδο, βασίζεται κυρίως στα συστήματα παραγωγής με ανακύκλωση. Αυτές οι τεχνικές χρησιμοποιούνται ειδικά στη Δανία, την Ιταλία και τις Κάτω Χώρες και έχουν οδηγήσει σε πολύ καλές συνθήκες καλλιέργειας. Επιπλέον, η ευρωπαϊκή παραγωγή χελιών στηρίζεται στην εισαγωγή των νεαρών χελιών από τη Γαλλία, την Πορτογαλία, την Ισπανία και το Ηνωμένο Βασίλειο. Η συνολική παραγωγή του χελιού στην Ευρώπη αναμένεται να ξεπεράσει τους 10.500 τόνους, με την Ολλανδία να είναι υπεύθυνη για περίπου το 50% του συνόλου. Επί του παρόντος, τις τρεις πρώτες χώρες παραγωγής των εκτρεφόμενων ευρωπαϊκών χελιών είναι οι Κάτω Χώρες, την Ιταλία και τη Δανία. Η Ισπανία, η Ελλάδα, η Σουηδία και η Γερμανία είναι, επίσης, κέντρα γεωργικής δραστηριότητας σε ιχθυοκαλλιέργεια σε χέλι και μικρότερες ποσότητες παράγονται σε πολλές άλλες ευρωπαϊκές χώρες της Βορείου Αφρικής.



Εικόνα 3.2 Κύριες χώρες παραγωγής χελιού (FAO Στατιστικές για την αλιεία, 2006)

3.5 Βιολογικός κύκλος ζωής γελιού

Το ευρωπαϊκό χέλι ανήκει στα σαρκοφάγα είδη ιχθύων. Τα νεαρά χέλια ζουν σε γλυκό νερό, όπου θα παραμείνουν εκεί για μια περίοδο 6-12 ετών για τα αρσενικά και 9-18 ετών για τα θηλυκά. Εν γένη, τα σεξουαλικά ώριμα χέλια μεταναστεύουν στη θάλασσα, όπου κινούνται προς τις περιοχές αναπαραγωγής, στη *Θάλασσα των Σαργασσών*. Τα χέλια αναπαράγονται στα τέλη του χειμώνα προς την άνοιξη, μόλις φτάσουν στη Θάλασσα των Σαργασσών. Τα ενήλικα χέλια παραμένουν στη Θάλασσα των Σαργασσών, όμως οι απογόνους τους, οι οποίοι έχουν σχήμα φύλλου (προνύμφες) (leptocephali) μεταναστεύουν στην ηπειρωτική υφαλοκρηπίδα της Ευρώπης (Gulf Stream), ένα ταξίδι που διαρκεί 200-300 ημέρες. Πριν φτάσουν στην είσοδο των παράκτιων περιοχών και των εκβολών ποταμών οι προνύμφες μεταμορφώνονται σε διαφανή χέλια (*υαλόχελα*). Δεδομένου ότι τα χέλια αποικίζουν τις περιοχές γλυκών νερών στην Ευρώπη είναι γνωστοί ως κιτρινόχελα (χρωματισμένο χέλι). Κατά τη διάρκεια του τελευταίου καλοκαιριού της ζωής τους σε γλυκό νερό, τα χέλια ωριμάζουν σεξουαλικά και έχουν ασημί εμφάνιση (*αργυρόχελων*). Σε αυτό το στάδιο τα μάτια και τα κεφάλια τους μεγαλώνουν, και αυξάνει το περιεχόμενο σωματικό τους λίπος. Το ευρωπαϊκό χέλι βρίσκεται στα ποτάμια που καταλήγουν σε Βόρειο Ατλαντικό, τη Βαλτική και τη Μεσόγειο. (FAO)

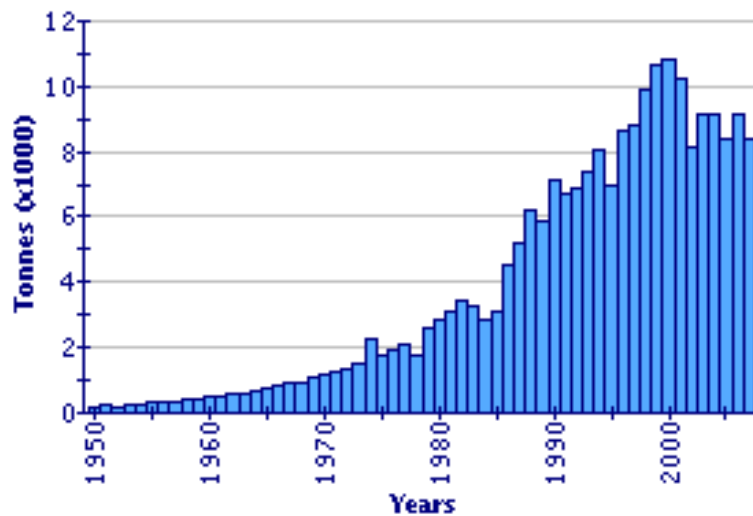


Εικόνα 3.3 Κύκλος παραγωγής γελιού *Anguilla anguilla* (FAO)

3.6 Υδατοκαλλιέργειες

Ο όρος υδατοκαλλιέργεια χρησιμοποιείται για να περιγράψει την εκτροφή υδρόβιων οργανισμών, κατά την οποία διατηρείται ο έλεγχος ολόκληρου ή μέρους του κύκλου ζωής τους. Ο έλεγχος αυτός διακρίνει τις υδατοκαλλιέργειες από τις συμβατικές μεθόδους αλιείας, στις οποίες οι οργανισμοί συλλέγονται από φυσικά αποθέματα (Martin, 1990).

Τα κυριότερα προϊόντα που μπορεί να παραχθούν με τις υδατοκαλλιέργειες είναι οι ιχθύες (ιχθυοκαλλιέργειες), τα μαλάκια, τα καρκινοειδή, οι ζωοπλακτονικοί οργανισμοί, τα μακροφύκη και οι φυτοπλακτονικοί οργανισμοί. Ωστόσο, η παραγωγή ιχθύων υπερτερεί έναντι των άλλων προϊόντων υδατοκαλλιεργειών καθώς ανταποκρίνονται πληρέστερα στις διατροφικές ανάγκες του ανθρώπου, παρουσιάζουν πολύ ικανοποιητικό ρυθμό ανάπτυξης, προσφέρονται για υπερεντατικά συστήματα παραγωγής, το κόστος της παραγωγής τους βρίσκεται μέσα στα πλαίσια της σημερινής αξίας των αγαθών και επιπλέον πολλά είδη μπορεί να θεωρηθούν – από την άποψη της γεύσης του κρέατός τους – ως “εκλεκτή τροφή” (Παπούτσογλου, 1997).



Εικόνα 3.4 Η παγκόσμια παραγωγή της υδατοκαλλιέργειας χελιού *Anguilla anguilla* (FAO Στατιστική Αλιείας 2008)

[European Aquaculture Code of Conduct (FEAP)] [Code of Conduct for Responsible Fisheries (FAO)]

3.6.1 Παραγωγικά στάδια σε μία τυπική μονάδα ιχθυοκαλλιέργειας- Χελιού

Ένας σύγχρονος ιχθυογεννητικός σταθμός αποτελείται από το τμήμα γεννητόρων, το τμήμα λαρβών, το τμήμα ζωντανής τροφής και το τμήμα πάχυνσης.



Εικόνα 3.5 Ιχθυοληπτικός σταθμός κοντά στο Ψαθοτόπι Άρτας με τιλάπια, κολιούς και χέλια. (φωτό Μενέλαος Μυρίλλας)

Το πρώτο στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας αφορά την παραγωγή γόνου, η οποία λαμβάνει χώρα στους ιχθυογεννητικούς σταθμούς.



Εικόνα 3.6 Μονάδα ιχθυοκαλλιέργειας, δεξαμενές συντήρησης

Η γενική μέθοδος παραγωγής χελιού γίνεται με τη χρήση της τεχνολογίας ανακυκλοφορίας, διατηρώντας τις δεξαμενές σε σταθερή θερμοκρασία νερού περίπου 24 ° C.

Στο τμήμα γεννητόρων κάτω από απόλυτα ελεγχόμενες συνθήκες οι ιχθύες γεννούν τα αυγά (γεννήτορες) (Εικόνα 3.7). Στη συνέχεια στο τμήμα λαρβών, οι ιχθύες εκκολάπτονται και τα ιχθύδια τρέφονται αρχικά με ζωντανή τροφή και μετά τον απογαλακτισμό τους με βιομηχανική τροφή. Στο τμήμα ζωντανής τροφής παράγεται κάτω από αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες φυτοπλαγκτόν για το πρώτο στάδιο διατροφής των λαρβών. Τέλος, στο τμήμα πάχυνσης, πραγματοποιείται η ολική προετοιμασία του γόνου μέχρι να μεταφερθεί στους ιχθυοκλωβούς για την τελική πάχυνσή του σε έτοιμο ιχθύ (Χώτος & Ρογδάκης, 1992, Wilde *et al.*, 1995).



Εικόνα 3.7 Γόνοι χελιού *Anguilla anguilla*

Στο στάδιο αυτό, τα ιχθύδια (γόνοι) μεταφέρονται από τους ιχθυογεννητικούς σταθμούς στις μονάδες πάχυνσης και τοποθετούνται σε πλωτά κλουβιά με δίχτυα ή σε δεξαμενές (εικόνα 3.8). Εκεί εκτρέφονται μέχρι να φτάσουν σε εμπορεύσιμο μέγεθος. Οι ιχθυοτροφές που χρησιμοποιούνται παρασκευάζονται από ιχθυάλευρα και έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες και βιταμίνες (Wilde *et al.*, 1995).



Εικόνα 3.8 πλωτά κλουβιά σε δεξαμενές για εκτροφή χελιού στην Άρτα

Η αλίευση πραγματοποιείται με ειδικά διαμορφωμένα πλωτά μέσα που διαθέτουν τον απαραίτητο εξοπλισμό για τη θανάτωση και συντήρηση των ιχθύων με πάγο. Οι προς αλίευση ιχθύες 'νηστεύονται' για μερικές ημέρες, ώστε το πεπτικό τους σύστημα να είναι τελείως απαλλαγμένο από υπολείμματα τροφών.

Οι ιχθύες μετά την αλίευσή τους θανατώνονται ακαριαία, με τη μεταφορά τους σε γλυκό νερό με πάγο (παγοσόκ) (εικόνα 3.9). Στη συνέχεια οι ιχθύες (εικόνα 3.11) οδηγούνται σε συσκευαστήρια για την κατάψυξη, τυποποίηση ή άμεση διάθεσή τους στην αγορά. (εικόνα 3.10)



Εικόνα 3.9 Δοχεία με πάγο ιχθύων



Εικόνα 3.10 Μεταφορά αλιευμένων



Εικόνα 3.11 Χέλια μετά την αλίευση

3.6.2 Τελικό στάδιο παραγωγής γελιού

Μετά τη συγκομιδή, τα χέλια ταξινομούνται γρήγορα σε διαφορετικά μεγέθη, με τη χρήση των συστημάτων ταξινόμησης. Στη συνέχεια διατηρούνται σε δεξαμενές συγκράτησης χωρίς τροφή για αρκετές ημέρες για να καθαριστεί το στομάχι τους από τυχόν τροφές. Αν είναι να καταναλώνονται νωπά, διατηρούνται με απλή ψύξη, συσκευάζονται σε οξυγονωμένες πλαστικές συσκευασίες με αρκετό νερό για να εξασφαλίσει ότι το δέρμα παραμένει υγρό, και έπειτα μεταφέρονται στην αγορά. Στην περίπτωση που προορίζονται για επεξεργασία μεταφέρονται στο εργοστάσιο επεξεργασίας. Επί παραδείγματι, τα περισσότερα εκτρεφόμενα χέλια της Δανίας στέλνονται για κάπνιση σε ολλανδικές μονάδες μεταποίησης, ενώ ένα μικρότερο μέρος της παραγόμενης ποσότητας πωλούνται ξεφλουδισμένα έτοιμα για τηγάνισμα.

3.7 Επεξεργασία των ιχθύων

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

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

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

3.7.1 Απολέπιση

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

3.7.2 Φιλετοποίηση

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



Εικόνα3.12: Φιλετοποίηση χελιού.

3.7.3 Απομάκρυνση δέρματος

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



Εικόνα 3.13: Αποδερμάτωση χελιού.

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

3.8 Μικροβιακή αλλοίωση ιχθύων

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

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

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

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

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

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

3.9 Τρόποι συντήρησης ιχθύων

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




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

3.9.1 Ψύξη

Η ψύξη είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέθοδος συντήρησης των αλιευμάτων. Τα αλιεύματα συντηρούνται στην ψύξη για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς να υποβαθμίζεται σημαντικά η ποιότητά τους. Τα αλιεύματα πρέπει να ψύχονται αμέσως μετά την αλίευση στους 0°C και να συντηρούνται στην ψύξη ώσπου να διατεθούν στον καταναλωτή (Γεωργάκης Σ., 2002).

Στη θερμοκρασία αυτή επιβραδύνονται οι βιοχημικές διεργασίες και η βακτηριακή δραστηριότητα με αποτέλεσμα να επιμηκύνεται ο χρόνος συντήρησής τους.

Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενες μέθοδοι είναι:

-  ψύξη με βύθιση σε υγρό χαμηλής θερμοκρασίας,
-  ψύξη με ψεκάσμο άλμης ή με θαλασσινό νερό και
-  ψύξη με πάγο.

3.9.1.1 Με εμβάπτιση σε υγρό χαμηλής θερμοκρασίας

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται υγρό χαμηλής θερμοκρασίας (άλμη ή θαλασσινό νερό), από -1°C έως -4°C , στο οποίο τα αλιεύματα εμβαπτίζονται για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα (Hansen, 1980).

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η άμεση επαφή του τροφίμου με το ψυκτικό μέσο με αποτέλεσμα την ομοιόμορφη απομάκρυνση της θερμότητας από ολόκληρη την επιφάνειά του, η ταχύτητα ψύξης και το γεγονός ότι το τρόφιμο εκτίθεται σε μια βαθιά ψύξη, σε θερμοκρασία πολύ κοντά στο σημείο πήξης του μυϊκού του οπού (-γαλακτώδες υγρό των ιστών των ιχθύων-).

Η χρησιμοποίηση θαλασσινού νερού χαμηλής θερμοκρασίας ως μέσου ψύξης των ιχθύων παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον από πλευράς υπερπόντιας αλιείας. Οι ιχθύες αμέσως μετά τη σύλληψή τους βυθίζονται σε θαλασσινό νερό θερμοκρασίας -2°C έως -4°C . Ο χρόνος ψύξης κυμαίνεται από μερικά λεπτά της ώρας έως $1\frac{1}{2}$ ώρες ή και περισσότερο, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως τη διατομή των ιχθύων, τη θερμοκρασία και την ταχύτητα κυκλοφορίας του θαλασσινού νερού. Στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται δεξαμενές που περιέχουν θαλασσινό νερό ή διάλυμα άλμης περιεκτικότητας 2% έως 4% σε αλάτι θερμοκρασίας -1°C έως -2°C .

Οι ιχθύες τοποθετούνται σε ανοξείδωτα καλάθια με τέτοιο τρόπο, ώστε όταν βυθίζονται στη δεξαμενή, κάθε ένα από αυτά να έρχεται σε άμεση επαφή με το ψυκτικό μέσο. Η πλήρωση, η μεταφορά στη δεξαμενή και η έξοδος των καλάθιων από αυτή γίνεται με συνεχές αυτοματοποιημένο σύστημα (μεταφορικές ταινίες). Οι ψυγμένοι ιχθύες, κατόπιν, τοποθετούνται σε μεταλλικά κιβώτια ή σε κιβώτια από εξηλασμένο πολυστυρένιο (-φελιζόλ-) και συντηρούνται σε ψυκτικό θάλαμο θερμοκρασίας -2°C (Connell, 1990).

3.9.1.2 Με ψεκασμό άλμης ή με θαλασσινό νερό

Οι ιχθύες αφού τοποθετηθούν σε ειδικό χώρο ψεκάζονται με τη βοήθεια ψεκαστικού κινητού μηχανήματος (Hansen, 1980). Η ψυχρή άλμη ή το θαλασσινό νερό θερμοκρασίας -1.5°C έως 0°C εκτινάσσεται από τα ακροφύσια του ψεκαστικού συστήματος, που κινείται πάνω από το χώρο όπου έχουν τοποθετηθεί οι ιχθύες σε παράλληλες γραμμές.

Θεωρητικά, ολόκληρη η επιφάνεια των ιχθύων πρέπει να έρχεται σε επαφή με το κινητό μέτωπο του ψυχρού υγρού, αλλά αυτό στην πράξη είναι δύσκολο να συμβεί. Συνήθως, η μεγαλύτερη επιφάνεια των ιχθύων διαβρέχεται από το ψυκτικό μέσο αλλά η υπόλοιπη έρχεται σε επαφή με το ψυχρό μέτωπο του αέρα που παράγει η ψυκτική μηχανή. Με τον τρόπο αυτό δεν επιτυγχάνεται ομοιόμορφη ψύξη ολόκληρης της επιφανειάς τους (Γεωργάκης Σ., 2002).

Γενικά, ιχθύες που ψύχθηκαν με τις μεθόδους που αναφέρθηκαν προηγουμένως (βύθιση σε υγρό χαμηλής θερμοκρασίας, ψεκασμός με ψυχρή άλμη ή με θαλασσινό νερό) τοποθετούνται σε κιβώτια με πάγο, όταν πρόκειται να συντηρηθούν σε ψυκτικούς θαλάμους θερμοκρασίας 0°C και χωρίς πάγο, όταν η θερμοκρασία του ψυκτικού θαλάμου είναι -1°C έως -2°C (Connell, 1990).

Η μέθοδος παρουσιάζει ορισμένα *μειονεκτήματα*, όπως τη διόγκωση του σώματος των ιχθύων στο διάστημα της παραμονής τους στο ψυκτικό υγρό και την εκχύλιση υδατοδιαλυτών πρωτεϊνών.

3.9.1.3 Με πάγο

Κατά την ψύξη με πάγο των ιχθύων, τα κομμάτια του πάγου διαμέτρου 2 – 3 cm τοποθετούνται μαζί με τους ιχθύες μέσα στα κιβώτια (τελάρα). Ο πάγος μπορεί να θρυμματιστεί ώστε η αποτελεσματικότητά του να είναι μεγαλύτερη καθώς αποφεύγεται η επαφή των ιχθύων με τον αέρα, ο οποίος τα αλλοιώνει. Όταν το βάρος των ιχθύων είναι μεγαλύτερο των 3 kg αυτά εκσπλαχνίζονται, πλένονται με θαλασσινό νερό και τοποθετούνται στα κιβώτια, σε επάλληλα στρώματα με τέτοιο τρόπο, ώστε το κατώτερο και το ανώτερο στρώμα να αποτελείται από πάγο, ενώ η κοιλιά των ιχθύων στρέφεται προς τα κάτω (άμεση επαφή με τα κομμάτια του πάγου). Ο πάγος που χρησιμοποιείται για την ψύξη μπορεί να είναι από πόσιμο ή θαλασσινό νερό.

Η θερμική μεταφορά αρχίζει με την τοποθέτηση των ιχθύων και του πάγου στα κιβώτια με αποτέλεσμα οι μεν ιχθύες να ψύχονται, ο δε πάγος να λιώνει. Το νερό που προέρχεται από την τήξη του πάγου απομακρύνεται από τα κενά των κιβωτίων.

Πρακτικά, η ποσότητα του πάγου που χρησιμοποιείται για την ψύξη των ιχθύων αποτελεί το 50% έως 10% του βάρους τους ανάλογα με την εποχή και το χρόνο συντήρησής τους. Ο πάγος που χρησιμοποιείται για την ψύξη των ιχθύων πρέπει να παράγεται με νερό που να μην περιέχει όχι μόνο παθογόνα βακτήρια ή δείκτες μόλυνσης (κολοβακτηριδιόμορφα, κολοβακτηρίδια εντέρου, στρεπτόκοκκους, κλωστηρίδια, θειοαναγωγικά, ψευδομονάδες και μεσόφιλα βακτήρια) αλλά ούτε και ψυχρόφιλα – ψυχρότροφα βακτήρια τα οποία συνεχίζουν να πολλαπλασιάζονται και να δρουν στη θερμοκρασία συντήρησης των αλιευμάτων (-1°C έως -2°C) με αποτέλεσμα την ταχεία σχετική αλλοίωση των συντηρουμένων αλιευμάτων.

Η χρήση πάγου στον οποίο έχουν προστεθεί συντηρητικά απαγορεύεται και το μόνο που επιτρέπεται είναι το υποθειώδες νάτριο και μόνο για τις γαρίδες, караβίδες και αστακούς.

3.9.1.4 Φυσικοχημικές μεταβολές και βακτηριολογικές αλλοιώσεις κατά τη διάρκεια της ψύξης

Κατά τη διάρκεια της ψύξης των ιχθύων συμβαίνουν ορισμένες αξιοσημείωτες φυσικές και χημικές μεταβολές.

Οι φυσικές μεταβολές αφορούν:

- στην αύξηση της πυκνότητας των υγρών των ιστών,
- στην αύξηση του ιζώδους του αίματος και
- στη μείωση του βάρους τους, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση υγρασίας από την επιφάνειά τους.

Ο βαθμός αφυδάτωσης της επιφάνειάς τους στη διάρκεια της ψύξης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το μέγεθος και το σχήμα του ιχθύος, ο χρόνος και η μέθοδος ψύξης. Οι σπουδαιότερες μεταθανάτιες μεταβολές που επηρεάζουν την ποιότητα της σάρκας των ιχθύων κατά τη διάρκεια της ψύξης είναι εκείνες που συμβαίνουν στις πρωτεΐνες των μυϊκών ινιδίων. Η ακτίνη και η μυοσίνη αλληλεπιδρούν για να σχηματίσουν την ακτομυοσίνη. Το σύμπλεγμα της ακτομυοσίνης έχει μεγάλη επίδραση στην υφή της σάρκας των ιχθύων και κατ' επέκταση στην ποιότητά τους. Οι μυϊκές ίνες παραμένουν ελαστικές μόνο, όταν υπάρχει αρκετή ποσότητα ATP (τριφωσφορική αδενοσίνη). Η χαμηλή αρχική θερμοκρασία των ιχθύων επιβραδύνει τη διάσπαση της ATP. Επομένως, η ταχεία ψύξη, κοντά στο σημείο ψύξης του οπού τους, καθυστερεί την εμφάνιση της νεκρικής ακαμψίας και ακόμη επιβραδύνει τον πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών. Αντίθετα, η βραδεία ψύξη επιτρέπει τη γρήγορη εξέλιξη των βιοχημικών διεργασιών και τον πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα την ποιοτική υποβάθμισή τους.

Εκτός, όμως, από τις μεταβολές που συμβαίνουν στους ιχθύες κατά τη διάρκεια της ψύξης τους, παρατηρήσεις έδειξαν ότι κατά το διάστημα της συντήρησης με ψύξη, η δράση βακτηριακών ενζύμων (ένζυμα που παράγονται κυρίως από τους *Pseudomonas sp.*) προκαλεί την παραγωγή ουσιών που επιδρούν άμεσα στην ποιότητα και στη διάρκεια συντήρησής τους (Shewan, 1977). Η αναγωγή του οξειδίου της τριμεθυλαμίνης οφείλεται στη δράση ορισμένων βακτηριακών ενζύμων, η παραγωγή αμμωνίας στη διάσπαση μη πρωτεϊνικών αζωτούχων ουσιών και η παραγωγή πτητικών λιπαρών οξέων στη διάσπαση των αμινοξέων (Shewan, 1977). Η επικρατέστερη άποψη είναι ότι η πρωτεόλυση δεν είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας στην αρχική φάση της βακτηριακής αλλοίωσης (Sorensen και Mjelde, 1992).

Συνοπτικά, οι μεταβολές που συμβαίνουν στους ιχθύες, όταν αυτοί συντηρούνται με ψύξη είναι οι εξής:

- Οι ομάδες των ψυχρότροφων βακτηρίων πολλαπλασιάζονται. Παρατηρείται αξιοσημείωτη αύξηση του βακτηριακού πληθυσμού σε θερμοκρασίες κοντά στους 0°C και προσβολή της μεθειονίνης και κυστεΐνης με ταυτόχρονη παραγωγή υδρόθειου, μεθυλοσουλφιδίου και μεθυλομερκαπτάνης, ενώ τα ψυχρότροφα βακτήρια υπερισχύουν.
- Αρχικά καταναλώνεται το γαλακτικό οξύ και η μη πρωτεϊνικές αζωτούχες ουσίες με αποτέλεσμα την παραγωγή τριμεθυλαμίνης, διμεθυλαμίνης και πτητικών λιπαρών οξέων.
- Παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης των ελεύθερων αμινοξέων, καθώς η υδρόλυση των πρωτεϊνών γίνεται εντονότερη.
- Επιταχύνεται η μετατροπή της ινοσίνης σε υποξανθίνη.

Πίνακας 3.4 Βακτήρια που προκαλούν αλλοιώσεις σε νοπούς και συσκευασμένους ιχθείς που συντηρούνται σε θερμοκρασία ψύξης (<4°C)

Συνθήκες συντήρησης	Ιχθείς από τα εύκρατων νερών		Ιχθείς τροπικών νερών	
	Θαλασσινού νερού	Γλυκού νερού	Θαλασσινού νερού	Γλυκού νερού
Αερόβια	Shewanella purefaciens	Pseudomonas spp.	Shewanella Purefaciens/ Pseudomonas spp.	Pseudomonas spp.
Αναερόβια	Shewanella purefaciens/ Photobacterium phosphoreum	Θετικά κατά Gram βακτήρια Οξυγαλακτικά βακτήρια	Οξυγαλακτικά βακτήρια και άλλα βακτήρια;	Οξυγαλακτικά Βακτήρια;
CO ₂ (20% μέχρι 70%)	Photobacterium phosphoreum	Οξυγαλακτικά βακτήρια	Οξυγαλακτικά βακτήρια/ Βακτήρια που ανάγουν το TMAO	Οξυγαλακτικά βακτήρια/ Βακτήρια που ανάγουν το TMAO

*TMAO Trimethylamine-oxide

3.9.2 Κατάψυξη

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

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

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

Η επίτευξη του σκοπού αυτού επιτυγχάνεται εφ' όσον:

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

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

3.9.2.1 Με χρήση ρεύματος ψυχρού αέρα (σήραγγες κατάψυξης)

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

Ο αέρας έχει μικρή θερμοχωρητικότητα και επιπλέον είναι κακός αγωγός της θερμότητας. Για το λόγο αυτό αρκετά μεγάλη ταχύτητα κίνησης του αέρα, συνήθως από 3 m/s έως 6 m/s είναι απαραίτητη για την ταχεία κατάψυξη των ιχθύων. Σε συστήματα συνεχούς κατάψυξης, όπου καταψύχονται τρόφιμα με μικρή διάμετρο και σε μικρό χρόνο εφαρμόζονται και μεγαλύτερες ταχύτητες αέρα από 2 m/s έως 15 m/s (Graham, 1982). Η συνηθισμένη θερμοκρασία του αέρα, που χρησιμοποιείται στην κατάψυξη των ιχθύων με τη μέθοδο αυτή, είναι -35°C .

Μειονέκτημα της μεθόδου θεωρείται ότι καταναλώνεται 15% έως 30% μεγαλύτερη ποσότητα ψύχους σε σύγκριση με εκείνη, όταν η κατάψυξη γίνεται με ψυχόμενες πλάκες. Η δημιουργία των ρευμάτων του αέρα απαιτεί περισσότερες εγκαταστάσεις και τα τρόφιμα πρέπει να συσκευαστούν υποχρεωτικά προτού καταψυχθούν για να αποφευχθεί σοβαρή επιφανειακή αφυδάτωση.



Εικόνα 3.14 Σήραγγα κατάψυξης τροφίμων

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

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



Εικόνα 3.15 Θάλαμος κατάψυξης από γαλβανισμένο και βαμμένο χάλυβα.

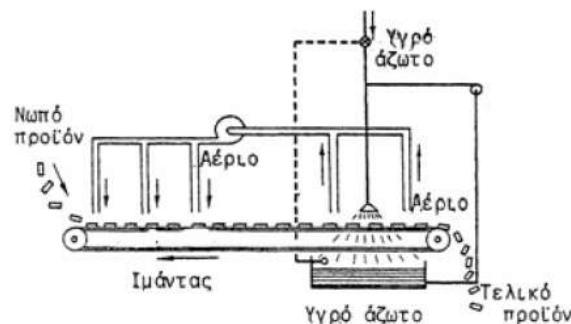
3.9.2.3 Με εμφάνιση σε ψυκτικό υγρό (N, CO₂, R₁₂)

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

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

● Υγρό άζωτο (N)

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



[Κατσανίδης Ε. Τεχνολογία Αλιευμάτων]

Εικόνα 3.16 Κατάψυξη με υγρό άζωτο

● Στερεό ή υγρό CO₂

Στην ατμοσφαιρική πίεση το CO₂ απαντά σε αέρια ή στερεά μορφή. Το στερεό CO₂ καλείται ξηρός πάγος, ο οποίος εξαερούμενος, δηλαδή μεταβαλλόμενος από στερεό σε αέριο, χωρίς τη μεσολάβηση της υγρής κατάστασης, παράγει ψύχος.

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

α) υψηλό κόστος, β) δημιουργία μιας ατμόσφαιρας απαγορευτικής για τον άνθρωπο μέσα στον καταψύκτη, γ) όταν έρχεται σε επαφή με το προϊόν αφήνει κηλίδες εγκαύματος που οφείλονται στην εξαιρετικά απότομη τοπική ψύξη του αλιεύματος.

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

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

● Διχλωροδιφθοριομεθάνιο (R₁₂)

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

Πίνακας 3.5 Μέθοδοι κατάψυξης ορισμένων αλιευμάτων

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

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

Ο χρόνος συντήρησης των κατεψυγμένων ιχθύων εξαρτάται από την ποιότητα της πρώτης ύλης (νωπότητα, μέθοδος αλιείας), από τη μέθοδο κατάψυξης που θα χρησιμοποιηθεί και από τις συνθήκες συντήρησής τους (Kreuzer, 1971; Connell, 1990).

Οι κατεψυγμένοι ιχθύες χάνουν νερό κατά τη διάρκεια της απόψυξής τους. Για τον περιορισμό της απώλειας αυτής έχουν χρησιμοποιηθεί πολυφωσφορικά άλατα (Sodium Tripolyphosphate). Οι ιχθύες βυθίζονται σε διάφορα διαλύματα πολυφωσφορικών αλάτων για λίγα λεπτά της ώρας. Έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία αυτών των ουσιών αυξάνει τη διαλυτότητα των πρωτεϊνών των μυϊκών ινιδίων με αποτέλεσμα την αύξηση της ΙΣΥ (ικανότητα συγκράτησης ύδατος) του κρέατος των ιχθύων (Lee and Toledo, 1976).

3.9.2.4 Φυσικοχημικές μεταβολές και βακτηριολογικές αλλοιώσεις κατά τη διάρκεια της κατάψυξης

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

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

Σχηματισμός των παγοκρυστάλλων

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

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

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

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

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

Όταν η ταχύτητα της κατάψυξης αυξάνει, αυξάνει και ο αριθμός των πυρήνων κρυστάλλωσης και κατά συνέπεια ο αριθμός των παγοκρυστάλλων, ενώ μειώνεται το μέγεθός τους. Τα αλιεύματα και γενικά τα τρόφιμα αποτελούν κολλοειδή συστήματα, στα οποία το νερό είναι δεσμευμένο από τα οργανικά μόρια σε ψευδοδιαλύσεις που σχηματίζουν σωματίδια ογκώδη που καλούνται μυκήλια. Μια κατάψυξη εξαιρετικά απότομη σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες που ακολουθείται από μια εξίσου ταχεία απόψυξη, είναι δυνατόν να αφήσει άθικτη την κολλοειδή κατάσταση. Σε γενικές γραμμές η κρυστάλλωση του νερού καταστρέφει την ηλεκτροστατική ισορροπία. Τα μυκήλια αφυδατώνονται περισσότερο ή λιγότερο πλήρως, ανεπανόρθωτα, χωρίς την αμφίδρομη δυνατότητα, ανάλογα με τη φύση τους, τη συγκέντρωσή τους και την ταχύτητα της κατάψυξης, με αποτέλεσμα τα κολλοειδή να μην εμφανίζουν τις ίδιες ιδιότητες μετά την απόψυξη. Η αφυδάτωση προκαλεί και μια μείωση του όγκου των μυκηλίων.

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

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

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

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

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

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

Αύξηση της συνεκτικότητας

Η συνεκτικότητα του κατεψυγμένου αλιεύματος αυξάνει σημαντικά, λόγω της κρυστάλλωσης της υγρής φάσης.

Στους -3°C υπολογίζεται ότι έχει κρυσταλλώσει το 70% περίπου της ολικής ποσότητας του νερού. Στο σημείο αυτό πάρα την κρυστάλλωση του μεγαλύτερου ποσοστού του νερού, τα αλιεύματα δεν έχουν υποστεί καμία αισθητή μεταβολή στην εμφάνιση και την κατάστασή τους. Διατηρούν ακόμη την εμφάνιση των νωπών αλιευμάτων.

Στους -5°C έχει κρυσταλλώσει το 80% περίπου του νερού και τα προϊόντα παίρνουν ήδη την μορφή των κατεψυγμένων. Γίνονται σκληρά και πετρώδη.

Στους -10°C κρυσταλλώνει το 85-90% του νερού, στους -18°C το 92% και στους -25°C το 92-95%. Η κρυστάλλωση δεν είναι ακόμα πλήρης στους -30°C .

Μέχρι τους -20°C κρυσταλλώνει μόνο το χημικά καθαρό νερό. Κάτω από τη θερμοκρασία εμφανίζεται μια ορισμένη μείωση της συμπύκνωσης της υπολειπόμενης υγρής φάσης.

Για την επίτευξη της ολικής κρυστάλλωσης του νερού των ιστών πρέπει η θερμοκρασία να κατέλθει κάτω από τους -50°C και συγκεκριμένα στους -70°C . Στο θερμομετρικό αυτό διάστημα η θερμοκρασία κατέρχεται πολύ αργά, λόγω του φαινομένου της υπέρτηξης.

Μετά από παραμονή λίγων ωρών στους -70°C είναι δυνατόν τα αλιεύματα να διατηρηθούν στους -50°C , έχοντας εξασφαλίσει ήδη την κρυστάλλωση της συνολικής ποσότητας του νερού των ιστών.

Αύξηση του όγκου

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

Αποχρωματισμός

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

Τα βράγχια παίρνουν χρώμα σκούρο κόκκινο λόγω της οξειδωσης της αιμογλοβίνης σε μετααιμογλοβίνη. Για την αποφυγή όλων αυτών απαιτείται η καλή αφαίρεση των σπλάχνων, η αφαίμαξη και το πλύσιμο των ψαριών πριν από την κατάψυξη. Το καφετί χρώμα των ιστών οφείλεται στο σχηματισμό της μεθαιμογλοβίνης που προέρχεται από την οξειδωση της μυογλοβίνης.

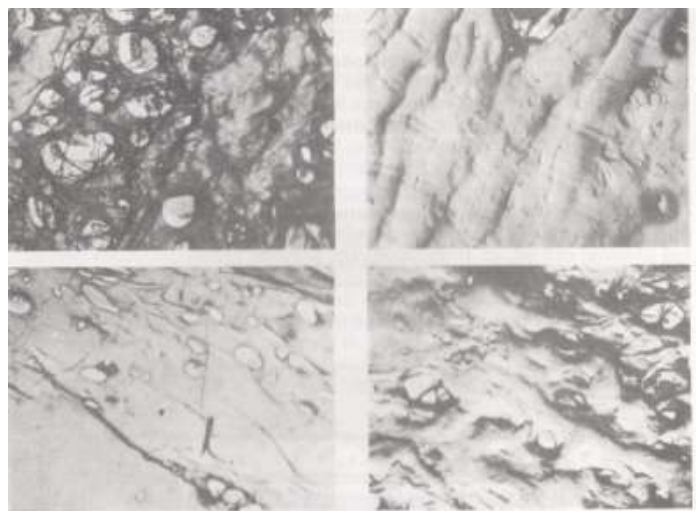
Απώλεια γευστικών και αρωματικών ουσιών

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

Σκληρότητα κατά τη μάσηση

Η σκληρότητα κατά τη μάσηση του σώματος ιχθύος είναι χαρακτηριστικό των κατεψυγμένων αλιευμάτων. Οφείλεται στη μείωση του σαρκειλήματος των μυϊκών ινών και στην αποξήρανσή τους (έξοδος του νερού των κυττάρων στα μεσοκυττάρια διαστήματα) συνέπεια της κατάψυξης. Οι μυϊκές ίνες σκληραίνουν και λεπταίνουν σημαντικά λόγω της αφυδάτωσης. Σημαντική είναι και η συμβολή της μετουσίωσης της ακτινομοσοίνης, στην αύξηση της σκληρότητας του κρέατος κατά τη μάσηση.

Στην εικόνα 3.17 δίνονται ηλεκτρομικροφωτογραφίες των επιφανειών νωπών και κατεψυγμένων μυών ψαριών, όπου διακρίνεται σαφέστατα η αλλοίωση που προκαλεί την αύξηση της σκληρότητας του κρέατος των κατεψυγμένων ψαριών κατά την μάσηση.



Πρίν από την κατάψυξη(x5000) Μετά την κατάψυξη(x5000)
(νωποί μύες) διατήρηση 2 μηνών στους -20°C

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

Μεταβολές της θερμοαγωγιμότητας και της ειδικής θερμότητας

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

Αφυδάτωση

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

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

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

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

Μετουσίωση των πρωτεϊνών στα κύτταρα

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

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την μετουσίωση των πρωτεϊνών είναι

Φρεσκότητα της πρώτης ύλης των νοπών ιχθύων

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

Ταχύτητα της κατάψυξης

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

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

Ⓢ Συνθήκες διατήρησης

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

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

Ⓢ Συνθήκες απόψυξης

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

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

■ Οξείδωση λιπαρών

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

Η **οξείδωση** των λιπαρών στα κατεψυγμένα ψάρια οφείλεται στη δράση του οξυγόνου του αέρα. Ευνοείται από καθετί που αυξάνει τον όγκο του αέρα που έρχεται σε επαφή με τα κατεψυγμένα ψάρια. Τα οξειδωμένα ψάρια έχουν άσχημη γεύση, κηλίδες έγχρωμες ή αποχρωματισμού στα χρωματιστά είδη.

Η οξειδωση αφορά τα λίπη που βρίσκονται κάτω από το δέρμα, για το λόγο ότι είναι περισσότερο εκτεθειμένα από τα αντίστοιχα λίπη των μυών. Όταν η οξειδωση είναι προχωρημένη το λίπος τείνει να διαχυθεί στην εξωτερική επιφάνεια των ιστών, σχηματίζοντας συσσωματώματα συμπαγή, τα οποία παίρνουν ένα κόκκινο-καφέ χρώμα.

Η οξειδωση είναι ταχύτερη σε είδη που περιέχουν περισσότερα ακόρεστα οξέα και ελεύθερα λιπαρά οξέα. Επίσης ενεργοποιείται από την παρουσία ορισμένων συστατικών των μυών. Σ' αυτό οφείλεται το γεγονός ότι τα φιλέτα οξειδώνονται ταχύτερα σε σύγκριση με τα ολόκληρα ψάρια, λόγω της ανάμιξης με τα κυτταρικά συστατικά που πραγματοποιείται στην επιφάνεια της τομής.

Παράγοντες που ενεργοποιούν την οξείδωση των λιπών :

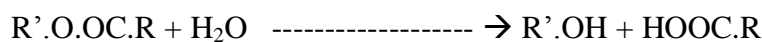
- ⊙ Ιόντα βαρέων μετάλλων (Co, Cu, Pd, Fe): δεσμεύονται στην επιφανειακή ζώνη της σάρκας και δρουν σαν καταλύτες, επιταχύνοντας την οξείδωση των λιπών.
- ⊙ Αύξηση συγκέντρωσης του άλατος: ευνοεί την θραύση της υδροπρωτεϊνικής ισορροπίας, η οποία αποδιοργανώνει τους ιστούς και τους καθιστά διαπερατούς από το οξυγόνο του αέρα.
- ⊙ Αφυδάτωση: προκαλεί την αύξηση του μεγέθους των πόρων του δέρματος, τη συστολή των επιφανειακών μυϊκών ινών και να διευκολύνει την είσοδο του αέρα και την οξείδωση.
- ⊙ Η παρουσία συστατικών αίματος: η αιμογλοβίνη και η μυογλοβίνη μετατρέπονται σε μεθαιμογλοβίνη και μεταμυογλοβίνη, που έχουν καφέ χρώμα.
- ⊙ Θερμοκρασία διατήρησης: επιβραδύνεται σημαντικά με τη μείωση της θερμοκρασίας. Γύρω από το σημείο έναρξης της κρυστάλλωσης του νερού, η συγκέντρωση των οξειδωτικών ενζύμων και των ιόντων των αλάτων (Cl) είναι υψηλή και ο όγκος της υγρής φάσης των ιστών είναι ικανός να εξασφαλίσει την κινητικότητα των ιόντων και των μορίων που αντιδρούν.



Υδρόλυση Λιπαρών

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

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



Γλυκερίδιο + νερό

αλκοόλη + οξύ

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

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

Ιστολογικές μεταβολές ή αλλοιώσεις

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Οι κύριοι παράγοντες που επιδρούν στις ιστολογικές μεταβολές των κατεψυγμένων αλιευμάτων είναι:

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

3.9.3 Κάπνιση

Ο κύριος σκοπός της κάπνισης είναι η παραγωγή προϊόντων με ευχάριστη οσμή και γεύση. Επίσης, βασικό λόγο αποτελεί ότι οι καπνιστοί ιχθύες συντηρούνται περισσότερο χρόνο από ότι τα νωπά. Αυτό οφείλεται τόσο στην επίδραση του καπνού όσο και της αλάτισης. Με την κάπνιση επιτυγχάνεται σημαντικός περιορισμός του βακτηριακού φορτίου των ιχθύων, μείωση του ποσοστού υγρασίας, μείωση της δραστηριότητας των ενζυμικών συστημάτων, των βακτηρίων και του τροφίμου και εμπλουτισμός της σάρκας τους με ουσίες που προέρχονται από τον καπνό, ορισμένες από τις οποίες έχουν βακτηριοστατική ή βακτηριοκτόνο δράση.

Οι μέθοδοι κάπνισης των ιχθύων διακρίνονται σε

- θερμή κάπνιση,
- ψυχρή κάπνιση,
- ηλεκτροστατική κάπνιση και
- αποξήρανση με υπέρυθρες ακτίνες.

Η κάπνιση των αλιευμάτων συνηθίζεται κυρίως στις βόρειες χώρες και αποτελεί μέθοδο συντήρησης κατά την οποία η σάρκα των ιχθύων διαποτίζεται με αντισηπτικές ουσίες που παράγονται κατά την καύση διάφορων ειδών ξύλων (Maga, 1988). Επειδή από κάθε είδος ξύλου παράγεται καπνός διαφορετικής χημικής σύνθεσης για το λόγο αυτό στην κάπνιση χρησιμοποιούνται συνήθως μίγματα από πολλά είδη ξύλων. Αποκλείονται, όμως, τα ρητινούχα, γιατί ορισμένα από αυτά είναι τοξικά και άλλα δίνουν στο τρόφιμο γεύση πετρελαίου. Για την κάπνιση των ιχθύων χρησιμοποιούνται τα ξύλα της οξιάς, της βελανιδιάς, της καστανιάς, της λεύκας και της σημύδας (Steinberg, 1980).

3.9.4 Αλάτιση

Κατά την αλάτιση η σάρκα των ιχθύων εμποτίζεται με αλάτι. Ως αλάτι χαρακτηρίζεται η φυσική ουσία που αποτελείται από χλωριούχο νάτριο (NaCl) και από μικρές προσμίξεις αλάτων, ασβεστίου και μαγνησίου (Μπαλατσούρας 1969). Οι προσμίξεις αυτές όταν βρίσκονται σε μορφή υδατικού διαλύματος εμποδίζουν την είσοδο του αλατιού στα μυϊκά κύτταρα της σάρκας των ιχθύων κάνοντας αδιαπέραστες τις μεμβράνες των μυϊκών ινών.

Το αλάτι, που θα χρησιμοποιηθεί για την αλάτιση, πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 97% NaCl, υγρασία μέχρι 6%, σίδηρο μέχρι 10 ppm, χαλκό όχι περισσότερο από 1 ppm και πρέπει να είναι απαλλαγμένο κατά το δυνατόν από ξένες ύλες (ακαθαρσίες) και βακτήρια (Sikorski et al, 1995). Το αλάτι όμως, ποτέ δεν είναι στείρο. Για αυτό το λόγο πριν χρησιμοποιηθεί, πρέπει να εξυγιαίνεται θερμαίνοντάς το για 25 έως 30 min στους 120 έως 130⁰C σε ξηρό κλίβανο (Γεωργάκης, 1982).

Η αλάτιση αρχίζει τη στιγμή που η επιφάνεια των ιχθύων έρχεται σε επαφή με το αλάτι. Το τέλος της αλάτισης προσδιορίζεται από την αλμυρότητα και την καλή συνεκτικότητα της σάρκας τους, καθώς και από την ευχάριστη οσμή και γεύση που αποκτούν στη διάρκεια της αλάτισης.

Βασική προϋπόθεση μιας επιτυχημένης αλάτισης είναι η άμεση επαφή ολόκληρης της επιφάνειας των ιχθύων με το αλάτι και η υψηλή συγκέντρωση της άλμης σε αλάτι κατά τη διάρκεια της αλάτισης. Ως βαθμός αλάτισης χαρακτηρίζεται η ποσότητα του αλατιού, που εισχώρησε στους ιχθύες σε μικρό χρονικό διάστημα (Voskresensky, 1965). Η τιμή αυτή εξαρτάται από τη χημική σύσταση και το μέγεθος των ιχθύων, από την ισχύ και τη θερμοκρασία της άλμης, από τη μέθοδο αλάτισης που χρησιμοποιείται και από τη χημική σύνθεση του αλατιού (Wistreich et al, 1959).

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αλάτιση των ιχθύων είναι

- η ξηρή,
- η υγρή και
- η μικτή αλάτιση.

3.9.5 Κονσερβοποίηση

Η κονσερβοποιία αποτελεί έναν από τους πλέον δυναμικότερους κλάδους παραγωγής και συντήρησης διάφορων τροφίμων. Πρακτικά στηρίζεται, στην αποστείρωση των τροφίμων που περιέχονται σε αεροστεγώς κλεισμένους περιέκτες (Goldblith et al, 1961, Stubo 1973). Με την αποστείρωση το προϊόν χωρίς να υποβαθμίζεται ποιοτικώς καθίσταται ακίνδυνο για τον καταναλωτή αφού καταστρέφονται οι εντός αυτού υπάρχοντες υπό οποιαδήποτε μορφή (βλαστικές μορφές ή σπόροι) μικροοργανισμοί. Εκτός αυτών, κατά την αποστείρωση καταστρέφονται τα διάφορα ενζυμικά συστήματα με αποτέλεσμα να παραμένει το προϊόν αναλλοίωτο επί μακρόν, ενώ το τρόφιμο γίνεται πλέον εύληπτο καθόσον βελτιώνονται οι οργανοληπτικοί του χαρακτήρες.

3.10 Συσκευασία

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

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

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

- Δεν πρέπει να περιέχουν τοξικές ουσίες, οι οποίες μπορεί να μεταναστεύσουν στο τρόφιμο.
- Να είναι χημικώς αδρανή και σταθερά.
- Να μη μεταδίδουν στο τρόφιμο δυσάρεστη οσμή και γεύση.
- Να προστατεύουν το τρόφιμο από μικροβιακές προσβολές.
- Να είναι αδιαπέραστα από τους ατμούς του νερού, το οξυγόνο και άλλες πτητικές ουσίες.
- Να χρησιμοποιούνται με ευκολία από τα αυτόματα μηχανήματα συσκευασίας.
- Να προσφέρονται σε διάφορες διαστάσεις και σχήματα.
- Να επιτρέπουν την ταχεία κατάψυξη του περιεχομένου των πακέτων.
- Να μην κολλούν πάνω στο κατεψυγμένο τρόφιμο.
- Να προσφέρουν μια ορισμένη θερμική μόνωση.
- Να είναι όσο το δυνατόν σκιερά στο φώς.

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

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

3.11 Συντήρηση αλιευμάτων σε συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας (MAP)

- Modified Atmosphere Packing -

Η συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας διατηρεί την ποιότητα των τροφίμων και επιμηκύνει τη διάρκεια συντήρησής τους καθώς επιβραδύνει το ρυθμό των χημικών και βιοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα και παράλληλα εμποδίζει ή τουλάχιστον επιβραδύνει την ανάπτυξη αλλοιογόνων μικροοργανισμών που απαντώνται σε αυτά. Ως συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας (Modified atmosphere packaging, MAP) ορίζεται η συσκευασία ευαλλοίωτων τροφίμων σε περιβάλλον στο οποίο έχει επέλθει αλλαγή σύνθεσης της ατμόσφαιρας με την απομάκρυνση του αέρα από τον περιέκτη και την αντικατάστασή του από αέριο ή μίγμα αερίων.

Η σύγχρονη απαίτηση του καταναλωτή για μη κατεψυγμένα και χωρίς συντηρητικά προϊόντα οδήγησε στην ανάπτυξη πολλών πρωτοποριακών τεχνικών επεξεργασίας και συντήρησης, στις οποίες συγκαταλέγεται η συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα. Η νέα σύνθεση της ατμόσφαιρας στο περιβάλλον του τροφίμου δεν ελέγχεται ώστε να παραμένει σταθερή, αλλά μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια συντήρησης του προϊόντος. Η μεταβολή αυτή είναι αποτέλεσμα της δραστηριότητας των μικροοργανισμών και σε ορισμένες περιπτώσεις της αναπνευστικής δραστηριότητας των προϊόντων και ενδεχόμενα της συνεχιζόμενης ανταλλαγής αερίων με το περιβάλλον λόγω της διαπερατότητας του περιέκτη σε αέρια.



Εικόνα 3.18 Συσκευασία MAP φιλέτων κρέατος

Κατά την MAP, ο αέρας απομακρύνεται από την συσκευασία και αντικαθίσταται με μίγμα αερίων, όπου η αναλογία του κάθε συστατικού καθορίζεται κατά την διοχέτευση του μίγματος στο εσωτερικό της. Κατά την αποθήκευση δεν ασκείται περαιτέρω έλεγχος και η ατμόσφαιρα τροποποιείται ως αποτέλεσμα των βιοχημικών μεταβολών και της διαπερατότητας του υλικού συσκευασίας.

Η MAP έχει εφαρμοστεί σε μεγαλύτερο βαθμό στην Ευρώπη απ' ό,τι στην Αμερική, με το Ηνωμένο Βασίλειο και την Γαλλία να κυριαρχούν στην Ευρωπαϊκή αγορά.

Ο σημαντικότερος παράγοντας ελέγχου της αναλογίας κάθε συστατικού είναι η σωστή επιλογή του υλικού συσκευασίας, η διαπερατότητα του οποίου καθορίζει τις ατμοσφαιρικές συνθήκες στη συσκευασία κατά την αποθήκευση και έμμεσα την διάρκεια ζωής του προϊόντος.

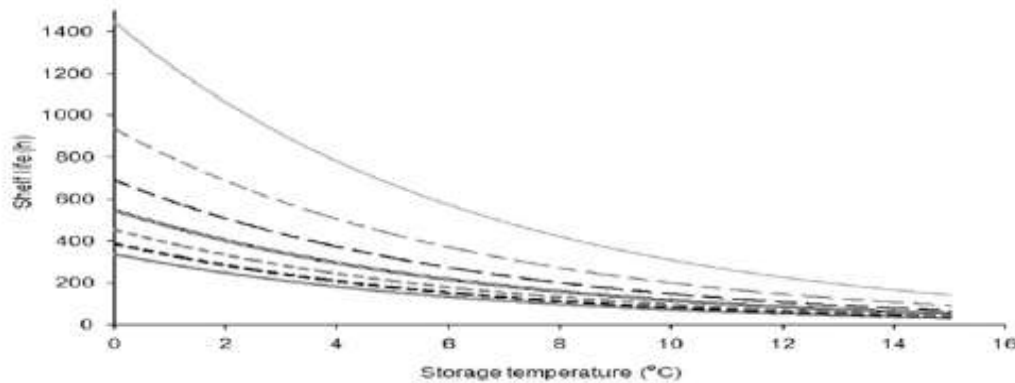
Για τη συσκευασία ιχθύων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά πλαστικές μεμβράνες, οι οποίες χαρακτηρίζονται από διαφορετικούς βαθμούς διαπερατότητας σε αέρια και υδρατμούς. Εκτός της διαπερατότητας, οι πλαστικές μεμβράνες πρέπει να παρέχουν τη δυνατότητα ερμητικού κλεισίματος της συσκευασίας, έτσι ώστε να διασφαλίζεται η συγκράτηση των αερίων στο εσωτερικό της μέχρι την τελική κατανάλωση. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων συνδυασμών αποτελούν οι συνδυασμοί πολυεστέρα και πολυαιθυλενίου, πολυαμιδίων και πολυαιθυλενίου, πολυβινυλδιενοχλωριδίου, προσανατολισμένου πολυπροπυλενίου και πολλών άλλων. Οι ημιεύκαμπτες πλαστικές συσκευασίες που κατασκευάζονται από ποικιλία πλαστικών υλικών όπως πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυστυρόλιο, πολυβινυλοχλωρίδιο κ.τ.λ. παρέχουν προστασία απέναντι στη φυσικά φθορά κατά τη μεταφορά και διάθεση των προϊόντων. Σε αντίθεση με το παραπάνω πλεονέκτημα, δεν παρουσιάζουν την ενδεδειγμένη διαπερατότητα στα αέρια.

3.11.1 Διαχρονική εξέλιξη και εφαρμογές MAP σε αλιεύματα

Οι πρώτες έρευνες με αντικείμενο την επίδραση διάφορων αερίων στη διάρκεια συντήρησης των τροφίμων έγιναν το 1930 και στη διάρκεια της ίδιας δεκαετίας πραγματοποιήθηκε η πρώτη εξαγωγή σφαγίων κρέατος από τη Ν. Ζηλανδία και την Αυστραλία σε περιβάλλον τροποποιημένης ατμόσφαιρας (Μπλούκας, 2004). Συγκεκριμένα για τους ιχθύες, περισσότεροι από 1000 τόνοι σολομού μεταφέρθηκαν από το Anchorage της Alaska στο Seattle της πολιτείας Washington των Η.Π.Α. το καλοκαίρι του 1978 με τη μέθοδο των τροποποιημένων ατμοσφαιρών. Η διάρκεια της μεταφοράς ήταν 10 ημέρες και το προϊόν ήταν πολύ καλής ποιότητας, όταν έφτασε στον προορισμό του (Veranth et al, 1979; Parry 1993).

Ο Coyne (1932) ήταν ένας από τους πρώτους ερευνητές που μελέτησε και εφάρμοσε τα συστήματα των τροποποιημένων ατμοσφαιρών στη συντήρηση των αλιευμάτων. Αρχικά εργάστηκε με στελέχη βακτηρίων, που απομόνωνε από διάφορα αλιεύματα και διαπίστωσε ότι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) επιβράδυνε την ανάπτυξη τους περισσότερο από ό,τι οι ατμόσφαιρες αέρα ή αζώτου. Επίσης, παρατήρησε ότι η αναστολή ανάπτυξης των βακτηρίων ήταν μεγαλύτερη, όταν οι καλλιέργειες μεταφέρονταν από την ατμόσφαιρα CO₂, αφού παρέμεναν σε αυτή για ένα χρονικό διάστημα, σε ατμόσφαιρα αέρα. Η παρατήρηση αυτή τον οδήγησε στη μείωση της συγκέντρωσης του CO₂ στο 25%, ποσοστό που ανέστειλε σχεδόν απόλυτα την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, γεγονός που δε συμβαίνει όταν το ποσοστό του CO₂ ήταν 100%.

Έχει διαπιστωθεί ότι νωποί ιχθύες (διάφορα είδη μπακαλιάρου, γλώσσας κ.τ.λ.), καθώς και φιλέτα ιχθύων συντηρούνται πολύ καλά, όταν η συγκέντρωση του CO₂ κυμαίνεται από 40% έως 50% στη μικροατμόσφαιρα της συσκευασίας τους (Daves, 1993). Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προκαλούν μείωση της έντασης του χρώματος της σάρκας των ιχθύων ή ανώμαλους χρωματισμούς (Wolfe, 1980).



Εικόνα 3.19 Χρόνοι ζωής (μέρες) -Shelf life- φιλέτων τσιπούρας συντηρημένων σε MAP υπολογισμένοι από το εκάστοτε κινητικό μοντέλο Arrhenius ξεκινώντας από (20% CO₂ με το μικρότερο χρόνο ζωής και αυξάνοντας την περιεκτικότητα σε CO₂ μέχρι το μέγιστο 80% CO₂ (20,30,40,50,60,70,80) , σε αντιστοιχία με τις θερμοκρασίες συντήρησης ψύξης. [Tsironi et al., 2011]

Για την αποφυγή μερικών μειονεκτημάτων της MAP επινοήθηκε το σύστημα συντήρησης με εμπλουτισμένες ατμόσφαιρες διοξειδίου του άνθρακα συνεχούς ροής (Carbon dioxide enriched controlled flow-through atmospheres). Με το σύστημα αυτό η ατμόσφαιρα των αερίων παραμένει σταθερή, η αρχική συσκευασία είναι μεγάλης χωρητικότητας, ώστε τα επιμέρους συσκευασμένα προϊόντα μπορούν να μεταφερθούν χωρίς διακοπή της μικροατμόσφαιρας της αρχικής συσκευασίας. Ακόμη οι δυσάρεστες οσμές που παράγονται στη διάρκεια της συντήρησης, απομακρύνονται με τη ροή των αερίων (Oberlender et al, 1983).

3.11.2 Κατάλληλα αέρια σε MAP συσκευασίες αλιευμάτων

Τα αέρια που χρησιμοποιούνται κατά την συσκευασία αλιευμάτων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) , το άζωτο (N) και το οξυγόνο (O₂) Επίσης έχει διερευνηθεί η δυνατότητα εφαρμογής και άλλων αερίων, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα και το διοξείδιο του θείου. Η επιλογή του αερίου εξαρτάται αποκλειστικά από τη φύση του συσκευασμένου προϊόντος. Στόχος είναι να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή επιμήκυνση του χρόνου συντήρησης του συσκευασμένου προϊόντος χωρίς τον κίνδυνο για την υγεία του καταναλωτή.

Γι' αυτό το λόγο τα αέρια που επιλέγονται είναι αδρανή, άχρωμα, άοσμα και άγευστα.

- ⊙ Το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), βασικό συστατικό του αερίου μίγματος που χρησιμοποιείται στην MAP, αναστέλλει την ανάπτυξη Gram(-), ψυχρότροφων βακτηρίων που αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο μέρος της μικροβιακής χλωρίδας των ιχθύων.

Η μεγάλη διαλυτότητα του CO₂ έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται ο όγκος στο εσωτερικό του περιέκτη, γεγονός που προκαλεί τη συρρίκνωση της συσκευασίας. Ο κίνδυνος συρρίκνωσης της συσκευασίας είναι μεγαλύτερος στα τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και λίπος, όπως τους ιχθύες, λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του CO₂. Έχει αποδειχθεί ότι το CO₂ μειώνει το ενδοκυτταρικό pH των ιστών. Πολλές μελέτες παρουσιάζουν ότι η έκθεση των ιστών στο CO₂ έχει ως αποτέλεσμα την ταχεία πτώση της τιμής του pH του ενδοκυτταρικού περιβάλλοντος, η οποία εξαρτάται από το είδος των ιστών, τη διαπερατότητα των κυτταρικών μεμβρανών, την ποσότητα του CO₂ που υπάρχει στο περιβάλλον (Turin and Warner, 1997; Parry, 1993).

Η ενδοκυτταρική μείωση του pH στις ψευδομονάδες (*Pseudomonas sp.*) επιδρά άμεσα σε ειδικές ενζυμικές δραστηριότητες του μικροβιακού κυττάρου, που έχουν άμεση σχέση με την ανάπτυξή του (Munro, 1970). Μια άλλη πιθανή δράση του CO₂ είναι ότι αυτό ρυθμίζει το μεταβολισμό στους μικροοργανισμούς. Αύξηση της ποσότητας του CO₂ προκαλεί μείωση της ισοκιτρικής αφυδρογονάσης του *Pseudomonas sp.* (King et al, 1975). Επίσης, η παρουσία του CO₂ και του HCO₃⁻ επιδρά αποφασιστικά στις ιδιότητες της κυτταρικής μεμβράνης. Τέλος, έχει αποδειχθεί ότι η παρουσία CO₂ επιταχύνει τη δράση της αδενοσινοτριφωσφατάσης (ATPase) των μιτοχονδρίων στο ήπαρ επιμυών.

- ⊙ Το άζωτο (N₂) είναι ένα αδρανές, άγευστο αέριο με χαμηλή διαλυτότητα τόσο στο νερό όσο και στο λίπος. Κατά συνέπεια, εμποδίζει τη συρρίκνωση που μπορεί να προκαλέσει στη συσκευασία η παρουσία του CO₂ (αποφυγή της κατάρρευσης της συσκευασίας), λόγω της μεγάλης διαλυτότητάς του. Έτσι, η παρουσία του αζώτου εξισορροπεί την πίεση στο εσωτερικό της συσκευασίας και αποτρέπει τη συρρίκνωση του περιέκτη διατηρώντας σταθερό τον όγκο του. Ωστόσο, ο κύριος λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται το άζωτο είναι να εκδιώξει το οξυγόνο από τον περιέκτη πριν από το ερμητικό του κλείσιμο. Έτσι, στον ερμητικά κλεισμένο περιέκτη η συγκέντρωση οξυγόνου που παραμένει στη συσκευασία είναι μικρή. Παρόλο που δεν παρεμποδίζει την ανάπτυξη των αναερόβιων βακτηρίων, χρησιμοποιείται για να αντικαταστήσει το οξυγόνο στις συσκευασίες, ούτως ώστε να καθυστερήσει την οξειδωτική τάγγιση και να αναστείλει την ανάπτυξη των αερόβιων μικροοργανισμών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να επιβραδύνεται σημαντικά η οξείδωση των διαφόρων συστατικών και να παρεμποδίζεται η ανάπτυξη των αερόβιων αλλοιογόνων μικροοργανισμών.

© Το οξυγόνο (O₂) ανάλογα με τη φύση του προϊόντος είτε αποκλείεται από τη σύνθεση των αερίων είτε περιλαμβάνεται σε αυτή σε ορισμένη συγκέντρωση, γιατί μπορεί να προκαλέσει προβλήματα οξειδωτικής τάγγισης στα λιπαρά ψάρια. Επίσης επηρεάζει την ανάπτυξη των αερόβιων μικροοργανισμών, το ρυθμό των βιοχημικών αντιδράσεων και τη δράση ορισμένων ενζύμων. Το κίνητρο χρησιμοποίησης του O₂ στα αλιεύματα είναι η ελαχιστοποίηση ανάπτυξης των αναερόβιων παθογόνων βακτηρίων όπως το τοξινογένης *Clostridium botulinum*. (Μπλούκας 2004).

Οι αναλογίες των συστατικών του αερίου μίγματος είναι οι εξής:

40 % CO₂ / 30 % N₂ / 30% O₂ για τα άπαχα ψάρια και

60 % CO₂ / 40 % N₂ για τα λιπαρά (Hall, G.M. 1977).

Όσον αφορά την αναλογία αερίου/ψαριού, για την επίτευξη μέγιστου οφέλους, η ελάχιστη απαιτούμενη αναλογία είναι 2:1

Η αύξηση της διάρκειας ζωής των MAP ιχθύων βασίζεται στην υψηλή συγκέντρωση του CO₂ και στη χαμηλή συγκέντρωση ή απουσία O₂. Για το λόγο αυτό, οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται πρέπει να αποτελούν εξαιρετικό φραγμό απέναντι στα παραπάνω αέρια, καθώς επίσης και απέναντι στους υδρατμούς, επειδή τα ψάρια χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία (66-81%). Οι παραπάνω προϋποθέσεις δεν είναι δυνατόν να εκπληρωθούν από ένα και μόνο υλικό συσκευασίας, γεγονός το οποίο καθιστά αναγκαία τη χρησιμοποίηση πολυστρωματικών συνδυασμών πλαστικών μεμβρανών.

3.11.3 Επίδραση της MAP στους μικροοργανισμούς

Στα πρωτεϊνικού περιεχομένου συντηρημένα υπό ψύξη τρόφιμα όπως ο ιχθύς παρατηρείται αναστολή των παρακάτω Gram(-) βακτηρίων: *Shewanella putrefaciens*, *Pseudomonas*, *Enterobacteriaceae* και *Acinetobacter / Moraxella*.

Ιδιαίτερα σημαντική θεωρείται η αναστολή των *Pseudomonas* και *Shewanella putrefaciens* ως των κυριότερων αλλοιογόνων μικροοργανισμών κατά την αερόβια συντήρηση των ιχθύων σε πάγο. Από την άλλη πλευρά, τα Gram(+) βακτήρια του γαλακτικού οξέος και ο μικροοργανισμός *Brochothrix thermosphacta* φαίνεται να αποτελούν την κυρίαρχη μικροβιακή χλωρίδα.

Το Gram(-) αρνητικό βακτήριο *Photobacterium phosphoreum*, το οποίο θεωρείται τυπικό της χλωρίδας των θαλασσιών ιχθύων, παρουσιάζει μεγάλη ανθεκτικότητα έναντι του CO₂ και η ανάπτυξή του ευνοείται σε αναερόβιες συνθήκες. Για το λόγο αυτό θεωρείται υπεύθυνο για την αλλοίωση του συσκευασμένου υπό κενό και σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα μπακαλιάρου και αποτελεί τον ειδικό αλλοιογόνο μικροοργανισμό στις συνθήκες αυτές. Κατά αυτόν τον τρόπο εξηγείται η μειωμένη αύξηση της διάρκειας ζωής του συσκευασμένου σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα μπακαλιάρου σε σχέση με αυτή που επιτυγχάνεται σε άλλα προϊόντα (Hall, 1979).

Κατά την συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα η κυρίαρχη μικροβιακή χλωρίδα αποτελείται από μικροοργανισμούς των οποίων η ανάπτυξη ευνοείται από τις συνθήκες που επικρατούν. Παραδείγματα τέτοιων μικροοργανισμών αποτελεί ο *Brochothrix thermosphacta* και τα Gram(+) βακτήρια του γαλακτικού οξέος.

Οι παραπάνω μικροοργανισμοί προτιμούνται ως κυρίαρχη μικροβιακή χλωρίδα, διότι επιφέρουν λιγότερο δραματικές επιπτώσεις στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των ιχθύων. Επιπλέον, τα βακτήρια του γαλακτικού οξέος δρουν ανταγωνιστικά έναντι των παθογόνων μικροοργανισμών με την απελευθέρωση αντιμικροβιακών προϊόντων (Charman and Hall, 1993; 1998). Η ανάπτυξη των παθογόνων μικροοργανισμών στους συσκευασμένους με MAP ιχθύες είναι σημαντικά μικρότερη και σε καμία περίπτωση μεγαλύτερη από αυτήν που παρατηρείται κατά την συντήρηση σε αερόβιες συνθήκες (Hall, 1979). Η παραπάνω μείωση της ανάπτυξης είναι μεγαλύτερη σε υψηλότερες συγκεντρώσεις CO₂ και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αναμφισβήτητα, η σημαντικότερη ανησυχία όσον αφορά την συσκευασία ιχθύων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα είναι η ικανότητα ανάπτυξης και παραγωγής τοξίνης από τα αναερόβια μη πρωτεολυτικά στελέχη του *Clostridium botulinum*. Τα παραπάνω στελέχη μπορούν να αναπτυχθούν και να παράγουν τοξίνη χωρίς εμφανή σημάδια αλλοίωσης (Ward et al, 1991). Κατά συνέπεια, υπάρχει κίνδυνος να καταστεί το προϊόν τοξικό πριν τα σημάδια της αποσύνθεσης αποτρέψουν την κατανάλωσή του. (Charman and Hall, 1993; 1998; Hall, 1979).

Στην πράξη όμως, διαπιστώνεται συχνά σπάσιμο της ψυχρής αλυσίδας και ανεπαρκή ψύξη που εμφανίζεται κατά τη διανομή, πώληση και μεταχείριση του προϊόντος από τον καταναλωτή. Επειδή τα MAP προϊόντα ιχθύων δεν περιέχουν παράγοντες που επιδρούν κατά της τοξινογένεσης, ο μοναδικός φραγμός για την παραγωγή τοξίνης από τα τύπου E και B στελέχη του *Cl. botulinum* είναι η διατήρηση χαμηλής θερμοκρασίας. Δεδομένου ότι η ελάχιστη θερμοκρασία ανάπτυξης του στελέχους τύπου E είναι 3.3°C, η ψύξη σε θερμοκρασίες 4 – 7°C δεν αναστέλλει την παραγωγή τοξίνης.

Ο ρόλος του οξυγόνου στην παραγωγή τοξίνης από το *Cl. botulinum* δεν έχει πλήρως διαλευκανθεί και απαιτείται περισσότερη έρευνα προκειμένου να εξακριβωθεί κατά πόσο η αυξημένη συγκέντρωση O₂ στα αέρια μίγματα των MAP ιχθύων παρέχει στην πραγματικότητα προστασία από τον κίνδυνο της τοξινογένεσης. Συχνά αγνοείται το γεγονός ότι η αφαίρεση του O₂ από την συσκευασία δεν αποτελεί το μοναδικό παράγοντα τοξινογένεσης. Τα κλωστηρίδια είναι λιγότερο ευαίσθητα στο O₂ από άλλα υποχρεωτικά αναερόβια βακτήρια. (Jones, 1989). Το *Cl. botulinum* δύναται να αναπτυχθεί μόλις μερικά χιλιοστά κάτω από την επιφάνεια της σάρκας του ψαριού, όπου μεταφέρονται οι σπόροι του κατά τον τεμαχισμό του ψαριού.

Αξιοσημείωτο είναι το ερώτημα κατά πόσο οι συσκευασμένοι σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα ιχθύες που η θερμοκρασία τους έχει ξεπεράσει τα επιτρεπτά όρια, καθίστανται τοξικά πριν την απόρριψή τους με βάση τα οργανοληπτικά κριτήρια. Το παραπάνω ερώτημα είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην περίπτωση καπνιστών προϊόντων τα οποία δεν μαγειρεύονται κανονικά πριν την κατανάλωση.

Ο Eklund (1982) διαπίστωσε ότι η οργανοληπτική απόρριψη του MAP σολομού πραγματοποιήθηκε πριν την τοξινογένεση με την προϋπόθεση ότι ο ιχθύς είχε διατηρηθεί σε πάγο για αρκετές ημέρες πριν την συσκευασία. Στην περίπτωση που ο σολομός είχε συσκευαστεί μέσα σε 18 ώρες από την αλίευση, η αναστολή των αλλοιογόνων μικροοργανισμών ξεκίνησε πριν ο πληθυσμός τους ανέλθει σημαντικά. Συνεπώς, στα δείγματα των οποίων η θερμοκρασία ανήλθε πέρα από τα επιτρεπτά όρια, τα χαρακτηριστικά αλλοίωσης εκδηλώθηκαν πολύ μετά την παραγωγή τοξίνης (Eklund, 1982; Chapman and Hall, 1993; 1998).

Στον πίνακα 3.5 φαίνεται η αύξηση της διάρκειας ζωής που επιτυγχάνεται κατά τη συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα νωπών αλιευμάτων και προϊόντων κρέατος σε σύγκριση με άλλες μεθόδους συντήρησης. Σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα, παρατηρείται σημαντικά μικρότερη αύξηση της διάρκειας ζωής των MAP ιχθύων σε σύγκριση με το συσκευασμένο υπό τις ίδιες συνθήκες κρέας, γεγονός που αποδίδεται κατά κύριο λόγο σε διαφορές της μικροχλωρίδας και του pH.

Πίνακας 3.6 Επίδραση της συσκευασίας στη διάρκεια ζωής νωπών αλιευμάτων και προϊόντων κρέατος

Τύπος προϊόντος	Θερμοκρασία συντήρησης (°C)	Διάρκεια συντήρησης (εβδομάδες)		
		Αέρας	VP*	MAP**
Κρέας Βοδινό, χοιρινά, πουλερικά	1 – 4,4°C	1-3	1-12	3-21
Άπαχοι ιχθύες Μπακαλιάρος, κοκκινόψαρο	0 - 4°C	1-2	1-2	1-3
Λιπαροί ιχθύες Ρέγγα, σολομός, πέστροφα, χέλι	0- 4°C	1-2	1-2	1-3
Οστρακόδερμα Καβούρια, караβίδες, χτένια	0- 4°C	1/2 - 2	-	1/2- 3
Ιχθύες θερμών θαλασσών Ξιφίας, τιλάπια	2– 4°C	1/2 -2	-	2-4

* : υπό κενό

** : MAP : Συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (25-100% CO₂)

3.11.4 Οργανοληπτικά χαρακτηριστικά ενός MAP προϊόντος

Η αποδοχή του προϊόντος από τους καταναλωτές προϋποθέτει η εμφάνισή του να είναι ελκυστική και να μην αποτρέπει τον καταναλωτή από την αγορά του. Για το λόγο αυτό, ιδιαίτερο βάρος πρέπει να δοθεί στο να αποφευχθούν φαινόμενα όπως η κατάρρευση της συσκευασίας, ο αποχρωματισμός και η αποβολή οσμού. Επίσης, σημαντικό ρόλο στην αποδοχή του συσκευασμένου σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα προϊόντος παίζουν οι οργανοληπτικές ιδιότητες, όπως οσμή, γεύση και υφή.

➤ Κατάρρευση συσκευασίας

Το CO₂ διαπερνά το υλικό συσκευασίας 30 φορές γρηγορότερα από το N₂, είναι περισσότερο λιποδιαλυτό και υδατοδιαλυτό και η διαλυτότητά του αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας. Οι παραπάνω ιδιότητες έχουν ως συνέπεια την ελάττωση της πίεσης στο εσωτερικό της συσκευασίας με αποτέλεσμα η συσκευασία να εμφανίζει τάση κατάρρευσης. Η μεμβράνη που χρησιμοποιείται για το κλείσιμο της συσκευασίας σχηματίζει κοίλη επιφάνεια, η οποία αν έρθει σε επαφή με το προϊόν θεωρείται επιζήμια για τη γενική του εμφάνιση. Γι' αυτό το λόγο ορισμένοι παραγωγοί προσθέτουν μικρή περίσσεια αερίου (Chapman and Hall, 1993; 1998; Hall, 1979).

➤ Αποβολή οπού

Μια ακόμη συνέπεια από τη χρησιμοποίηση του CO₂ κύριου συστατικού του αερίου μίγματος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συντήρησης, είναι η αυξημένη αποβολή οπού, γεγονός που οφείλεται στην αύξηση της διαλυτότητας του CO₂. Το παραπάνω γεγονός οφείλεται στην διάλυση του CO₂ στους ιστούς του ιχθύος, η οποία οδηγεί σε μείωση του pH με αποτέλεσμα την ελάττωση της ικανότητας συγκράτησης νερού των πρωτεϊνών. Η αποβολή οπού μπορεί να περιοριστεί με τη μείωση του ποσοστού του CO₂ και την τοποθέτηση του ιχθύος πάνω σ' ένα απορροφητικό υλικό από κυτταρίνη (Hall, 1979). Η χαμηλότερη περιεκτικότητα νερού των καπνιστών προϊόντων και των λιπαρών ιχθύων καθιστά αυτά λιγότερο ευαίσθητα στην αποβολή οπού κατά την αποθήκευσή τους σε 60% CO₂, σε σύγκριση με τους νωπούς άπαχους ιχθύες για τους οποίους οι Tiffney and Mills (1982) αναγκάστηκαν να μειώσουν το αρχικό επίπεδο CO₂ σε 40%. (Chapman and Hall, 1993; 1998; Tiffney, 1982).

➤ Αποχρωματισμός

Επειδή στους άπαχους ιχθύες οι χρωστικές μυός και αίματος απαντώνται σε μικρότερο ποσοστό από ότι στο κρέας, ο αποχρωματισμός τους δεν αποτελεί πρόβλημα. Δεδομένου ότι κατά την συσκευασία των λιπαρών ιχθύων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα αποκλείεται το O₂ από το μίγμα των αερίων, παρατηρείται ελαχιστοποίηση της οξειδωσης των λιπαρών υλών και κατά συνέπεια μειώνεται η πιθανότητα μεταχρωματισμού του φιλέτου. Κατά το συνδυασμό της κάπνισης με την συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα είναι πιθανόν να ανακύψουν προβλήματα. (Λουγκοβόης, 1997).

➤ Οργανοληπτικές μεταβολές

Οι οργανοληπτικές μεταβολές που παρατηρούνται στους ιχθύες που έχουν συσκευαστεί σε υψηλές συγκεντρώσεις CO₂ δεν είναι όλες επιθυμητές. Ναι μεν, από μικροβιακής πλευράς αυξάνεται η διάρκεια ζωής των προϊόντων, ταυτόχρονα όμως πραγματοποιούνται άλλες δυσμενείς μεταβολές. (Tiffney, 1982).

Κατά το άνοιγμα των συσκευασιών, οσμές οι οποίες διαφορετικά θα είχαν με αργό ρυθμό διαχυθεί, απελευθερώνονται ξαφνικά. Σε γενικές γραμμές, οι οσμές αυτές δεν είναι δυσάρεστες στις αισθήσεις, εφ' όσον το προϊόν έχει συντηρηθεί κατάλληλα, γεγονός το οποίο αναιρείται σε ένα βαθμό στην περίπτωση που η θερμοκρασία έχει ξεπεράσει τα επιτρεπτά όρια.

Έχει πραγματοποιηθεί μεγάλος αριθμός πειραμάτων με σκοπό τον έλεγχο της διάρκειας ζωής των συσκευασμένων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα ιχθύων και οστρακοειδών με βάση τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζουν συχνά διαφοροποιήσεις, οι οποίες οφείλονται στις πολλές υπάρχουσες μεταβλητές (είδος, παρτίδα, πειραματική μέθοδος, εξεταζόμενες ιδιότητες και κυρίως οριακή τιμή αποδοχής (Charman and Hall, 1993; 1998).

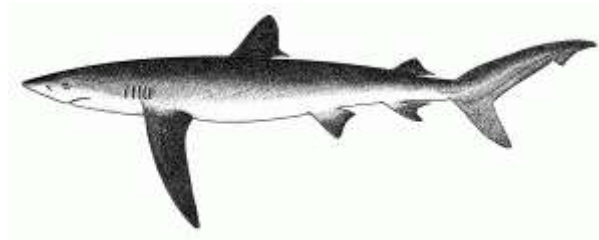
Στον Πίνακα 1 συνοψίζονται τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της συσκευασίας αλιευμάτων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα.

Πίνακας 3.7 Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα της Συσκευασίας αλιευμάτων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (Farber, 1991 - Parry, 1993).

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
● Εύκολος διαχωρισμός τεμαχισμένων προϊόντων	● Υψηλό κόστος μηχανολογικού εξοπλισμού
● Βελτιωμένη παρουσία του προϊόντος και δυνατότητα οπτικής αξιολόγησης	● Κόστος επιπρόσθετων αερίων και υλικών συσκευασίας
● Δυνατότητα παροχής σφραγισμένων, εύκολα στοιβαγμένων συσκευασιών	● Κόστος αναλυτικού εξοπλισμού για τη διασφάλιση της σωστής αναλογίας των αερίων μιγμάτων
● Αύξηση της διάρκειας ζωής που επιτρέπει λιγότερο συχνό ανεφοδιασμό των καταστημάτων λιανικής πώλησης	● Κόστος συστημάτων διασφάλισης ποιότητας για το συνεχή έλεγχο της θερμοκρασίας, την αποφυγή διαρροών
● Προαιρετική προσθήκη χημικών συντηρητικών	● Αυξημένος όγκος συσκευασίας που επηρεάζει το κόστος μεταφοράς
● Διεύρυνση του πεδίου διανομής και μειωμένα έξοδα μεταφοράς λόγω των λιγότερο συχνών παραδόσεων	● Πιθανή ανάπτυξη παθογόνων μικροοργανισμών, εξαιτίας της ενδεχόμενης αύξησης της θερμοκρασίας κατά τη διανομή του προϊόντος
● Δυνατότητα ελέγχου της ποιότητας του προϊόντος	● Αλλαγή της ατμόσφαιρας, όταν η συσκευασία ανοιχθεί
● Μείωση του κόστους παραγωγής και αποθήκευσης λόγω της καλύτερης αξιοποίησης του χώρου και του εργατικού δυναμικού	● Μετά από μακρά συντήρηση παράγονται δυσάρεστες οσμές, που γίνονται αμέσως αντιληπτές με το άνοιγμα της συσκευασίας.
● Μείωση των απωλειών κατά την λιανική πώληση	● Αλλαγή στη σύνθεση των αερίων που οφείλεται στη δραστηριότητα των ενζύμων της σάρκας του ιχθύος.

3.12 Γλαυκοκαρχαρίας (blue shark)

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



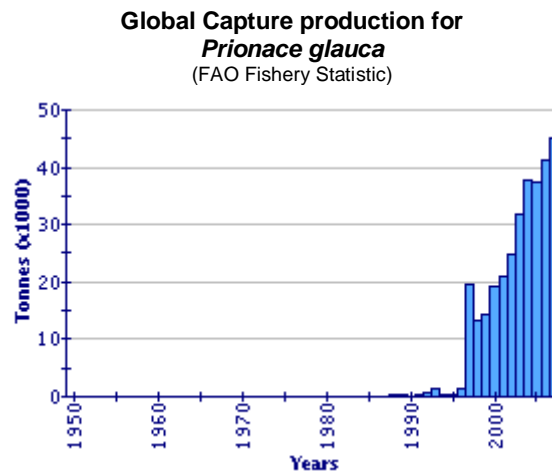
Prionace glauca
 (Πηγή: FAO Food and Agriculture Organization of the United Nations,
 Fisheries and Aquaculture Department)

Εικόνα 3.20 Blue shark-γλαυκοκαρχαρίας

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

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

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



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

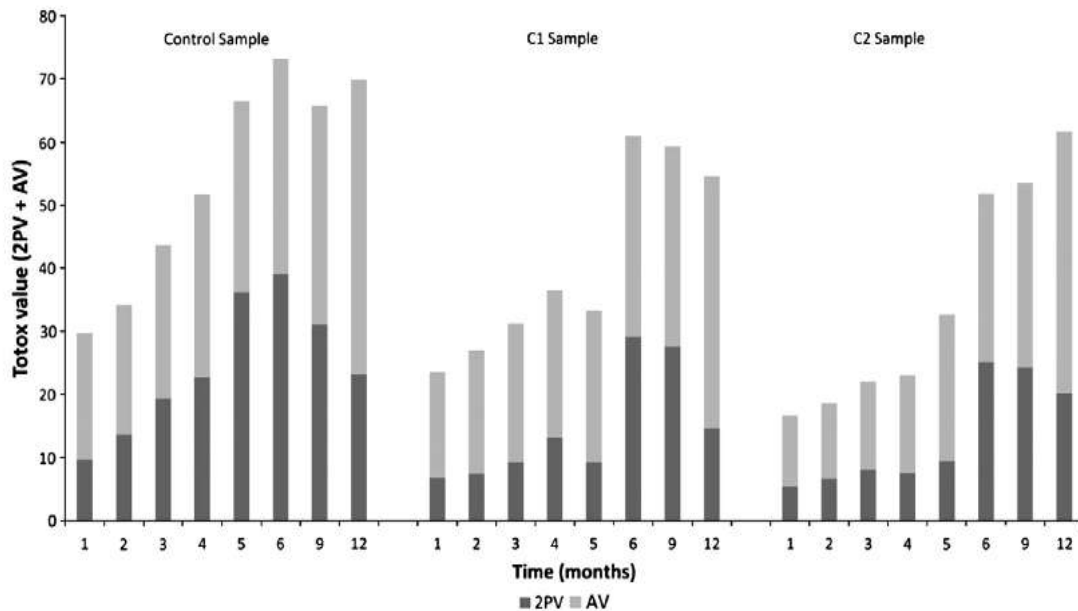
Με βάση το ιστορικό της αλιείας, μελέτες έχουν δείξει ότι οι καρχαρίες παντός είδους είναι εγγενώς ευαίσθητοι σε διαρκή αλιευτική εκμετάλλευση. Σε πολλές χώρες, το κρέας από γλαυκοκαρχαρία (blue shark) καταναλώνεται φρέσκο, καπνιστό, αλατισμένο ή αποξηραμένο. Το δέρμα και τα πτερύγια διατίθενται στο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

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

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

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

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



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

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

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

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

3.13 Διατήρηση

Τα κατεψυγμένα αλιεύματα διατηρούνται σε θερμοκρασίες μεταξύ -18°C και -32°C . Οι σημερινές τάσεις της τεχνολογίας τροφίμων προσανατολίζονται σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες θερμοκρασίες διατήρησης, οι οποίες εξασφαλίζουν την ποιότητα των προϊόντων (-30°C).

Υπάρχει μια θεμελιώδης σχέση ανάμεσα στη θερμοκρασία και στη διάρκεια διατήρησης των κατεψυγμένων τροφίμων. Οι χαμηλές θερμοκρασίες επιβραδύνουν τις διάφορες χημικές αντιδράσεις, οι οποίες επιδρούν δυσμενώς στην ποιότητα των προϊόντων.

Η πτώση της θερμοκρασίας κάτω από το σημείο κρυστάλλωσης των υγρών και ο σχηματισμός παγοκρυστάλλων, έχουν σαν συνέπεια την αύξηση της πυκνότητας της υπολειπόμενης φάσης και των κολλοειδών ενώσεων.

Για όλα τα κατεψυγμένα τρόφιμα αυξάνεται η διάρκεια διατήρησης όταν μειώνεται η θερμοκρασία μεταξύ -25°C και -40°C . Η σχέση διάρκειας διατήρησης με την θερμοκρασία δίνεται από μια καμπύλη η οποία καλείται TTT (time –temperature-tolerance).

3.14 Εκτίμηση της ποιότητας των ιχθύων – Οργανοληπτικός έλεγχος

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

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

Για την ποιοτική αξιολόγηση των ιχθύων πραγματοποιείται έλεγχος με τις αισθήσεις:

3.14.1 Αξιολόγηση εμφάνισης

Η εμφάνιση, η οσμή, η γεύση και η σύσταση επηρεάζουν την αποδοχή ενός τροφίμου στον καταναλωτή πολύ περισσότερο απ' ό τι η σύνθεση και η θρεπτική του αξία. Η εκτίμηση της νωπότητας των ιχθύων επιτυγχάνεται με μεθόδους περιγραφής ορισμένων μακροσκοπικών χαρακτηριστικών. Είναι όμως πολύ δύσκολο αν όχι ακατόρθωτο να δημιουργηθεί κάποιο συγκεκριμένο πρότυπο που είναι δυνατόν να εφαρμοστεί για όλα τα είδη των ιχθύων. Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει προτείνει ένα τέτοιο πρότυπο που αναφέρεται σε ορισμένα είδη (διάφορα είδη μπακαλιάρου, κοκκινόψαρου κ.α.) το οποίο στηρίζεται σε ένα σύνολο χαρακτηριστικών που αφορούν στην εμφάνιση και στην οσμή ιχθύων που συντηρούνται με ψύξη. Τα κριτήρια που λαμβάνονται υπόψη στην εμφάνιση του δέρματος της βλέννας που βρίσκεται στην επιφάνεια των ιχθύων, των οφθαλμών, των βραγχίων, του περιτοναίου και της οσμής των βραγχίων αλλά και των εσωτερικών κοιλιοτήτων των ιχθύων, όταν αυτοί έχουν εκσπλαχνιστεί.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάλυση και η εφαρμογή των μεθόδων αυτών γίνεται από εξειδικευμένο επιστημονικό προσωπικό και από ομάδα δοκιμαστών που έχουν πείρα στην ποιοτική αξιολόγηση των αλιευμάτων, με σκοπό την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων εκτίμησης που μπορεί να συμβούν κατά την εξέταση του προϊόντος.

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

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

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

3.14.2 Αξιολόγηση της οσμής και της γεύσης

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

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

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

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

Το σύστημα MOS μπορεί να χρησιμοποιηθεί σχεδόν σε όλα τα είδη τροφίμων. Οι πτητικές ουσίες ή διάφοροι συνδυασμοί τους που μπορεί να προσδιοριστούν με το σύστημα MOS είναι : CO, H₂S, NO, SO₂ και NH₃ . Η ανταπόκριση είναι αρκετά υψηλή σε διάφορες πρότυπες ουσίες, όπως είναι το διμεθυλοσουλφίδιο (DMDS), η τριμεθυλαμίνη (TMA) και η αιθανόλη που αντιπροσωπεύουν θειούχες ενώσεις, αμίνες και αλκοόλες που εμπλέκονται στην προοδευτική μείωση της νωπότητας των ιχθύων.

3.15 Εφαρμογή του HACCP στα αλιεύματα

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

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

- Ⓢ Με ήπια επεξεργασία. Στα προϊόντα αυτά η συγκέντρωση του χλωριούχου νατρίου στην υδάτινη φάση είναι μικρότερη του 6% και τιμή του pH της σάρκα τους μεγαλύτερη από 5,0. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει αλατισμένους, μαριναρισμένους και καπνιστούς με ψυχρή κάπνιση ιχθύες.
- Ⓢ Με ήπια θερμική επεξεργασία. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει παστεριωμένα, βρασμένα και προϊόντα που έχουν υποστεί θερμή κάπνιση. Επίσης στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται προμαγειρευμένα ιχθυοκευάσματα καθώς και "παναρισμένα" φιλέτα ιχθύων
- Ⓢ Με έντονη θερμική επεξεργασία. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει αποστειρωμένα προϊόντα που καταναλώνονται συνήθως χωρίς πρόσθετη θέρμανση.
- Ⓢ Με προσθήκη ορισμένων συντηρητικών, όπως σορβικά και βενζοϊκά άλατα ή νιτρώδες νάτριο. Στα αλατισμένα και μαριναρισμένα η συγκέντρωση του χλωριούχου νατρίου στην υδάτινη φάση είναι μεγαλύτερη του 6% και η τιμή του pH της σάρκας τους είναι μικρότερη του 5,0. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνεται και το χαβιάρι. Τα προϊόντα αυτά καταναλώνονται χωρίς θέρμανση.
- Ⓢ Αποξηραμένοι, αλατισμένοι και καπνιστοί νωποί και καταψυγμένοι ιχθύες (Βαρελτζής, 1999)

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

Το διάγραμμα πρέπει να είναι απλό.



Εικόνα 3.23 Διάγραμμα ροής (Χατζόπουλος, 1999)

3.16 Προσδιορισμός των CCPs

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

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

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

Στον πίνακα 3.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάπτυξης του σχεδίου HACCP για ιχθείς και τα θαλασσινά.

Πίνακας 3.9 Αποτελέσματα ανάπτυξης σχεδίου HACCP για αλιεύματα

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

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

3.17 Σκοπός εργασίας

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

Κατά συνέπεια, όπως αναλύθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, τα τρόφιμα υψηλής θρεπτικής αξίας όπως οι ιχθύες, είτε ψυγμένοι είτε καταψυγμένοι, μπορεί να υπόκεινται σε ποιοτική αλλοίωση και μερικές φορές η διάρκεια ζωής τους να διαφέρει από την ημερομηνία λήξης τους.

Το γεγονός αυτό καθιστά αναγκαία την εντατική παρακολούθηση και καταγραφή της αλυσίδας σε όλα τα στάδια. Σε αυτό το σημείο κρίνεται απαραίτητη η χρήση χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών (TTI) ώστε να διαπιστωθεί η ασφάλεια και η ποιότητα των τροφίμων.

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πειραματική Διαδικασία – Υλικά και Μέθοδοι

4.1 Εισαγωγή

Αρκετές μελέτες σε ποικίλα τρόφιμα έχουν δημοσιευτεί τα τελευταία χρόνια και αφορούν την μελέτη της διατηρησιμότητάς τους, σε συνδυασμό με την εφαρμογή TTI.

Συγκεκριμένα, μερικές από αυτές της μελέτες αναφέρονται παρακάτω:

«Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the chill chain», July 2005, M.C. Giannakourou, K. Koutsoumanis, G.J.E. Nychas, P.S. Taoukis

«Application and validation of the TTI based chill chain management system SMAS (Safety Monitoring and Assurance System) on shelf life optimization of vacuum packed chilled tuna» May 2008, T. Tsironi, E. Gogou, E.Velliou, P. S. Taoukis

«Shelf life modelling of frozen shrimp at variable temperature conditions », March 2009, T. Tsironi, E. Dermesonlouoglou, M. Giannakourou, P. S. Taoukis.

«Predictive modelling and selection of Time Temperature Integrators for monitoring the shelf life of modified atmosphere packed gilthead seabream fillets» January 2011, T. Tsironi, A. Stamatiou, M. Giannoglou, E. Velliou, P. S. Taoukis

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η κινητική μελέτη της απόκρισης νέων **φωτοχημικών και ενζυμικών τύπων TTI** για τον έλεγχο της **ψυκτικής αλυσίδας** συσκευασμένων τροφίμων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP) και της **αλυσίδας κατεψυγμένων τροφίμων** σε αερόβιες συνθήκες.

Αναλυτικότερα, πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη των παραγόντων αλλοίωσης σε **νωπό απεντερωμένο χέλι** (*eel Anguilla-Anguilla*) συσκευασμένο σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP) με αρχική σύσταση αερίων 1% O₂ / 43% CO₂ / 56% N₂ και η συσχέτιση της απόκρισης των TTI με την ποιοτική αλλοίωσή τους, έχοντας ως στόχο την εύρεση του κατάλληλου δείκτη για την παρακολούθηση της ψυκτικής αλυσίδας του συγκεκριμένου τροφίμου.

Έπειτα, πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη των παραγόντων αλλοίωσης για **κατεψυγμένο γλαυκοκαρχαρία-blue shark** (*Prionace glauca*) με στόχο τη συσχέτισή του με τη συνάρτηση απόκρισης των φωτοχημικών και ενζυμικών TTI.

Πιο συγκεκριμένα, ο σκοπός της εργασίας συνοψίζεται στα ακόλουθα βήματα:

- ⊕ Μελέτη της κινητικής απόκρισης δύο νέων φωτοχημικών TTI σε θερμοκρασίες ψύξης και κατάψυξης με απώτερο σκοπό την εφαρμογή τους στη διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας καθώς και της αλυσίδας κατάψυξης αντίστοιχα.
- ⊕ Μελέτη της κινητικής απόκρισης ενζυμικών TTI σε θερμοκρασίες ψύξης και κατάψυξης με απώτερο σκοπό την εφαρμογή τους στη διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας καθώς και της αλυσίδας κατάψυξης αντίστοιχα.
- ⊕ Κινητική μελέτη των παραγόντων αλλοίωσης σε *νωπό χέλι* συσκευασμένο σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα και οργανοληπτικός του έλεγχος.
- ⊕ Κινητική μελέτη των παραγόντων αλλοίωσης σε *κατεψυγμένο γλαυκοκαρχαρία – blue shark* και οργανοληπτικός του έλεγχος.
- ⊕ Εύρεση του κατάλληλου TTI στη διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας συσκευασμένου χελιού σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα.
- ⊕ Εύρεση του κατάλληλου TTI στη διαχείριση αλυσίδας σε *κατεψυγμένο γλαυκοκαρχαρία – blue shark*.

4.2 Μελέτη ενζυμικών και φωτοχημικών χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών

- Ⓢ Πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη των φωτοχημικών TTI τύπου On-Vu B1 της εταιρείας Freshpoint για χρόνους έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία 1, 2, 3, 4 και 6 s καθώς και του φωτοχημικού δείκτη τύπου F4 για χρόνους έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία 3, 5, 8, 10 και 15 s.

Σε κάθε δείκτη διαφορετικού χρόνου έκθεσης (charging time) εφαρμόστηκαν 4 επαναλήψεις.

- Ⓢ Πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη ενζυμικών χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών της εταιρείας Vitsab, τύπου M με διαφορετική συγκέντρωση ενζύμου το καθένα, οι οποίοι, όπως έχει ήδη αναφερθεί, περιέχουν ως ένζυμο την παγκρεατική λιπάση. Οι δείκτες αυτοί ήταν οι ακόλουθοι: M-1U, M-2U, M-4U, M-6U, M-10U

Σε κάθε δείκτη διαφορετικής περιεκτικότητας ενζύμου (Units) εφαρμόστηκαν 5 επαναλήψεις.

4.2.1 Πειραματική διαδικασία

- ▣ Κατά το πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε ενεργοποίηση των παραπάνω ενζυμικών και φωτοχημικών χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών.
- ▣ Στη συνέχεια εκτελέστηκαν πειράματα τόσο σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Συγκεκριμένα, ένας ορισμένος αριθμός δειγμάτων από κάθε τύπο TTI τοποθετήθηκε σε θαλάμους σταθερής θερμοκρασίας. Στον πίνακα 4.1 φαίνονται οι θερμοκρασίες μελέτης για κάθε τύπο TTI
- ▣ Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, σε κάθε θερμοκρασία και για κάθε τύπο TTI γινόταν μέτρηση της μεταβολής του χρώματος με τη χρήση χρωματόμετρου (X-rite, Michigan, USA). Ύστερα από επεξεργασία των παραμέτρων του χρώματος εξήχθησαν οι συναρτήσεις απόκρισης των TTI.



Εικόνα 4.1 Εργαστηριακή χρωματική κλίμακα ενζυμικών TTI

Πίνακας 4.1 Θερμοκρασίες μελέτης για κάθε τύπο TTI

<u>Τύπος Ενζυμικού TTI</u>	<u>Θερμοκρασίες (°C)</u>	<u>Τύπος Φωτοχημικού TTI</u>	
M-1U	0, 2.5, 5, 10, 15 -5, -9, -12, -15	OnVu B1 (1 sec UV) Lo=51	F4 (3 sec UV) Lo=35
M-2U	0, 2.5, 5, 10, 15 -5, -9, -12, -15	OnVu B1 (2 sec UV) Lo=45	F4 (5 sec UV) Lo=33
M-4U	0, 2.5, 5, 10, 15 -5, -9, -12, -15	OnVu B1 (3 sec UV) Lo=41	F4 (8 sec UV) Lo=32
M-6U	0, 2.5, 5, 10, 15 -5, -9, -12, -15	OnVu B1 (4 sec UV) Lo=39	F4 (10 sec UV) Lo=31
M-10U	0, 2.5, 5, 10, 15 -5, -9, -12, -15	OnVu B1 (6 sec UV) Lo=36	F4 (15 sec UV) 10

4.3 Συσσκευές πειραματικής διαδικασίας

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω συσκευές:

- Bizerba Desktop charger–GLP80 για την ενεργοποίηση των φωτοχημικών TTI On-Vu B1 και την εναπόθεση κατάλληλου προστατευτικού φίλτρου.
- On-Vu handcharger για την ενεργοποίηση των φωτοχημικών TTI F4.
- Θάλαμοι αποθήκευσης των TTI (Μοντέλο : Sanyo MIR 253 , καταψύκτες Whirlpool)
- Χρωματόμετρο X-rite Eye1pro Colorimeter Illumination D50 για τη μέτρηση του χρώματος των TTI.

4.3.1 Bizerba Desktop charger– GLP80 και On-Vu handcharger

Οι φωτοχημικοί δείκτες OnVu B1 ενεργοποιήθηκαν με τη βοήθεια του Desktop charger της εταιρείας Bizerba και οι φωτοχημικοί δείκτες F4 ενεργοποιήθηκαν με τον On-Vu handcharger (Εικόνα 4.2 και 4.3) , σε διάφορους χρόνους έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα TTI που ενεργοποιούνται με τη χρήση του Desktop charger συνοδεύονται και από προστατευτικό φιλμ. Στα φωτοχημικά TTI F4 το φίλτρο τοποθετήθηκε κατόπιν της ενεργοποίησης «με το χέρι». Η χρήση αυτού του φιλμ έχει σαν στόχο την προστασία των φωτοχημικών TTI από την υπεριώδη ακτινοβολία του φωτός του περιβάλλοντος αποθήκευσης.



Εικόνα 4.2 Bizerba Desktop charge –GLP80,



Εικόνα 4.3 On-Vu handcharger

4.3.2 Θάλαμοι αποθήκευσης των ΤΤΙ

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

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

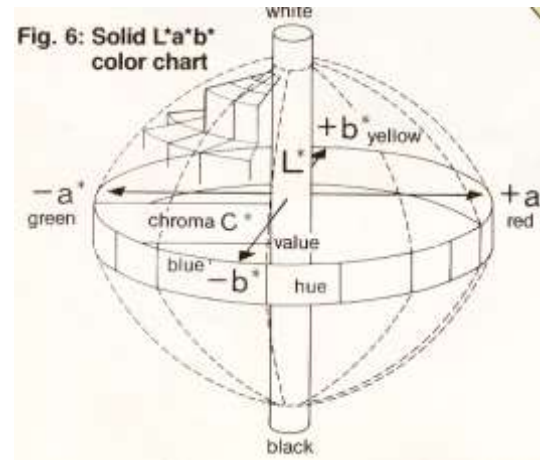
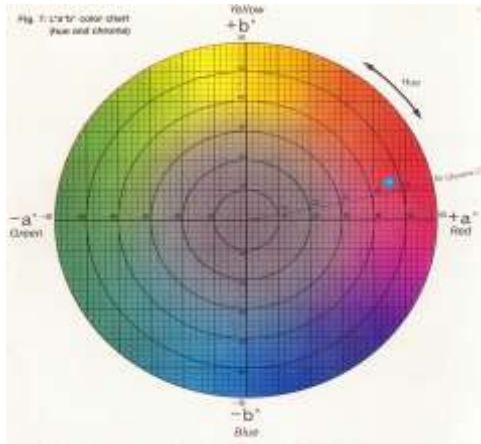
4.3.3 Συσκευή μέτρησης χρώματος

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



Εικόνα 4.4 Χρωματόμετρο X-rite Eye1pro

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



Εικόνα 4.5 Το χρωματικό διάγραμμα a , b . **Εικόνα 4.6** Απεικόνιση στο χώρο των L , a και b .

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

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

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

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

4.4 Μελέτη των παραγόντων αλλοίωσης νοπού απεντερωμένου χελιού συσκευασμένο σε MAP και κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία-blue shark

Ένα μέρος της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η μελέτη μικροβιακής αλλοίωσης νοπού χελιού (eel *Anguilla-Anguilla*) που προμηθεύτηκε το εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων από ιχθυοτροφείο της Βορείου Ελλάδος. Παράλληλα πραγματοποιήθηκε η κινητική μελέτη αλλοίωσης και κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία – blue shark (*Prionace glauca*).



Εικόνα 4.7 Συσκευασία Χελιού



Εικόνα 4.8 Συσκευασία φιλέτου γλαυκοκαρχαρία – blue shark

4.4.1 Πειραματική διαδικασία

Μετά την παραλαβή, τα δείγματα – συσκευασίες αποθηκεύτηκαν σε θαλάμους σταθερής **θερμοκρασίας ψύξης 0, 5, και 10°C** (10 συσκευασίες χελιού σε κάθε θερμοκρασία) και **θερμοκρασίες κατάψυξης -5, -8, -12 και -15°C** (10 συσκευασίες γλαυκοκαρχαρία σε κάθε θερμοκρασία)

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

- Μέτρηση σύστασης αερίου για τα δείγματα συσκευασμένα σε MAP.
- Μέτρηση μικροβιακού φορτίου
- Μέτρηση pH.
- Μέτρηση οξείδωσης λιπαρών με τη μέθοδο TBA
- Προσδιορισμός Πτητικών Αζωτούχων Ενώσεων (TVB-N)
- Οργανοληπτικός έλεγχος των δειγμάτων μετά από την έψησή τους

4.4.1.1 Μέτρηση αερίων

Πριν από κάθε δειγματοληψία πραγματοποιούταν μέτρηση των αερίων που περιέχονταν στη συσκευασία των δειγμάτων χελιού. Ο αναλυτής αερίων που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο CheckMate 9900 O₂ / CO₂, PBI Dansensor, ο οποίος φαίνεται στην επόμενη εικόνα.



Εικόνα 4.9 Αναλυτής αερίων CheckMate 9900 O₂/ CO₂, PBI Dansensor

4.4.1.2 Μέτρηση μικροβιακού φορτίου

Για τον υπολογισμό του μικροβιακού φορτίου στα δείγματα εφαρμόστηκε η μέθοδος της επιφανειακής ανάπτυξης σε τρυβλία. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται στο ότι από ένα μικροβιακό κύτταρο αναπτύσσεται μία και μόνο αποικία. Με αυτόν τον τρόπο, η μέτρηση αποικιών δίνει τον αριθμό των μικροοργανισμών από όπου προήλθαν.

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, 10 g ψαριού φέρονται σε αποστειρωμένη σακούλα και προστίθενται σε αυτό 90 g αποστειρωμένου όρου Ringer. Το μίγμα ομογενοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με τη χρήση Stomacher (Bagmixer interscience, France). Σε αποστειρωμένους δοκιμαστικούς σωλήνες των 10 mL φέρονται 9 mL ορού Ringer. Από το ομογενοποιημένο δείγμα λαμβάνεται 1 mL που τοποθετείται σε ένα σωλήνα και το μίγμα αναδεύεται. Από αυτόν λαμβάνεται 1 mL και φέρεται στον επόμενο σωλήνα. Κάθε αραιώση είναι υποδεκαπλάσια της προηγούμενης. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου επιτευχθούν οι επιθυμητές αραιώσεις. Σημειώνεται ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των μικροοργανισμών στο δείγμα, τόσο περισσότερες αραιώσεις απαιτούνται.

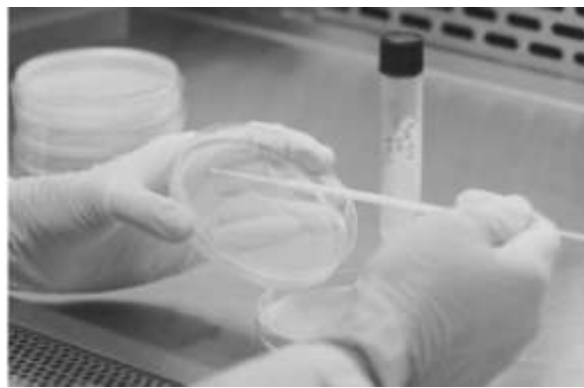


Εικόνα 4.10 Φιαλίδια με αραιώσεις

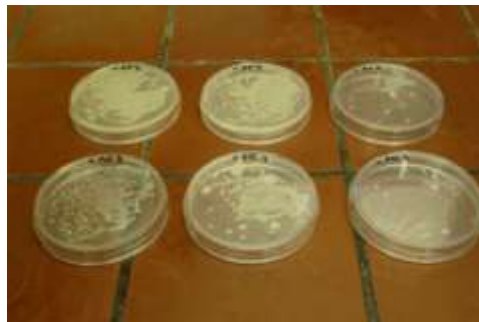
Οι μικροοργανισμοί που μετρήθηκαν ήταν η **ολική μικροβιακή χλωρίδα**, οι **ψευδομονάδες** (*Pseudomonas* spp.) και τα **γαλακτικά βακτήρια** (*Lactobacilli*) για τα ψυγμένα δείγματα χελιού και η **ολική μικροβιακή χλωρίδα** για τα κατεψυγμένα δείγματα γλαυκοκαρχαρία.

- ☉ Για τη μέτρηση της **ολικής μικροβιακής χλωρίδας**, χρησιμοποιήθηκε το μη επιλεκτικό υπόστρωμα **Plate Count Agar (PCA)** της Merck. Το θρεπτικό υλικό διανέμεται σε αποστειρωμένα τρυβλία Petri και αφήνεται να στερεοποιηθεί. Αρκετή θεωρείται η ποσότητα που αρκεί για να καλύψει τον πυθμένα του κάθε τρυβλίου. Λαμβάνεται 0.1 mL δείγματος και φέρεται στην επιφάνεια του υποστρώματος και ακολουθεί επάλειψη με τη βοήθεια ενός στυλεού(εικόνα 4.11)

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για όλες τις αραιώσεις και πραγματοποιούνται τριπλά δείγματα για κάθε αραιώση. Τα τρυβλία αφήνονται να επώασουν για 2 ημέρες στους 30°C.



Εικόνα 4.11 Επάλειψη μικροποσότητας δείγματος σε υπόστρωμα PCA



Εικόνα 4.12 Μέτρηση αποικιών ολικής μικροβιακής χλωρίδας μετά από επώαση

- ☉ Για τη μέτρηση των **ψευδομονάδων (*Pseudomonas sp.*)** χρησιμοποιήθηκε το επιλεκτικό υπόστρωμα **Cetrimide Agar (CFC)** της Merck. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι αντίστοιχη με αυτή που αφορά τον υπολογισμό της ολικής μικροβιακής χλωρίδας. Στην περίπτωση αυτή, η επώαση απαιτεί 3 ημέρες στους 30°C.

© Τέλος, για τη μέτρηση των **γαλακτικών βακτηρίων** χρησιμοποιήθηκε το επιλεκτικό υπόστρωμα **de Mann Rogosa and Sharpe's (MRS)** της Merck. Τα γαλακτικά βακτήρια είναι προαιρετικά αναερόβιοι μικροοργανισμοί. Από το κάθε δείγμα λαμβάνεται 1 mL και τοποθετείται σε άδειο αποστειρωμένο τρυβλίο Petri. Για το κάθε δείγμα πραγματοποιούνται τριπλά τρυβλία.

Το υπόστρωμα διανέμεται στα τρυβλία ώσπου να καλυφθεί η επιφάνεια του τρυβλίου, αλλά η στρώση θα πρέπει να είναι λεπτή. Τα δείγματα ανακινούνται προσεκτικά και το υπόστρωμα αφήνεται να στερεοποιηθεί. Ακολουθεί μια δεύτερη στρώση υποστρώματος τόσης ποσότητας, ώστε να καλύψει την επιφάνεια και παράλληλα η στρώση να είναι λεπτή. Η διαδικασία της δεύτερης επίστρωσης εξασφαλίζει αναερόβιες συνθήκες. Η επώαση απαιτεί 5 ημέρες στους 30°C.

Μετά την επώαση των τρυβλίων, καταμετρούνται οι αναπτυσσόμενες αποικίες. Η μέτρηση των αποικιών πραγματοποιείται σε μια αραιώση, τέτοια ώστε να υπάρχουν 50 – 200 αποικίες ανά τρυβλίο.

Λαμβάνοντας υπόψη την αραιώση του δείγματος, υπολογίζεται ο αριθμός των μικροοργανισμών που περιλαμβάνει 1 g δείγματος, πολλαπλασιάζοντας τον αριθμό των αποικιών με το αντίστροφο της αραιώσης (Koutsoumanis *et al.*, 2002)

4.4.1.3 Μέτρηση pH

Για τη μέτρηση του pH χρησιμοποιήθηκε η συσκευή pHmeter WTW . Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο αναμεμειγμένο με ορό Ringer δείγμα, μετά την ομογενοποίηση.

Στην εικόνα 4.13 απεικονίζεται η συγκεκριμένη συσκευή μέτρησης του pH.



Εικόνα 4.13 Πεχάμετρο WTW

4.4.1.4 Χημικές μέθοδοι προσδιορισμού της αλλοίωσης

α) Προσδιορισμός Ολικών Πτητικών Αζωτούχων Ενώσεων (TVB-N)

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

Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, λαμβάνονται 15 g τεμαχισμένου δείγματος τα οποία ομογενοποιούνται με 30 mL TCA 6% μέχρι να γίνει πάστα.

Το κάθε δείγμα μοιράζεται σε δυο φιαλίδια τα οποία υπόκεινται σε φυγοκέντρωση (4000 στροφές για 20 min).

Το υπερκείμενο υγρό φιλτράρεται και ακολούθως σημειώνεται ο ακριβής όγκος του διηθήματος ($V_{\text{extraction}}$). Το διήθημα εδώ χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του TVBN (V_{TVBN}).

Σε φιάλη Kjeldahl (Εικόνα 4.14) φέρονται η αντίστοιχη ποσότητα διηθήματος (V_{TVBN}), γυάλινα σφαιρίδια βρασμού και 10 mL υδατικού διαλύματος NaOH 10%. Επίσης σε μια κωνική φιάλη, όπου θα συλλεχθεί το άζωτο, φέρονται 50 mL υδατικού διαλύματος βορικού οξέος 2% και δείκτης methyl red.

Ακολουθεί τιτλοδότηση με υδατικό διάλυμα H_2SO_4 0,1 N και εφαρμόζεται η

σχέση:
$$TVBN_{(mgN / 100g \text{ αρχικού προϊόντος})} = \frac{1.4 \cdot (V_{H_2SO_4, \text{ δείγματος}} - V_{H_2SO_4, \text{ τυφλο}}) \cdot 100 \cdot V_{\text{Extraction}}}{30 \cdot V_{\text{TVBN}}}$$



Εικόνα 4.14 Συσκευή Kjeldahl

β) Προσδιορισμός οξείδωσης των λιπών (TBA)

Αρχικά, παρασκευάζεται το διάλυμα TBA: Διαλύονται 15 g TCA, 0.375 g TBA και 1.76 mL HCl 12 N (1 mL και 760 μ L) σε 82.9 mL H₂O. Παραλαμβάνονται 10 g δείγματος ομογενοποιούνται με 50 mL απιονισμένο νερό (λόγω της αυξημένης ποσότητας λιπαρών στο χέλι), λαμβάνεται 1 mL ομογενοποιημένου δείγματος και φέρεται σε δοκιμαστικό σωλήνα. Στη συνέχεια, προστίθενται 2 mL διαλύματος TBA και ακολουθεί ανάδευση. Ο σωλήνας τοποθετείται σε λουτρό νερού 100°C για 15 min και στη συνέχεια ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με νερό βρύσης. Ακολουθεί φυγοκέντρηση στις 2000 στροφές για 15 min και μετράται η απορρόφηση στα 532 nm (Pivarnik *et al.*, 2001).

4.4.1.5 Οργανοληπτικός έλεγχος

Η μελέτη της ποιοτικής αλλοίωσης των δύο ιχθύων συμπληρώθηκε με την εξαγωγή οργανοληπτικού ελέγχου για τον προσδιορισμό της αλλοίωσης και τη βαθμολόγηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων και τον καθορισμό της αποδοχής αυτών.

Τα δείγματα, τυλίγονταν σε αλουμινόχαρτο, ώστε να εμποδιστεί η διαφυγή των πτητικών συστατικών του τροφίμου, και υπόκεινται σε θερμική κατεργασία για 20 min στους 180°C σε φούρνο του εργαστηρίου (εικόνα 4.15).

Μία ομάδα εκπαιδευμένων δοκιμαστών (4 άτομα) εξέτασε τα δείγματα και τα βαθμολόγησε ως προς την εμφάνιση, τη γεύση, το άρωμα, την υφή και τη συνολική εντύπωση. Για τη βαθμολόγηση χρησιμοποιήθηκε κλίμακα από το 1 έως το 9. (9: φρέσκο, 1: εμφανείς αλλοιώσεις). Ως όριο αποδοχής ορίστηκε ο βαθμός 5. Το έντυπο που συμπληρώνονταν βρίσκεται στο παράρτημα I.



Εικόνα 4.15 Φούρνος Delonghi εργαστηρίου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Μελέτη απόκρισης των ΤΤΙ

5.1 Επεξεργασία της απόκρισης των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών

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

5.1.1 Συνάρτηση απόκρισης $F(X_c)$ ενζυμικών ΤΤΙ

Στα ενζυμικά ΤΤΙ, η αλλαγή χρώματος εκφράζεται ως:

$$X = \text{norm}(a + b) = \frac{(a + b) - (a + b)_{\min}}{(a + b)_{\max} - (a + b)_{\min}} \quad (5.1)$$

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

Η εξίσωση (5.1) δείχνει την απόκριση του δείκτη, X , η οποία όταν σχεδιαστεί σαν συνάρτηση του χρόνου έχει σιγμοειδή μορφή. Το κινητικό αυτό μοντέλο είναι δύο παραμέτρων και αποδείχτηκε ότι περιγράφει καλύτερα την κινητική των ενζυμικών ΤΤΙ. Στην περίπτωση αυτή η συνάρτηση απόκρισης είναι:

$$X = F(X_c) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_1 - t}{k_2}\right)} \quad (5.2)$$

Όπου k_1 και k_2 είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας.

5.1.2 Συνάρτηση απόκρισης φωτοχημικών ΤΤΙ

Στα φωτοχημικά ΤΤΙ, η αλλαγή χρώματος εκφράζεται ως :

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_{\max})^2 + (a - a_{\min})^2 + (b - b_{\max})^2} \quad (5.3)$$

όπου L_{\max} , a_{\min} και b_{\max} είναι οι τιμές των παραμέτρων του χρώματος για το μη-ενεργοποιημένο ΤΤΙ.

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

$$\Delta E = \Delta E_o \cdot \exp^{-k \cdot t} \quad (5.4)$$

όπου

ΔE_o είναι το αρχικό χρώμα των φωτοχημικών ΤΤΙ.

5.2.3 Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών k_A και E_A των ΤΤΙ

Ⓢ Κινητικά χαρακτηριστικά των ενζυμικών ΤΤΙ

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

Με εφαρμογή Arrhenius η εξίσωση 5.5 γίνεται της μορφής:

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

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

Ⓢ Κινητικά χαρακτηριστικά των φωτοχημικών ΤΤΙ

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

5.2 Κινητική Μελέτη απόκρισης των ενζυμικών ΤΤΙ

Οι ενζυμικοί χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες που μελετήθηκαν είναι:

- ⊙ M-1U
- ⊙ M-2U
- ⊙ M-4U
- ⊙ M-6U
- ⊙ M-10U

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

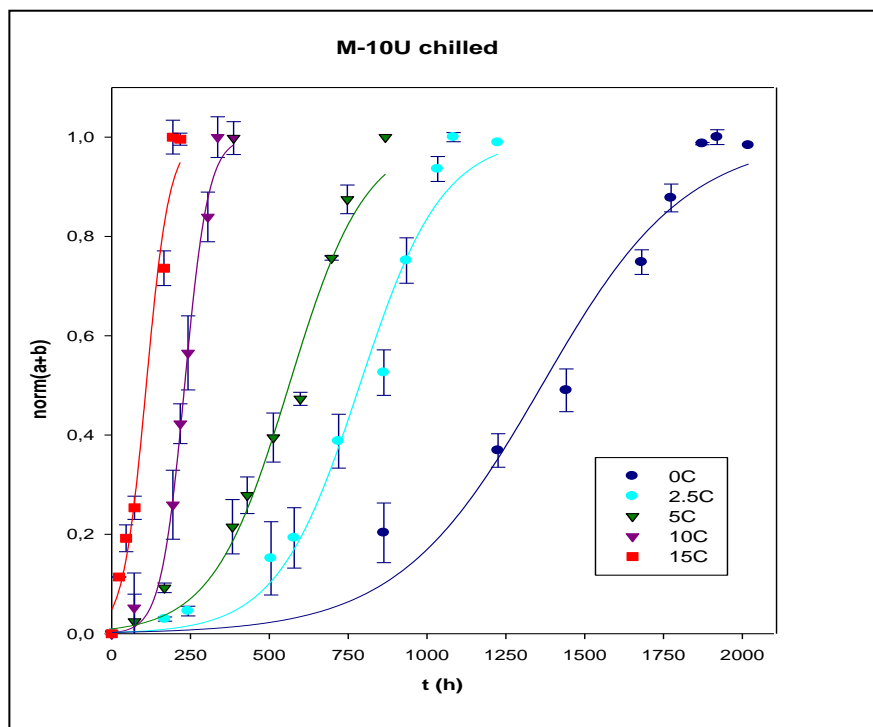
Ακολούθως, έγινε ο προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών E_a , $k_{1\text{ref}}$, $k_{2\text{ref}}$ των ΤΤΙ τόσο στις θερμοκρασίες ψύξης ($T_{\text{ref}} = 4^\circ\text{C}$), όσο και στις θερμοκρασίες κατάψυξης ($T_{\text{ref}} = -10^\circ\text{C}$).

Επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων.

5.2.1 Κινητική μελέτη των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου M-10U

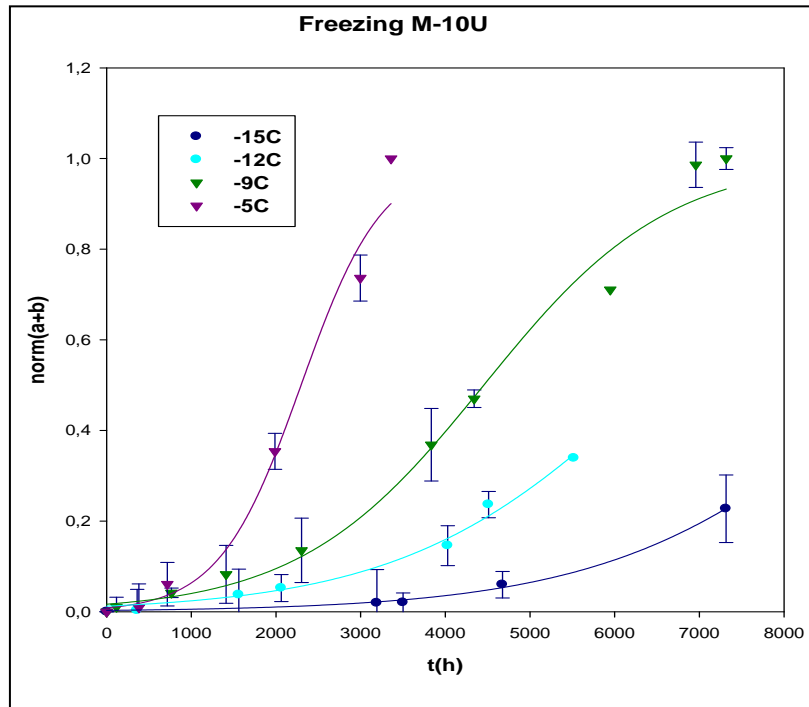
Παρακάτω παρουσιάζονται τα συνολικά διαγράμματα της μεταβολής της απόκρισης X_c συναρτήσει του χρόνου, τόσο για θερμοκρασίες ψύξης όσο και για τις συνθήκες κατάψυξης.

Για την ψύξη



Σχήμα 5.1 Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_c με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-10U και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10 και 15°C.

Για την κατάψυξη



Σχήμα 5.2 Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_C με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-10U και για θερμοκρασίες -5, -9, -12 και -15°C.

Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη M-10U

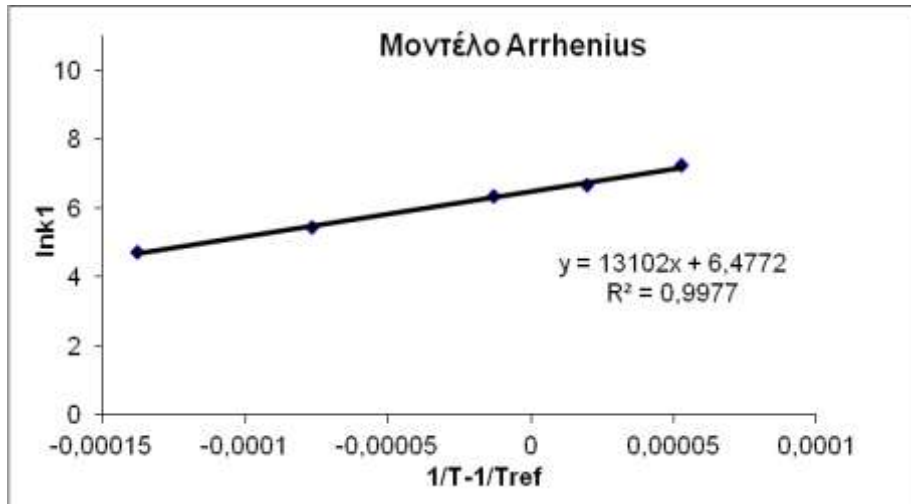
Με τη χρήση του προγράμματος Sigmaplot υπολογίσθηκαν οι σταθερές των ρυθμών απόκρισης k_1 και k_2 καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι τιμές αυτές.

Πίνακας 5.1 Σταθερές των ρυθμών απόκρισης k_1 , k_2 της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ του ενζυμικού δείκτη M-10U.

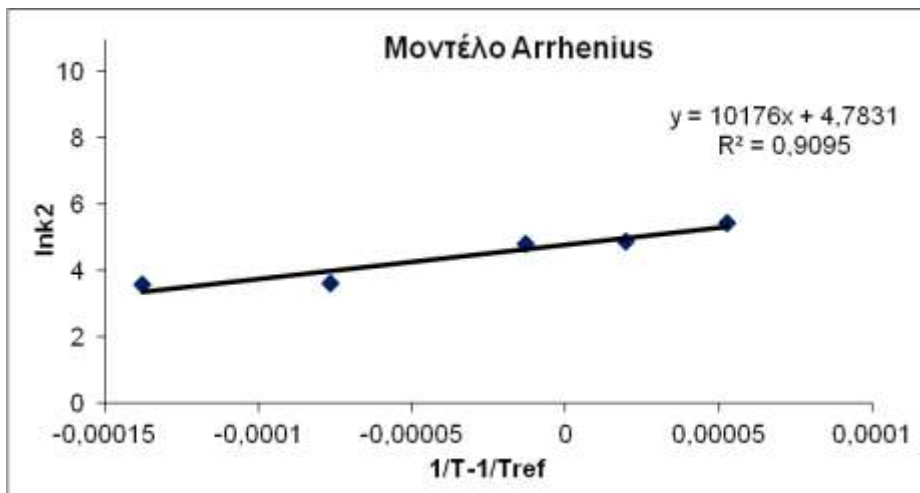
T (°C)	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)	R^2
0	1364.19	229.20	0.967
2.5	786.40	131.15	0.981
5	562.51	121.27	0.980
10	231.38	37.54	0.994
15	109.62	36.86	0.979
-5	2296.19	482.00	0.982
-9	4454.51	1090.04	0.986
-12	6450.34	1473.65	0.987
-15	9260.78	1593.69	0.998

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k_1$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ και των $\ln k_2$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-10U για την ψύξη και για την κατάψυξη.

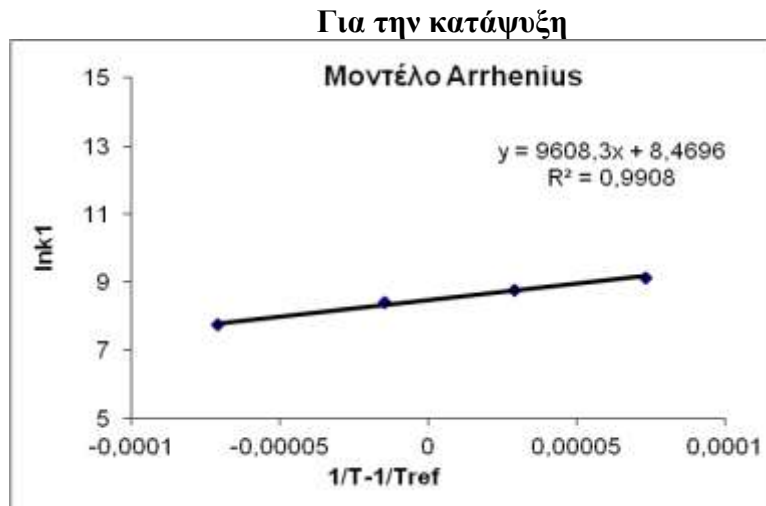
Για την ψύξη



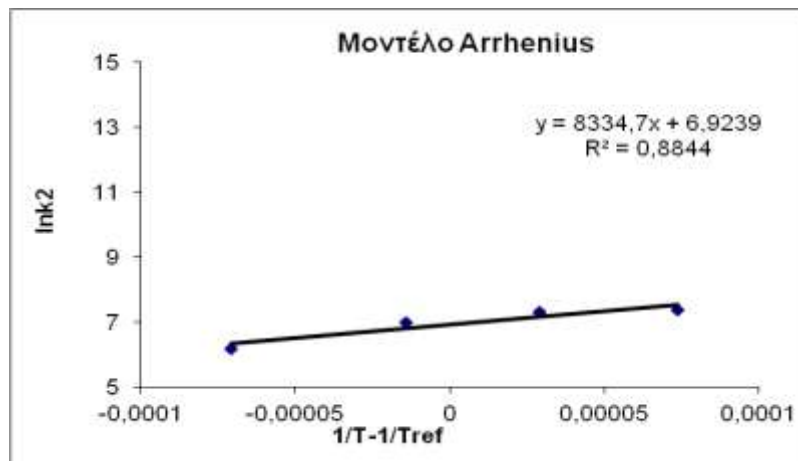
Σχήμα 5.3 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_1$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-10U ($T_{ref} = 4^\circ C$).



Σχήμα 5.4 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_2$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-10U ($T_{ref} = 4^\circ C$).



Σχήμα 5.5 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_1$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-10U ($T_{ref} = -10^\circ\text{C}$).



Σχήμα 5.6 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_2$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-10U ($T_{ref} = -10^\circ\text{C}$).

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

Πίνακας 5.2 Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-10U για την ψύξη ($T_{ref} = 4^\circ\text{C}$).

E_A (kJ/mol)	k_{1ref} (h^{-1})	k_{2ref} (h^{-1})	R^2
109.9	636.58	128.89	0.960

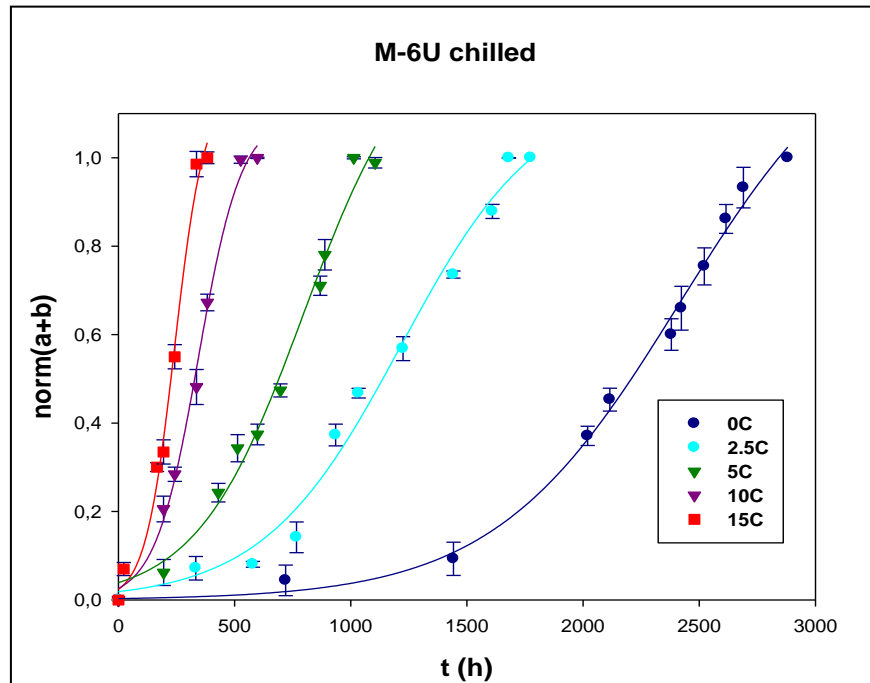
Πίνακας 5.3 Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-10U για την κατάψυξη ($T_{ref} = -10^\circ\text{C}$).

E_A (kJ/mol)	k_{1ref} (h^{-1})	k_{2ref} (h^{-1})	R^2
91.5	5041.22	1214.67	0.983

5.2.2 Κινητική μελέτη των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου M-6U

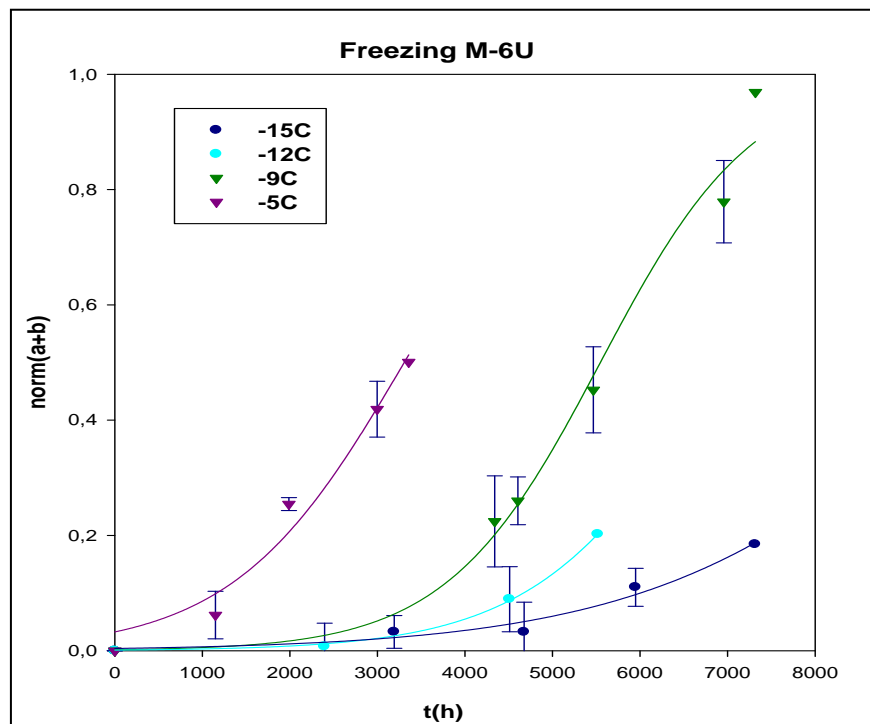
Παρακάτω παρουσιάζονται τα συνολικά διαγράμματα της μεταβολής της απόκρισης X_C συναρτήσει του χρόνου σε ισοθερμοκρασιακά πειράματα, τόσο για θερμοκρασίες ψύξης όσο και για τις συνθήκες κατάψυξης.

Για την ψύξη



Σχήμα 5.7 Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_C με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-6U και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10 και 15°C.

Για την κατάψυξη



Σχήμα 5.8 Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_C με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-6U και για θερμοκρασίες -5, -9, -12 και -15°C.

Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη M-6U

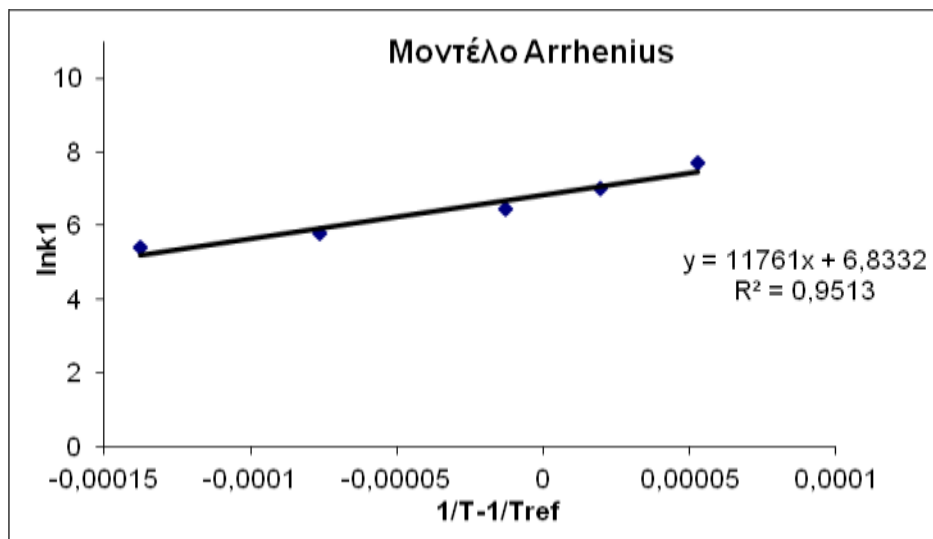
Με τη χρήση του προγράμματος Sigmaplot υπολογίσθηκαν οι σταθερές των ρυθμών απόκρισης k_1 και k_2 καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.4 παρουσιάζονται οι τιμές αυτές.

Πίνακας 5.4 Σταθερές των ρυθμών απόκρισης k_1 , k_2 της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ του ενζυμικού δείκτη M-6U.

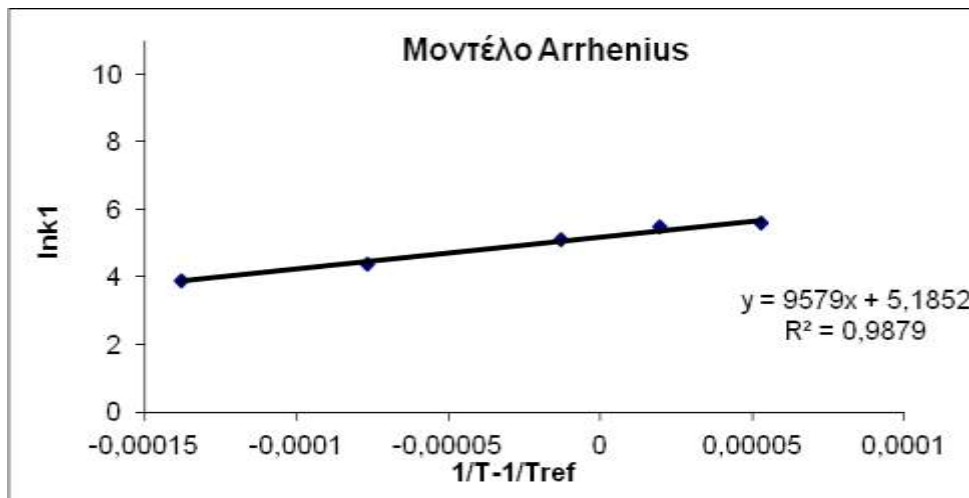
T (°C)	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)	R^2
0	2186.88	270.80	0.987
2.5	1109.65	237.81	0.984
5	640.33	165.92	0.994
10	323.90	79.62	0.987
15	221.89	48.54	0.986
-5	3306.44	785.60	0.974
-9	5546.65	875.91	0.923
-12	8927.40	1328.44	0.999
-15	9958.04	1800.71	0.973

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k_1$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ και των $\ln k_2$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-6U για την ψύξη και για την κατάψυξη.

Για την ψύξη

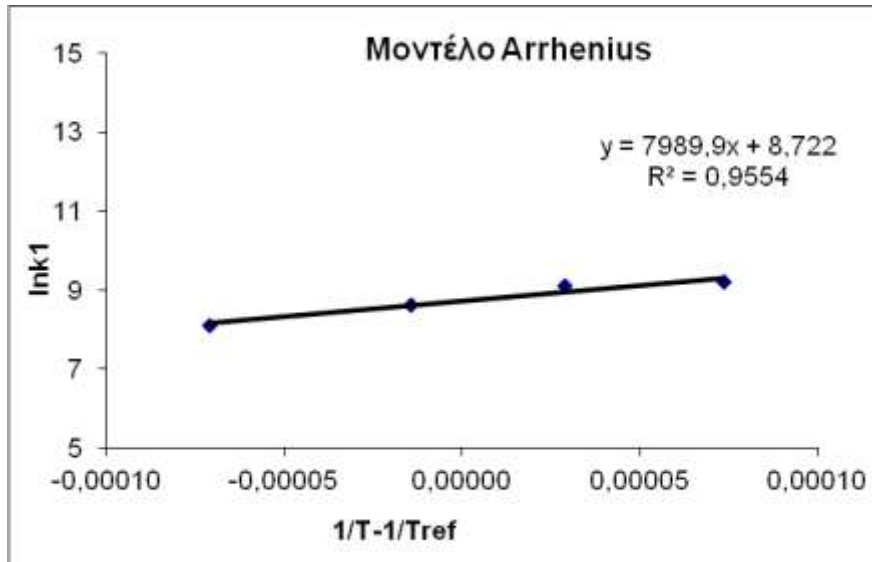


Σχήμα 5.9 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_1$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-6U ($T_{ref}=4^\circ\text{C}$).

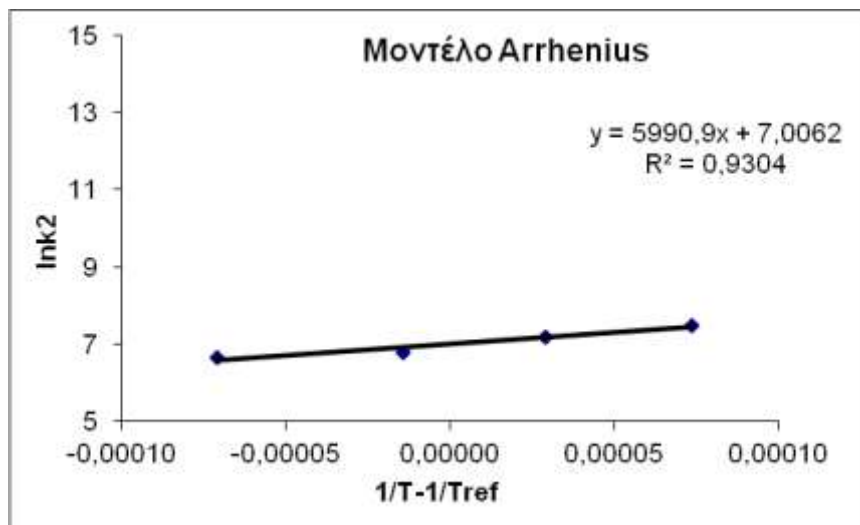


Σχήμα 5.10 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_2$ ως προς $1/T - 1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-6U ($T_{ref} = 4^\circ C$).

Για την κατάψυξη



Σχήμα 5.11 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_1$ ως προς $1/T - 1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-6U ($T_{ref} = -10^\circ C$).



Σχήμα 5.12 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_2$ ως προς $1/T - 1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-6U ($T_{ref} = -10^\circ\text{C}$).

Με την μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης προσδιορίστηκαν τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη M-6U που προέκυψαν από την επεξεργασία με τη χρήση του προγράμματος Systat 10.2, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 5.5 Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-6U για την ψύξη ($T_{ref} = 4^\circ\text{C}$).

E_A (kJ/mol)	k_{1ref} (h^{-1})	k_{2ref} (h^{-1})	R^2
100.3	911.02	250.43	0.937

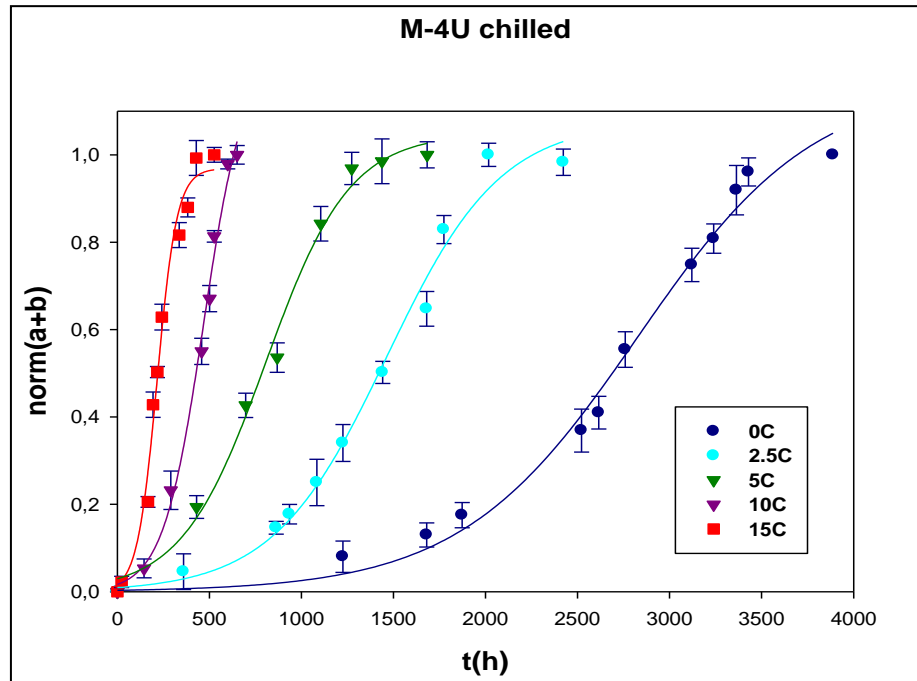
Πίνακας 5.6 Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-6U για την κατάψυξη ($T_{ref} = -10^\circ\text{C}$).

E_A (kJ/mol)	k_{1ref} (h^{-1})	k_{2ref} (h^{-1})	R^2
74.2	6185.25	1277.52	0.966

5.2.3 Κινητική μελέτη των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου M-4U

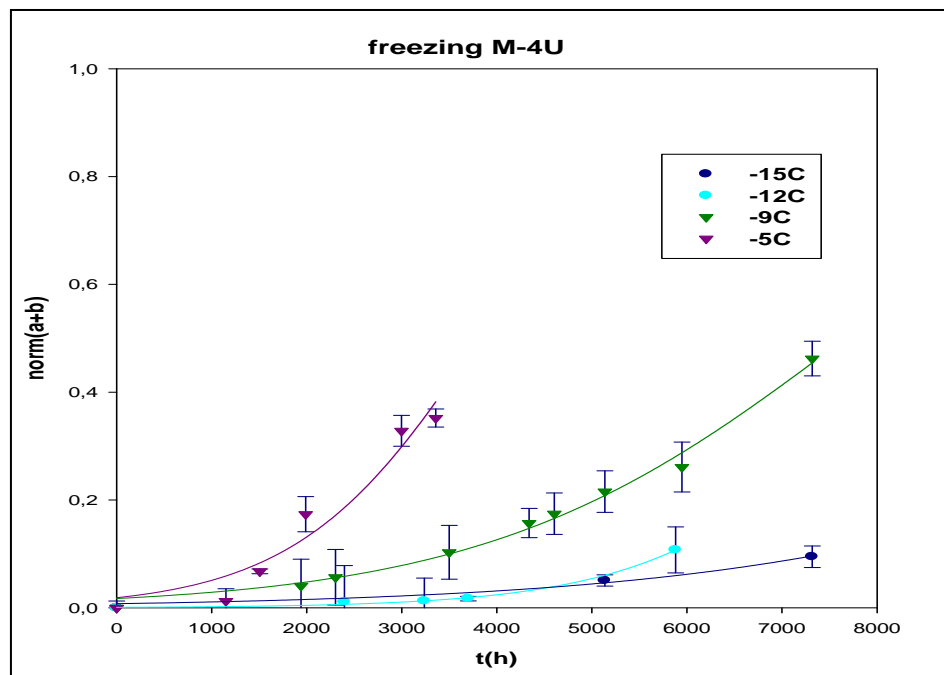
Παρακάτω παρουσιάζονται τα συνολικά διαγράμματα της μεταβολής της απόκρισης X_c συναρτήσει του χρόνου, τόσο για θερμοκρασίες ψύξης όσο και για τις συνθήκες κατάψυξης.

Για την ψύξη



Σχήμα 5.13 Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_c με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-4U και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10 και 15°C.

Για την κατάψυξη



Σχήμα 5.14 Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_c με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-4U και για θερμοκρασίες -5, -9, -12 και -15°C.

Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη M-4U

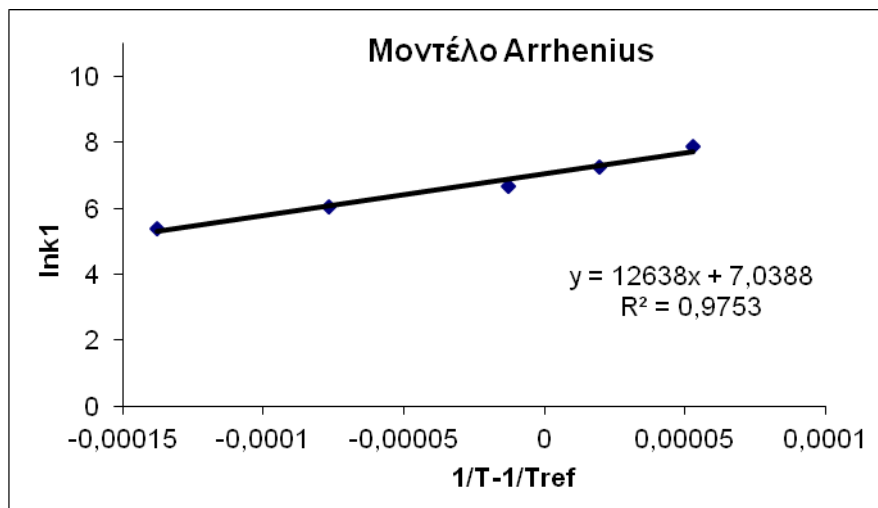
Με τη χρήση του προγράμματος Sigmaplot υπολογίσθηκαν οι σταθερές των ρυθμών απόκρισης k_1 και k_2 καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.7 παρουσιάζονται οι τιμές αυτές.

Πίνακας 5.7 Σταθερές των ρυθμών απόκρισης k_1 , k_2 της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ του ενζυμικού δείκτη M-4U.

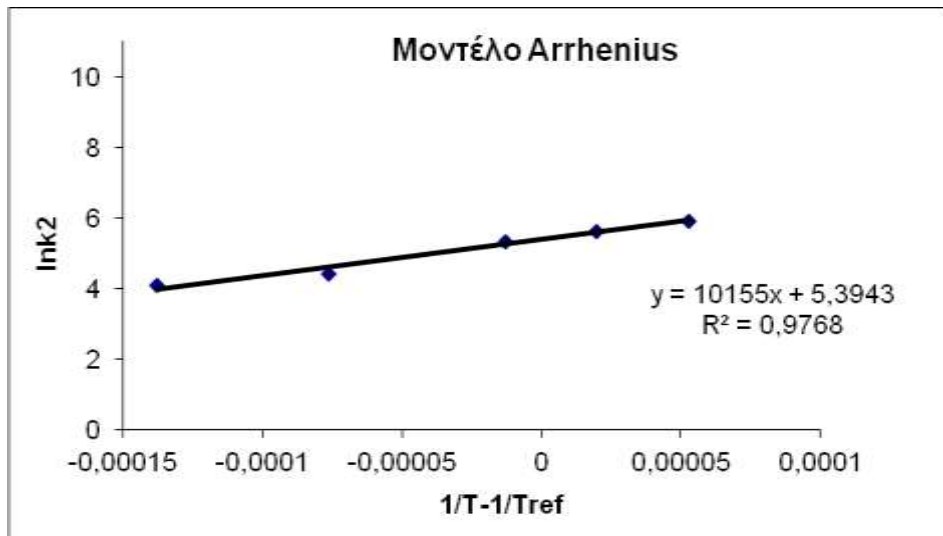
T (°C)	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)	R^2
0	2672.10	372.25	0.985
2.5	1406.6	279.00	0.984
5	778.24	206.55	0.986
10	420.44	82.95	0.987
15	221.70	60.41	0.994
-5	3821.67	964.49	0.947
-9	6665.59	1394.74	0.992
-12	9404.88	2191.31	0.997
-15	13547.73	2780.92	0.982

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k_1$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ και των $\ln k_2$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-4U για την ψύξη και για την κατάψυξη.

Για την ψύξη

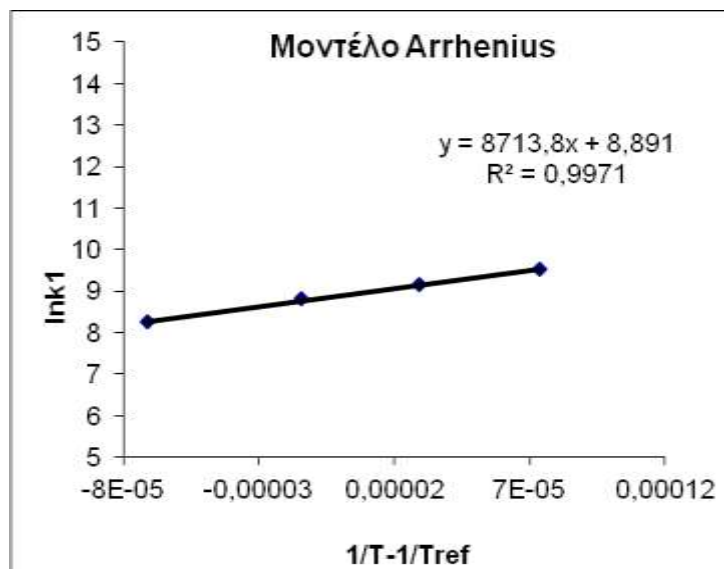


Σχήμα 5.15 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_1$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-4U ($T_{ref}=4^\circ C$).

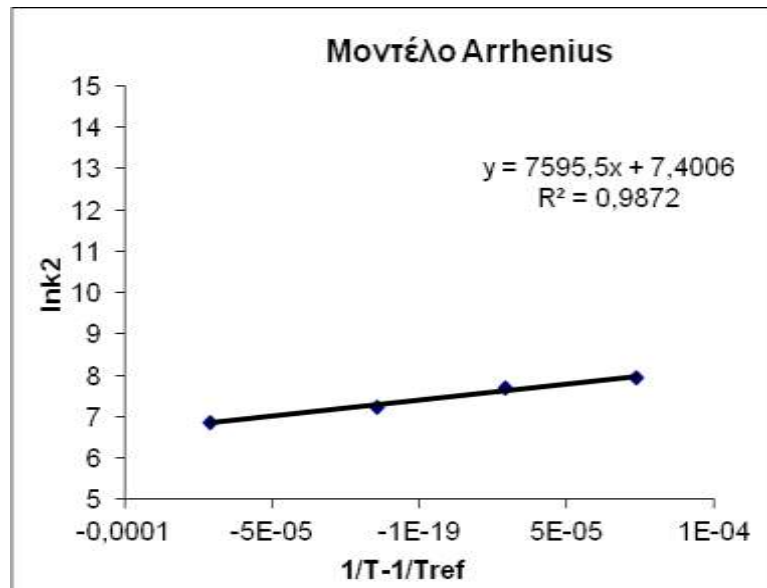


Σχήμα 5.16 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_2$ ως προς $1/T - 1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-4U ($T_{ref} = 4^\circ C$).

Για την κατάψυξη



Σχήμα 5.17 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_1$ ως προς $1/T - 1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-4U ($T_{ref} = -10^\circ C$).



Σχήμα 5.18 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_2$ ως προς $1/T - 1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-4U ($T_{ref} = -10^\circ C$).

Με την μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης προσδιορίστηκαν τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη M-4U που προέκυψαν από την επεξεργασία με τη χρήση του προγράμματος Systat 10.2, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 5.8 Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-4U για την ψύξη ($T_{ref} = 4^\circ C$).

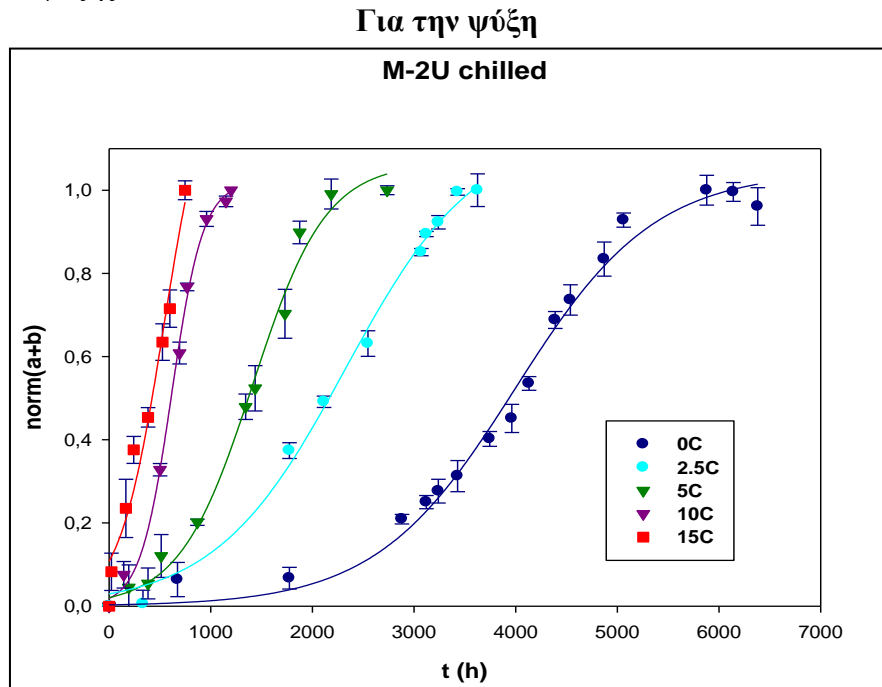
E_A (kJ/mol)	k_{1ref} (h^{-1})	k_{2ref} (h^{-1})	R^2
107.6	1163.14	254.41	0.919

Πίνακας 5.9 Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-4U για την κατάψυξη ($T_{ref} = -10^\circ C$).

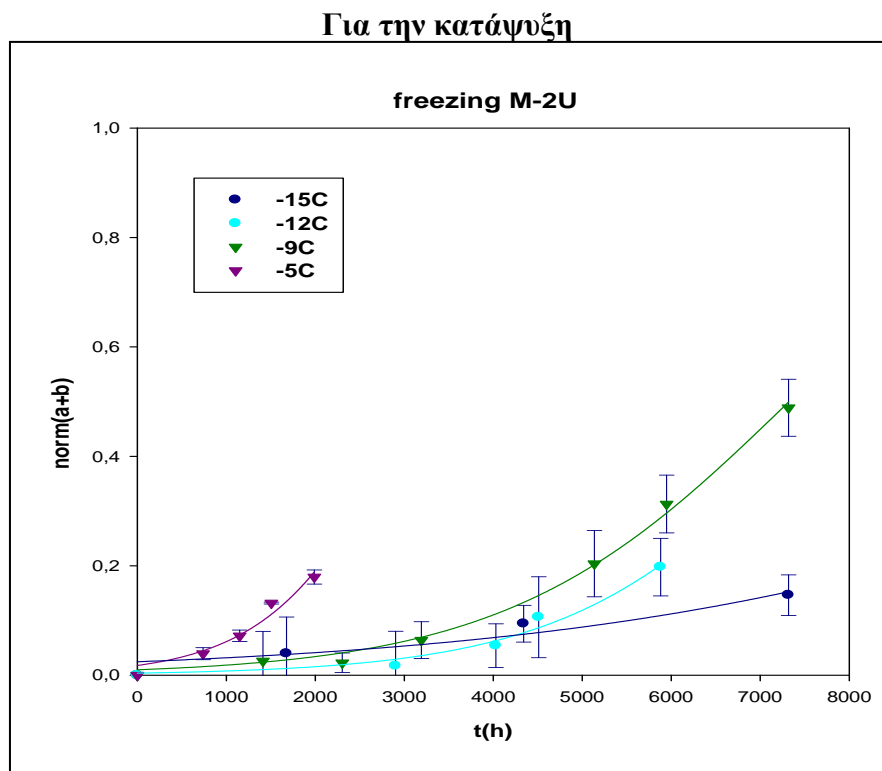
E_A (kJ/mol)	k_{1ref} (h^{-1})	k_{2ref} (h^{-1})	R^2
80.5	7473.17	1928.0	0.966

5.2.4 Κινητική μελέτη των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου M-2U

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



Σχήμα 5.19 Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_C με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-2U και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10 και 15°C.



Σχήμα 5.20 Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_C με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-2U και για θερμοκρασίες -5, -9, -12 και -15°C.

Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη M-2U

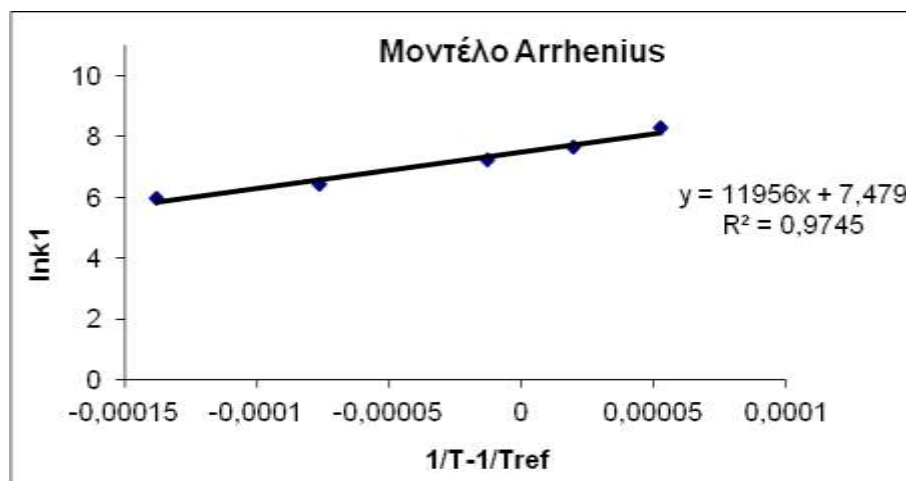
Με τη χρήση του προγράμματος SigmaPlot υπολογίσθηκαν οι σταθερές των ρυθμών απόκρισης k_1 και k_2 καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.10 παρουσιάζονται οι τιμές αυτές.

Πίνακας 5.10 Σταθερές των ρυθμών απόκρισης k_1 , k_2 της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ του ενζυμικού δείκτη M-2U

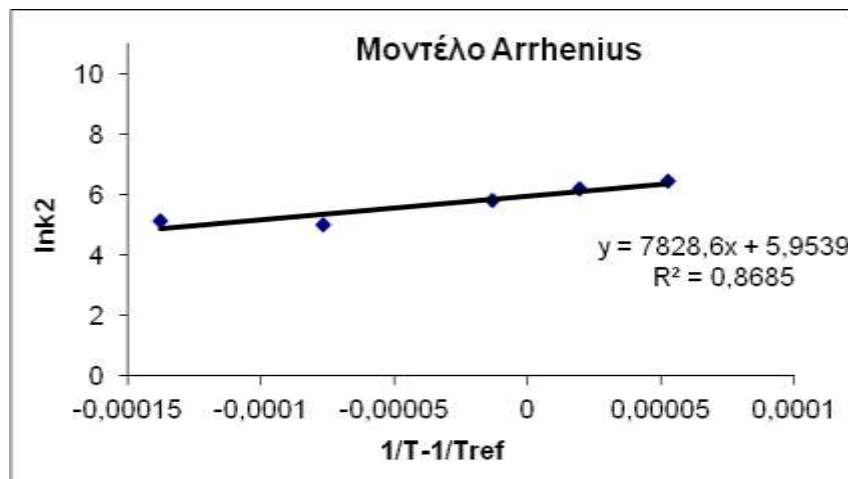
T (°C)	k_1 (h ⁻¹)	k_2 (h ⁻¹)	R^2
0	3921.85	633.23	0.985
2.5	2126.09	491.88	0.988
5	1358.85	327.09	0.986
10	609.06	146.92	0.997
15	396.59	168.89	0.983
-5	5124.81	1008.92	0.996
-9	8322.43	1890.42	0.978
-12	13850.92	2586.32	0.984
-15	18693.82	4317.96	0.972

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k_1$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ και των $\ln k_2$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-2U για την ψύξη και για την κατάψυξη.

Για την ψύξη

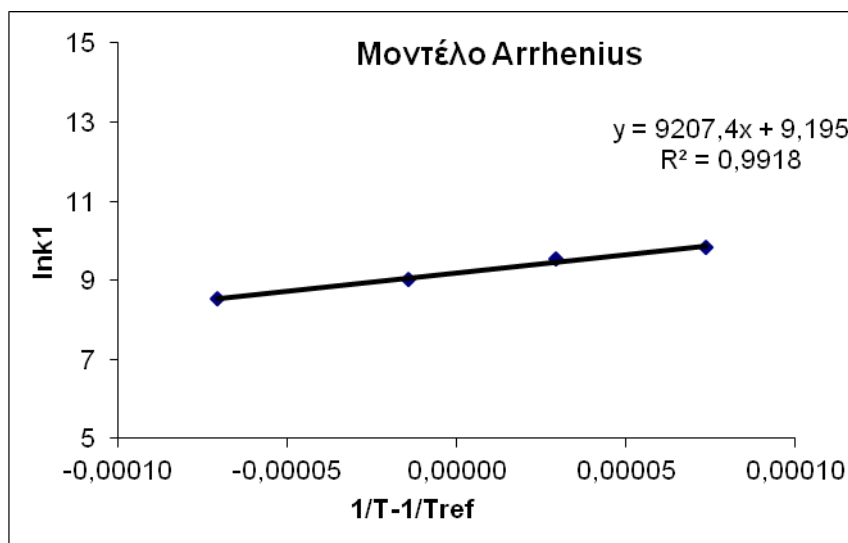


Σχήμα 5.21 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_1$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-2U ($T_{ref} = 4^\circ C$).

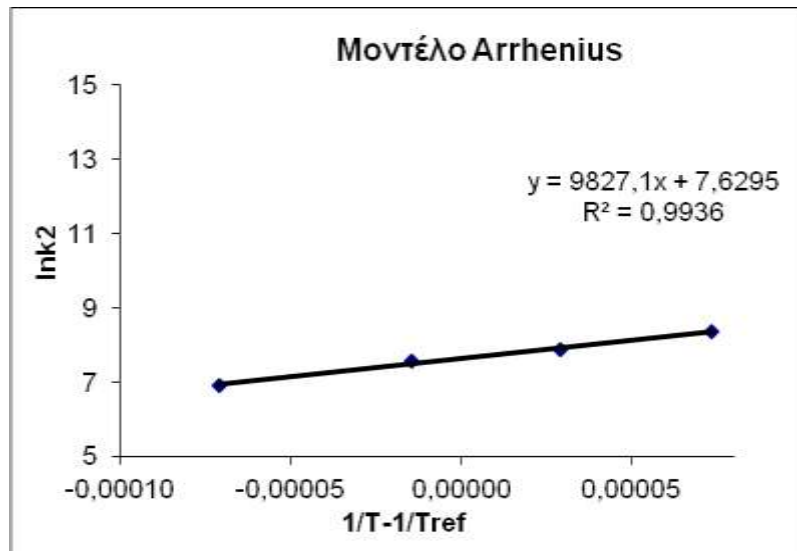


Σχήμα 5.22 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_2$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-2U ($T_{ref}=4^{\circ}C$).

Για την κατάψυξη



Σχήμα 5.23 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_1$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-2U ($T_{ref}=-10^{\circ}C$).



Σχήμα 5.24 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_2$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-2U ($T_{ref} = -10^\circ C$).

Με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης προσδιορίστηκαν τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη M-2U που προέκυψαν από την επεξεργασία με τη χρήση του προγράμματος Systat 10.2, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 5.11 Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-2U για την ψύξη ($T_{ref} = 4^\circ C$).

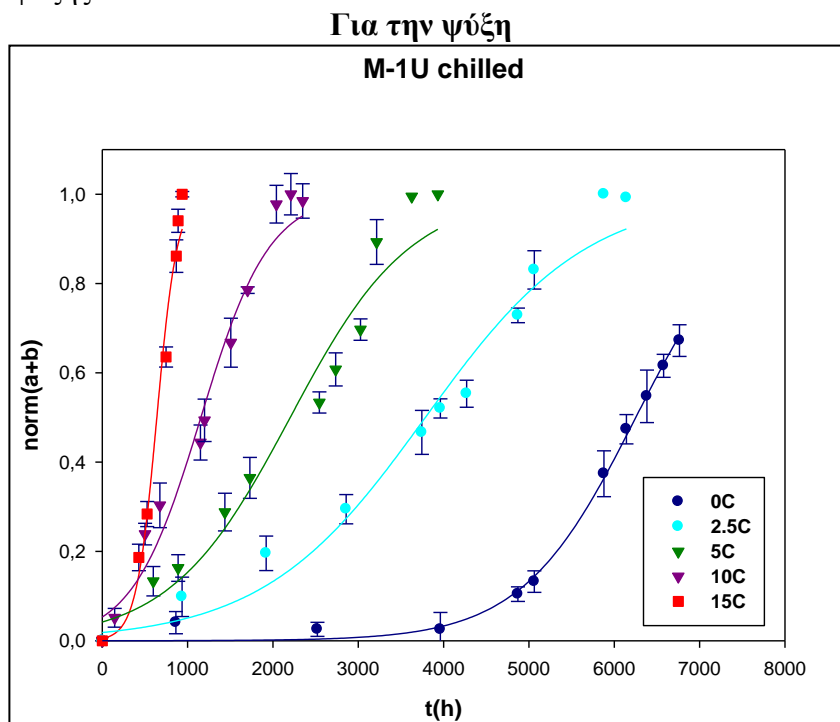
E_A (kJ/mol)	k_{1ref} (h ⁻¹)	k_{2ref} (h ⁻¹)	R^2
111.3	1784.71	416.33	0.917

Πίνακας 5.12 Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-2U για την κατάψυξη ($T_{ref} = -10^\circ C$).

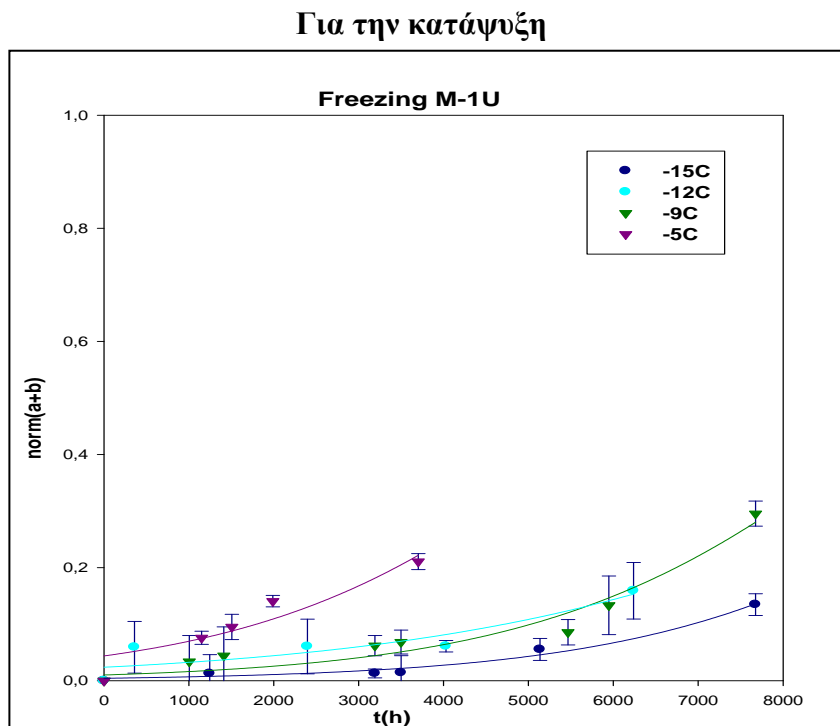
E_A (kJ/mol)	k_{1ref} (h ⁻¹)	k_{2ref} (h ⁻¹)	R^2
73.6	8441.58	2261.66	0.921

5.2.5 Κινητική μελέτη των ενζυμικών ΓΤΙ τύπου M-1U

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



Σχήμα 5.25 Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_c με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-1U και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10 και 15°C.



Σχήμα 5.26 Συνολικό διάγραμμα της μεταβολής απόκρισης X_c με το χρόνο για τον ενζυμικό δείκτη M-1U και για θερμοκρασίες -5, -9, -12 και -15°C.

Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη M-1U

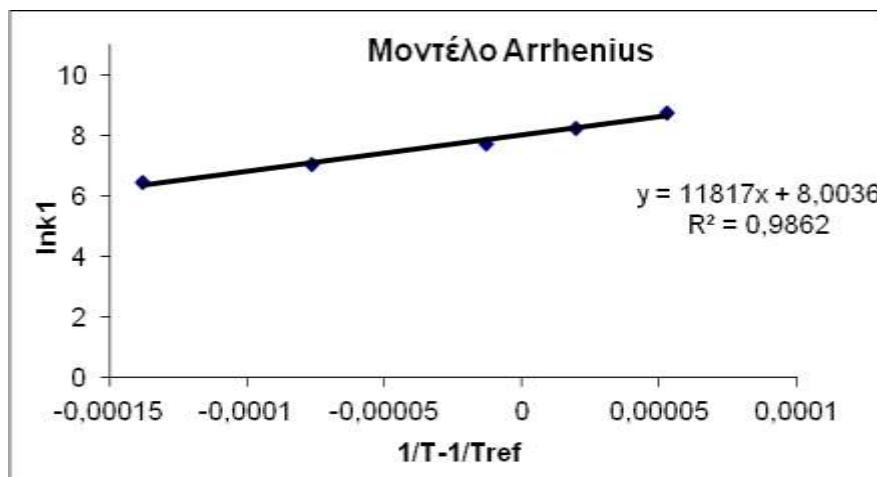
Με τη χρήση του προγράμματος SigmaPlot υπολογίσθηκαν οι σταθερές των ρυθμών απόκρισης k_1 και k_2 καθώς και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.13 παρουσιάζονται οι τιμές αυτές.

Πίνακας 5.13 Σταθερές των ρυθμών απόκρισης k_1 , k_2 της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ του ενζυμικού δείκτη M-1U.

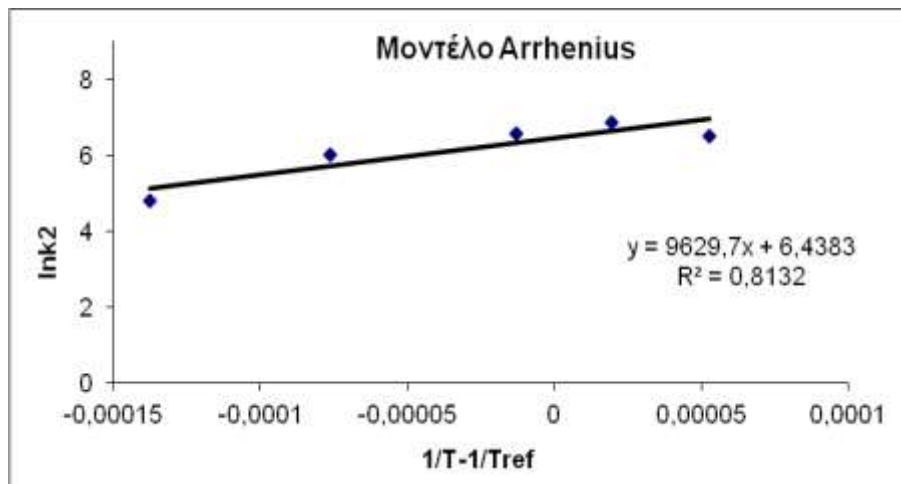
T (°C)	$k_1(h^{-1})$	$k_2(h^{-1})$	R^2
0	6251.79	667.45	0.996
2.5	3786.31	951.94	0.973
5	2202.31	703.43	0.961
10	1155.69	400.94	0.977
15	639.54	120.30	0.996
-5	6244.58	2024.72	0.986
-9	11663.10	3807.98	0.989
-12	15555.45	5110.62	0.986
-15	19624.09	9134.88	0.995

Στα σχήματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k_1$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ και των $\ln k_2$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-1U για την ψύξη και για την κατάψυξη.

Για την ψύξη

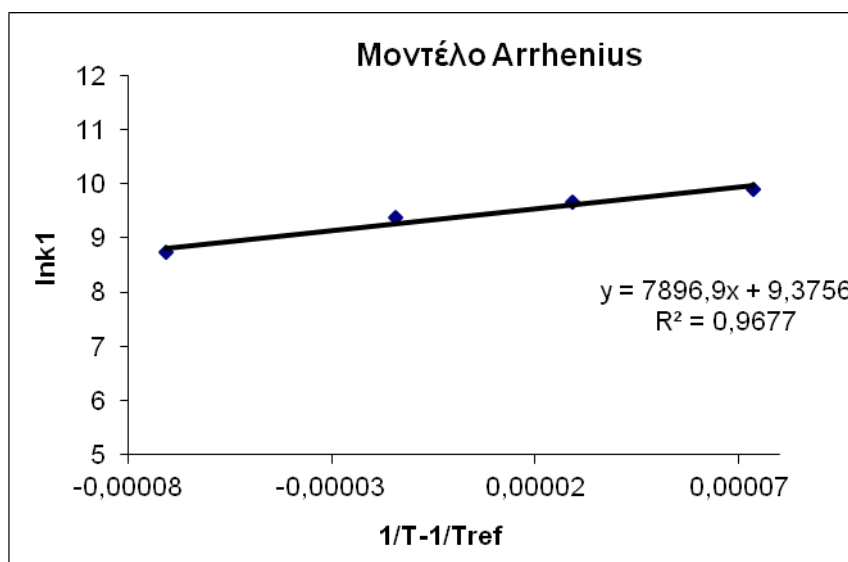


Σχήμα 5.27 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_1$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-1U ($T_{ref}=4^\circ C$).

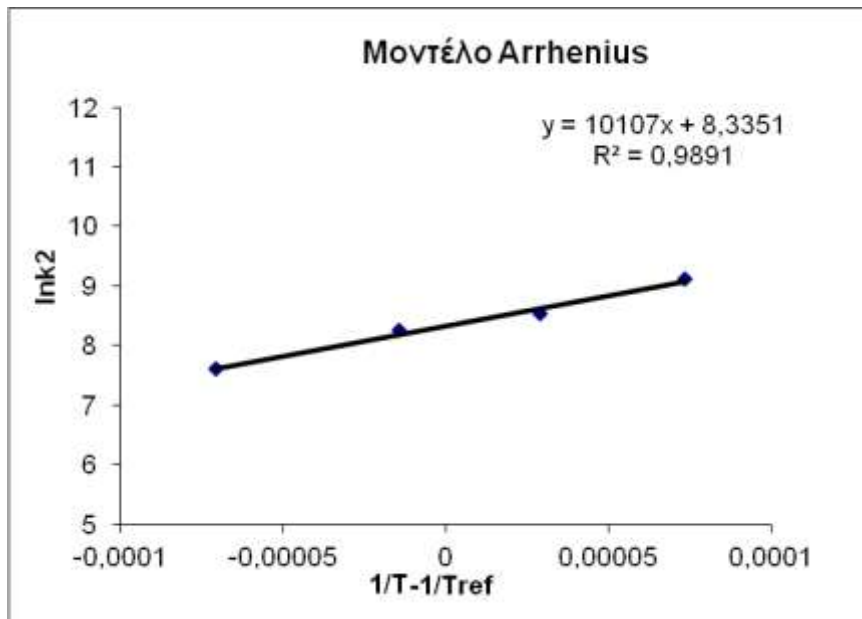


Σχήμα 5.28 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_2$ ως προς $1/T - 1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-1U ($T_{ref} = 4^\circ C$).

Για την κατάψυξη



Σχήμα 5.29 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_1$ ως προς $1/T - 1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-1U ($T_{ref} = -10^\circ C$).



Σχήμα 5.30 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k_2$ ως προς $1/T - 1/T_{ref}$ για τον δείκτη M-1U ($T_{ref} = -10^\circ\text{C}$).

Με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης προσδιορίστηκαν τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη M-1U που προέκυψαν από την επεξεργασία με τη χρήση του προγράμματος Systat 10.2, τα οποία παρουσιάζονται παρακάτω.

Πίνακας 5.14 Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-1U για την ψύξη ($T_{ref} = 4^\circ\text{C}$).

E_A (kJ/mol)	k_{1ref} (h^{-1})	k_{2ref} (h^{-1})	R^2
101.5	3032.47	728.32	0.925

Πίνακας 5.15 Κινητικά χαρακτηριστικά του ενζυμικού δείκτη M-1U για την κατάψυξη ($T_{ref} = -10^\circ\text{C}$).

E_A (kJ/mol)	k_{1ref} (h^{-1})	k_{2ref} (h^{-1})	R^2
81.8	12088.47	3382.42	0.905

Τα κινητικά χαρακτηριστικά των ενζυμικών ΤΤΙ που έχουν ήδη αναφερθεί, παρουσιάζονται συνολικά στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 5.16 Εκτίμηση των παραμέτρων του μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των ενζυμικών ΤΤΙ για ψύξη και θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref}=4^{\circ}C$.

ΤΤΙ	E_a (kJ/mol)	$k_{1ref}(h^{-1})$	$k_{2ref}(h^{-1})$	R^2
M-1U	101.5	3109.78	699.99	0.923
M-2U	111.3	1784.71	416.33	0.917
M-4U	107.6	1163.14	254.41	0.919
M-6U	100.3	911.02	180.43	0.937
M-10U	109.9	636.58	128.89	0.960

Πίνακας 5.17 Εκτίμηση των παραμέτρων του μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των ενζυμικών ΤΤΙ για κατάψυξη και θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref}=-10^{\circ}C$.

ΤΤΙ	E_a (kJ/mol)	$k_{1ref}(h^{-1})$	$k_{2ref}(h^{-1})$	R^2
M-1U	81.8	12088.47	3382.42	0.905
M-2U	73.6	9441.58	2261.66	0.921
M-4U	80.5	7105.06	1824.34	0.966
M-6U	74.2	6185.25	1277.52	0.966
M-10U	91.5	5041.22	1114.67	0.983

5.3 Κινητική Μελέτη απόκρισης των φωτοχημικών ΤΤΙ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι φωτοχημικοί δείκτες ενεργοποιούνται ύστερα από έκθεση τους για ορισμένο χρόνο στην υπεριώδη ακτινοβολία.

Οι φωτοχημικοί χρονο-θερμοκρασιακοί δείκτες που μελετήθηκαν είναι ο **OnVu B1** για τους παρακάτω χρόνους έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία:

- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 1 sec.
- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 2 sec.
- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 3 sec.
- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 4 sec.
- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 6 sec.

και ο **F4** για χρόνους έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία:

- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 3 sec.
- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 5 sec.
- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 8 sec.
- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 10 sec.
- Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία για 15 sec.

Ακριβώς όπως και κατά την μελέτη των ενζυμικών ΤΤΙ πραγματοποιήθηκαν ισοθερμοκρασιακά πειράματα. Συγκεκριμένα, με βάση τη μεταβολή του χρώματος των ΤΤΙ κατά τα ισοθερμοκρασιακά πειράματα, κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για κάθε θερμοκρασία, καθώς επίσης και το συνολικό διάγραμμα της απόκρισης των ΤΤΙ ($F(X_c)$) με το χρόνο. Το μοντέλο της εκθετικής συνάρτησης αποδείχτηκε ότι περιγράφει καλύτερα την κινητική των φωτοχημικών ΤΤΙ.

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

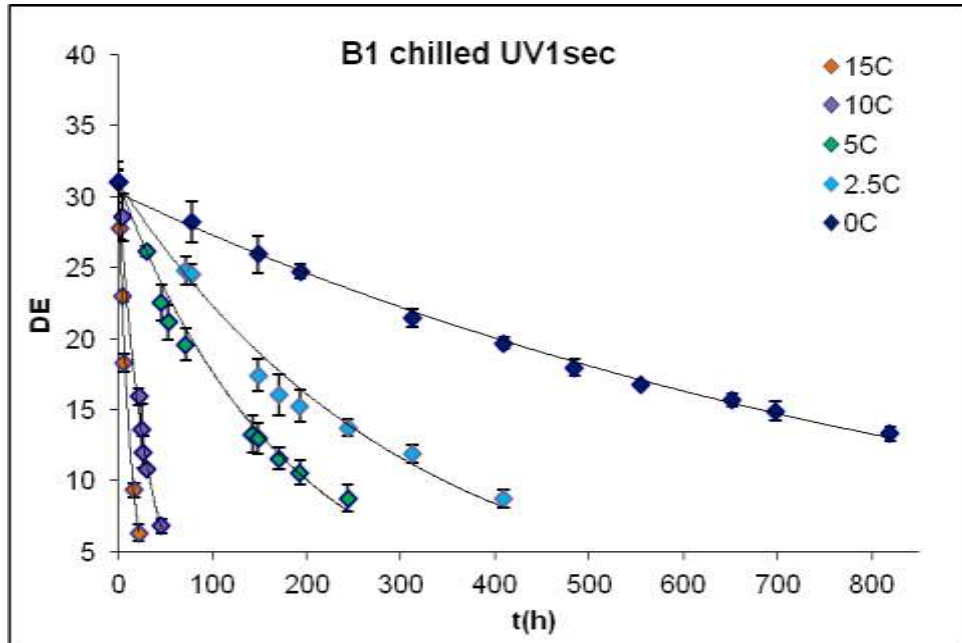
Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής της απόκρισης $F(X_c)$ συναρτήσει του χρόνου, για κάθε θερμοκρασία και για κάθε χρόνο έκθεσης των φωτοχημικών ΤΤΙ στην υπεριώδη ακτινοβολία.

Ακολούθως, καταγράφονται οι κινητικές παράμετροι E_a και k_A που υπολογίστηκαν με βάση την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων.

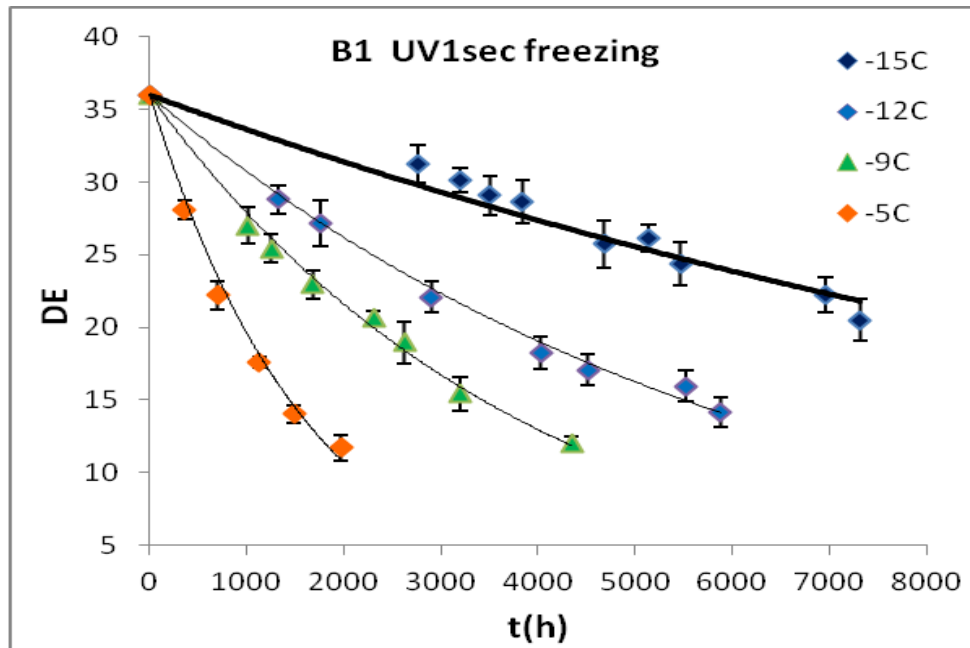
Επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων.

5.3.1 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου B1 1sUV

Παρακάτω παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για το φωτοχημικό δείκτη B1 1s UV.



Σχήμα 5.31 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1 1s UV και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10, 15°C



Σχήμα 5.32 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1 1s UV και για θερμοκρασίες -5, -9, -12, -15°C

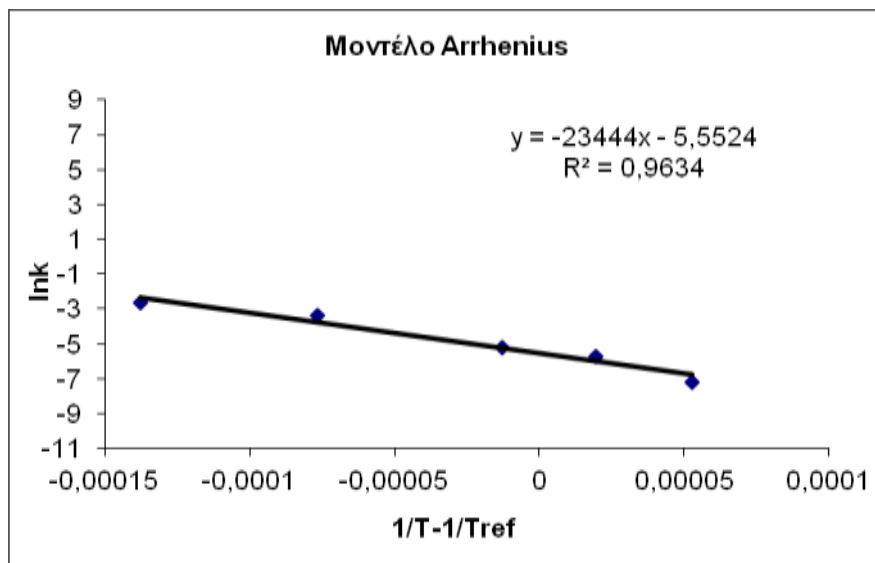
Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη OnVu B1 - 1 sUV.

Με εύρεση της μαθηματικής εκθετικής καμπύλης για κάθε θερμοκρασία χωριστά και με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Excel προέκυψε η σταθερά k για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.19 παρουσιάζονται οι σταθερές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία.

Πίνακας 5.18 Σταθερά k της συνάρτησης απόκρισης $F(X_c)$ του δείκτη OnVu B1- 1sUV για κάθε θερμοκρασία.

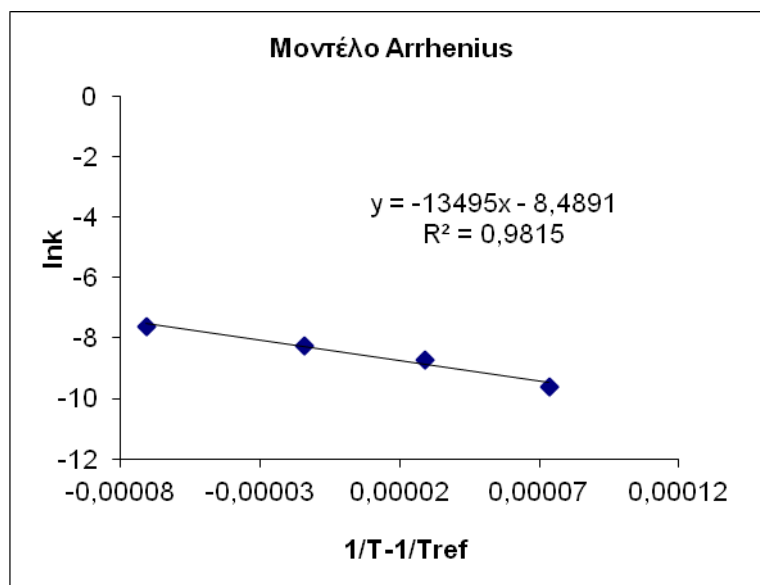
$T(^{\circ}C)$	$k(h^{-1})$	R^2
0	0.00080	0.996
2.5	0.00330	0.974
5	0.00560	0.981
10	0.03340	0.990
15	0.07120	0.995
-5	0.00061	0.986
-9	0.00026	0.994
-12	0.00016	0.990
-15	0.000068	0.956

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1- 1sUV και για $T_{ref} = 4^{\circ}C$.



Σχήμα 5.33 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1- 1sUV ($T_{ref} = 4^{\circ}C$).

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1- 1sUV και για $T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 5.34 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1- 1sUV ($T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$).

Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 1sUV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.19 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 1s UV ($T_{ref} = 4^{\circ}\text{C}$).

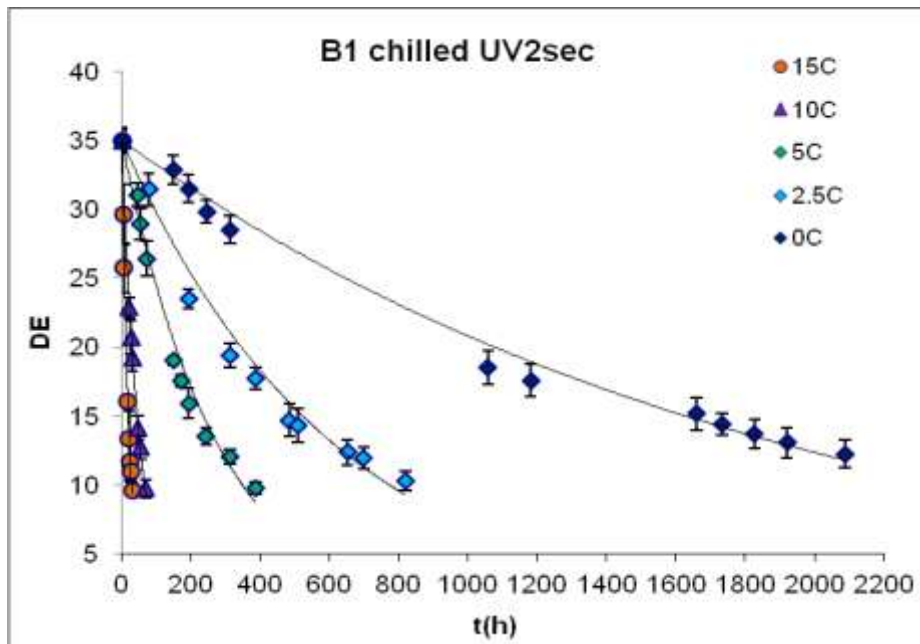
E_A (kJ/mol)	k_{ref} (h^{-1})	R^2
194.9	0.0039	0.963

Πίνακας 5.20 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 1s UV ($T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$).

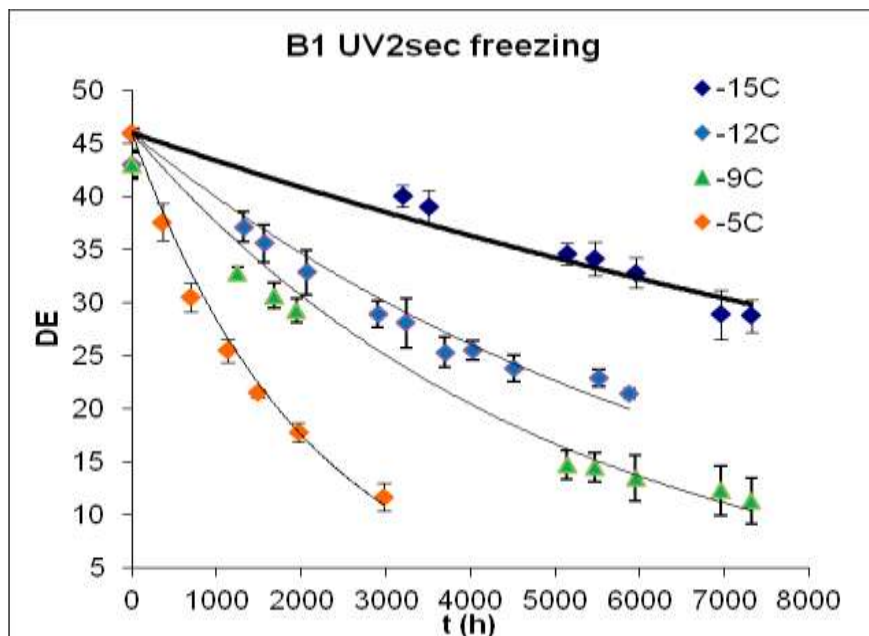
E_A (kJ/mol)	k_{ref} (h^{-1})	R^2
112.2	0.00021	0.982

5.3.2 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου B1– 2 sUV

Στο σχήμα 5.39 παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για τον φωτοχημικό δείκτη OnVu B1 - 2 sUV.



Σχήμα 5.35 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1-2sUV και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10, 15°C.



Σχήμα 5.36 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1-2sUV και για θερμοκρασίες -5, -9, -12, -15°C.

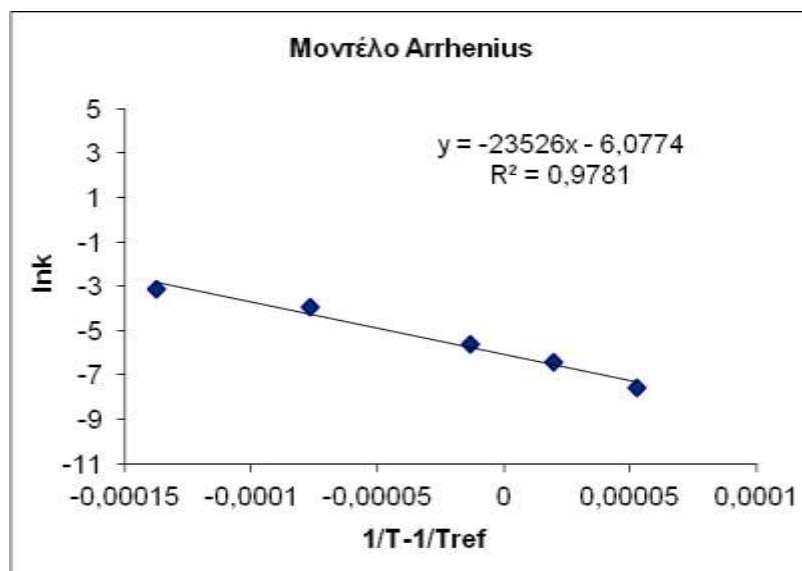
Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη OnVu B1 -2sUV.

Με εύρεση της μαθηματικής εκθετικής καμπύλης για κάθε θερμοκρασία χωριστά και με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Excel προέκυψε η σταθερά k για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.19 παρουσιάζονται οι σταθερές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία.

Πίνακας 5.21 Σταθερά k της συνάρτησης απόκρισης $F(X_c)$ του δείκτη OnVu B1-0.3sUV για κάθε θερμοκρασία.

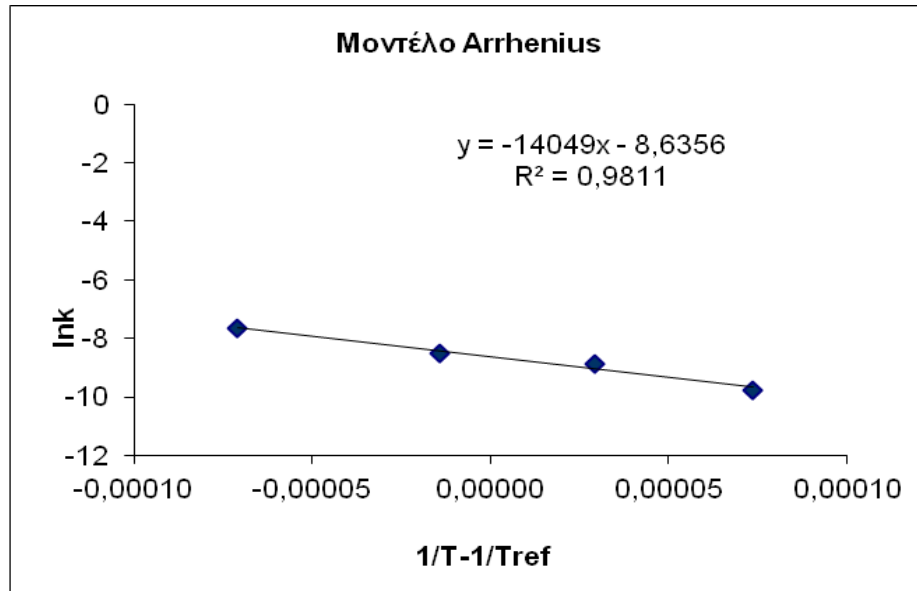
$T(^{\circ}C)$	$k(h^{-1})$	R^2
0	0.00050	0.996
2.5	0.00160	0.995
5	0.00360	0.974
10	0.01900	0.971
15	0.04420	0.989
-5	0.00048	0.988
-9	0.00020	0.978
-12	0.00014	0.919
-15	0.000058	0.932

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1- 2sUV και για $T_{ref} = 4^{\circ}C$.



Σχήμα 5.37 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu logistic 2sUV ($T_{ref} = 4^{\circ}C$).

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1- 2sUV και για $T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 5.38 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1 2sUV ($T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$).

Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 2sUV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

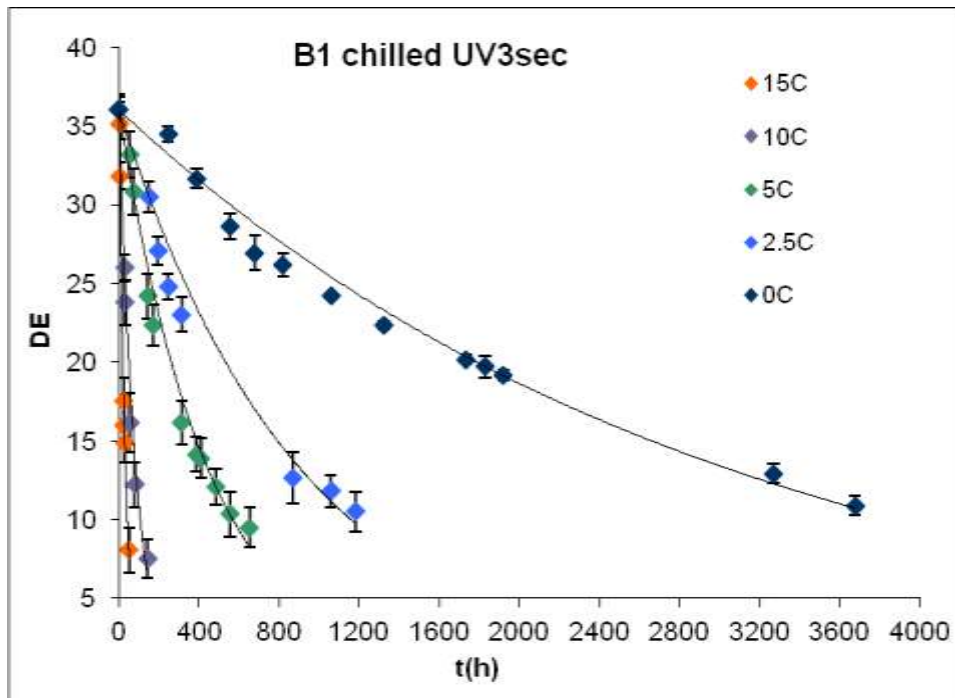
Πίνακας 5.22 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 2sUV ($T_{ref} = 4^{\circ}\text{C}$).

E_A (kJ/mol)	k_A (h ⁻¹)	R^2
195.6	0.00229	0.978

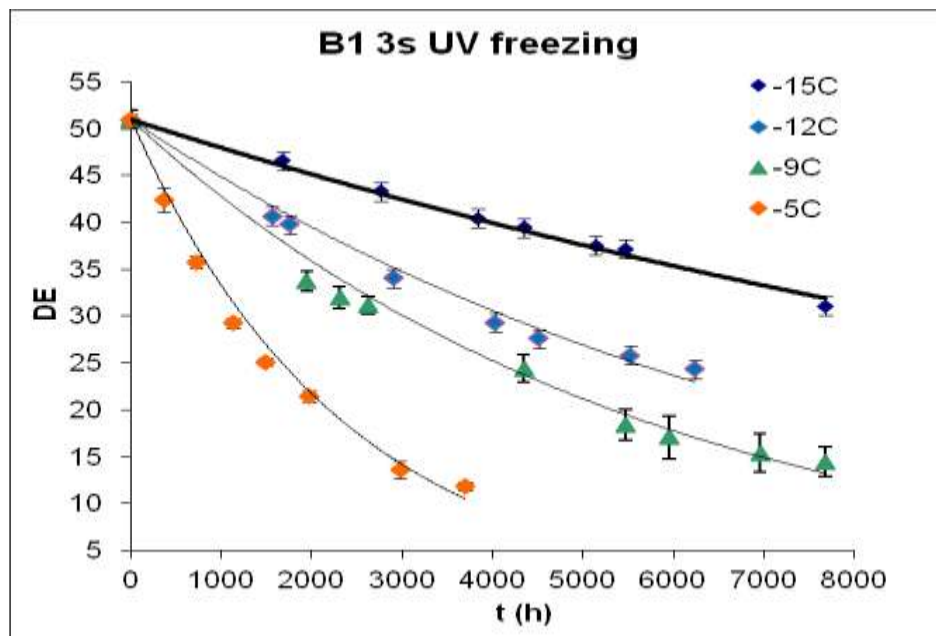
Πίνακας 5.23 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 2sUV ($T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$).

E_A (kJ/mol)	k_A (h ⁻¹)	R^2
116.8	0.00018	0.981

5.3.3 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου B1 – 3sUV



Σχήμα 5.39 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1 -3sUV και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10, 15°C.



Σχήμα 5.40 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1-3sUV και για θερμοκρασίες -5, -9, -12, -15°C

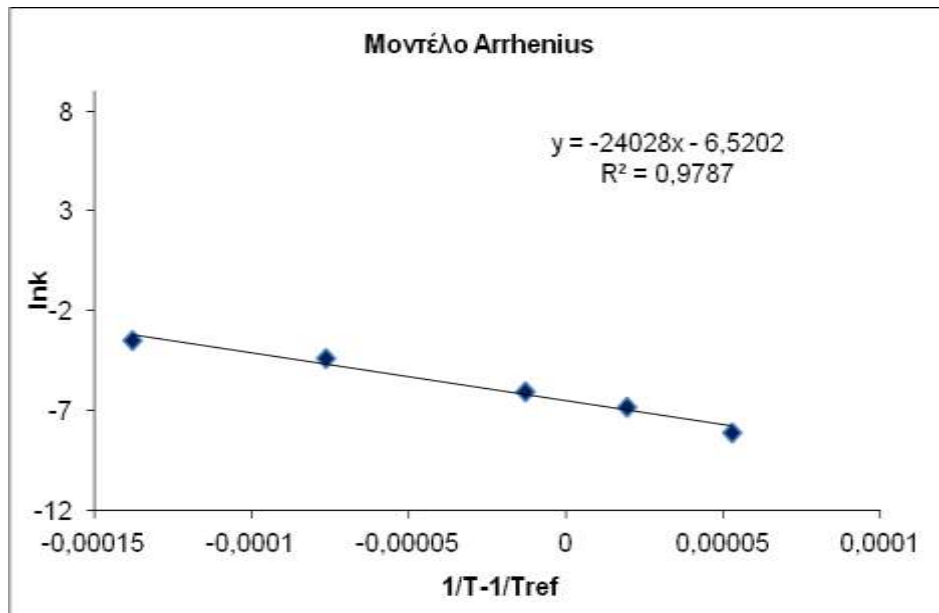
Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη OnVu B1 -3s UV.

Με εύρεση της μαθηματικής εκθετικής καμπύλης για κάθε θερμοκρασία χωριστά και με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Excel προέκυψε η σταθερά k για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.22 παρουσιάζονται οι σταθερές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία.

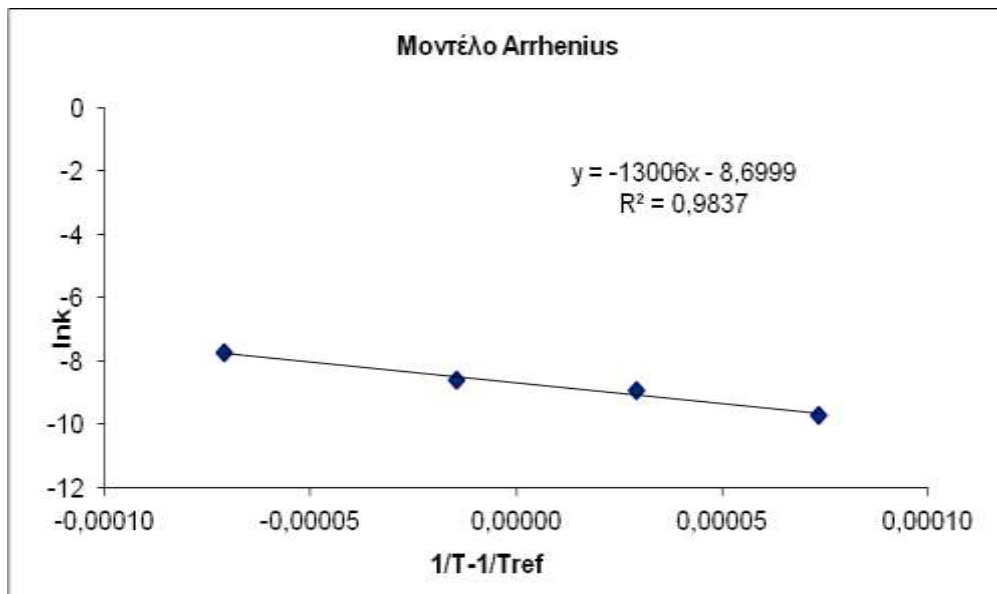
Πίνακας 5.24 Σταθερά k της συνάρτησης απόκρισης $F(Xc)$ του δείκτη OnVu B1 3sUV για κάθε θερμοκρασία.

T(°C)	k(h ⁻¹)	R ²
0	0.0003	0.989
2.5	0.0011	0.974
5	0.0023	0.979
10	0.0121	0.954
15	0.0311	0.981
-5	0.00043	0.983
-9	0.00018	0.985
-12	0.00013	0.980
-15	0.000061	0.990

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1- 3sUV και για $T_{ref}=-10^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 5.41 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1-3sUV ($T_{ref}=4^{\circ}\text{C}$).



Σχήμα 5.42 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1- 3sUV ($T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$).

Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1-3sUV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.25 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 3sUV ($T_{ref} = 4^{\circ}\text{C}$).

E_A (KJ/mol)	k_A (h ⁻¹)	R^2
199.8	0.0015	0.978

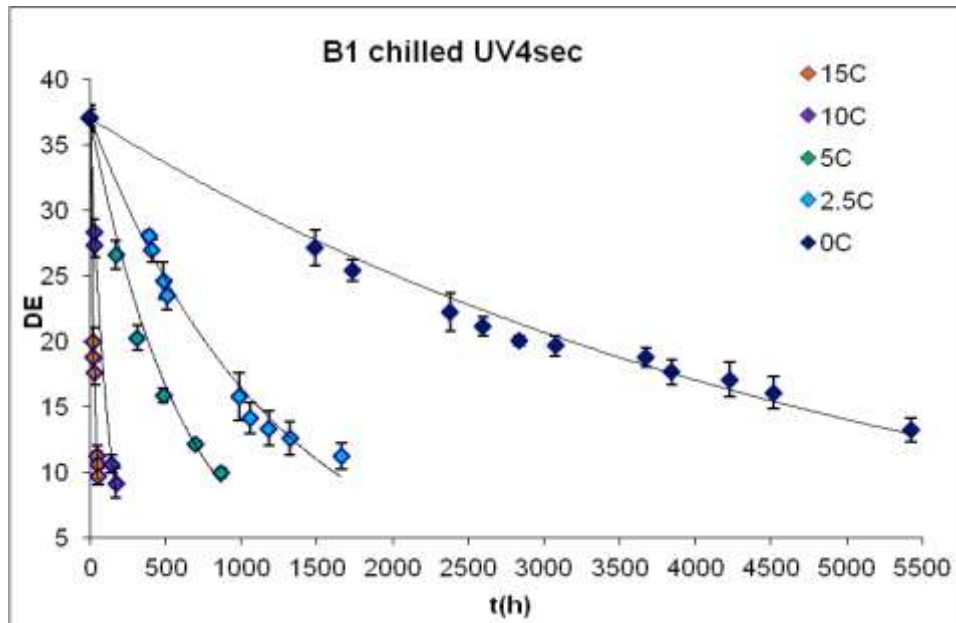
Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1-3sUV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.26 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1-3sUV ($T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$).

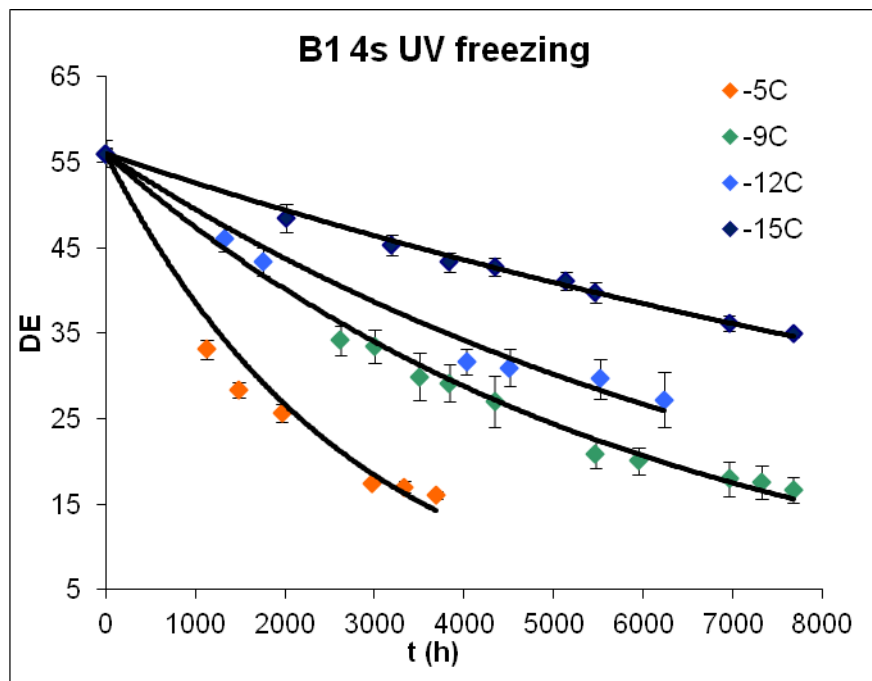
E_A (KJ/mol)	k_A (h ⁻¹)	R^2
108.1	0.00016	0.984

5.3.4 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου B1 – 4sUV

Στο σχήμα 5.45 παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για τον φωτοχημικό δείκτη OnVu B1-4sUV.



Σχήμα 5.43 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1-4sUV και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10, 15°C.



Σχήμα 5.44 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1-4sUV και για θερμοκρασίες -5, -9, -12, -15°C.

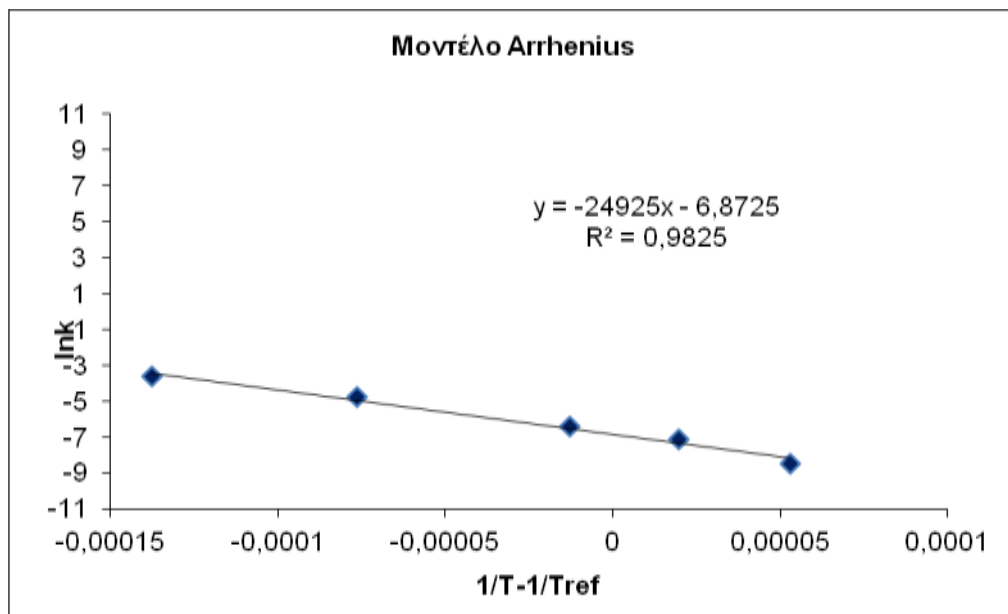
Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη OnVu B1-4sUV.

Με εύρεση της μαθηματικής εκθετικής καμπύλης για κάθε θερμοκρασία χωριστά και με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Excel προέκυψε η σταθερά k για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.26 παρουσιάζονται οι σταθερές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία.

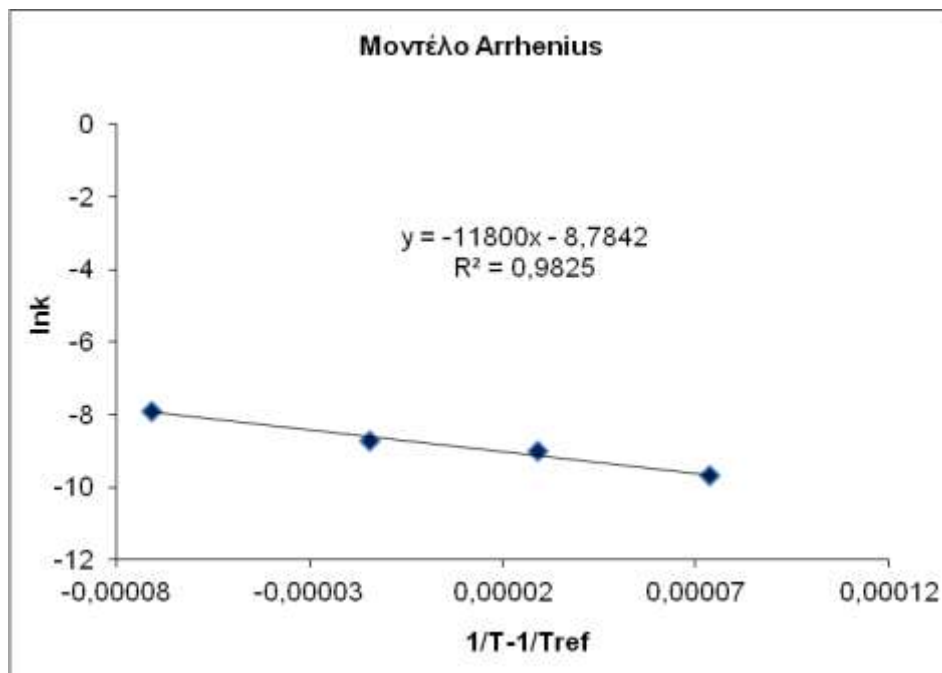
Πίνακας 5.27 Σταθερά k της συνάρτησης απόκρισης $F(X_c)$ του δείκτη OnVu B1-4sUV για κάθε θερμοκρασία.

$T(^{\circ}C)$	$k(h^{-1})$	R^2
0	0.0002	0.976
2.5	0.0008	0.971
5	0.0016	0.979
10	0.0085	0.995
15	0.0259	0.990
-5	0.00037	0.988
-9	0.00016	0.984
-12	0.00012	0.969
-15	0.000063	0.995

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1-4sUV .



Σχήμα 5.45 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1-4sUV ($T_{ref}=4^{\circ}C$).



Σχήμα 5.46 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T - 1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1-4sUV ($T_{ref} = -10^\circ C$).

Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1-4sUV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.28 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1-4sUV ($T_{ref} = 4^\circ C$).

E_A (KJ/mol)	k_A (h ⁻¹)	R^2
207.2	0.00104	0.983

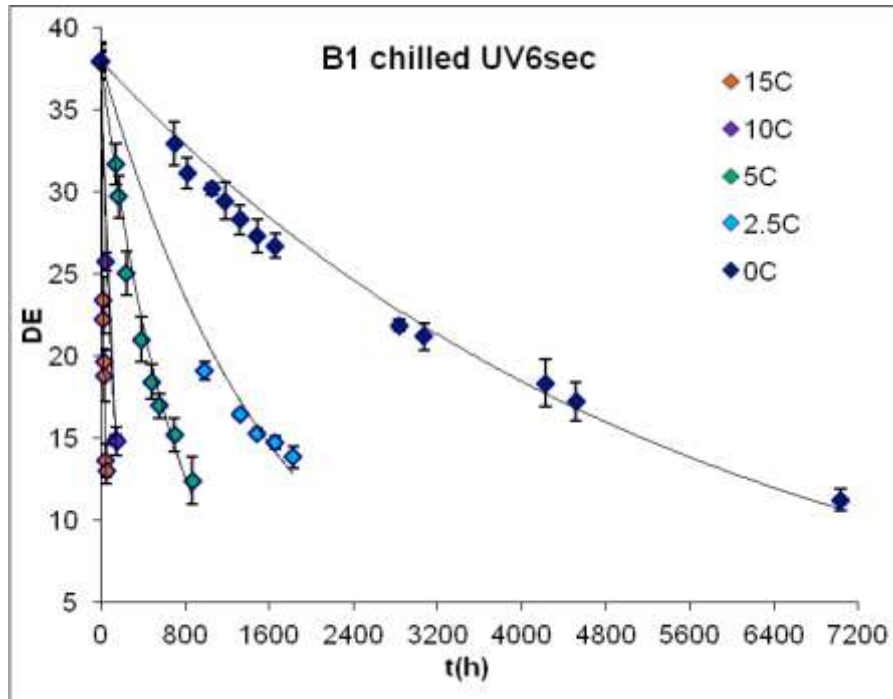
Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1-4sUV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.29 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1-4sUV ($T_{ref} = -10^\circ C$).

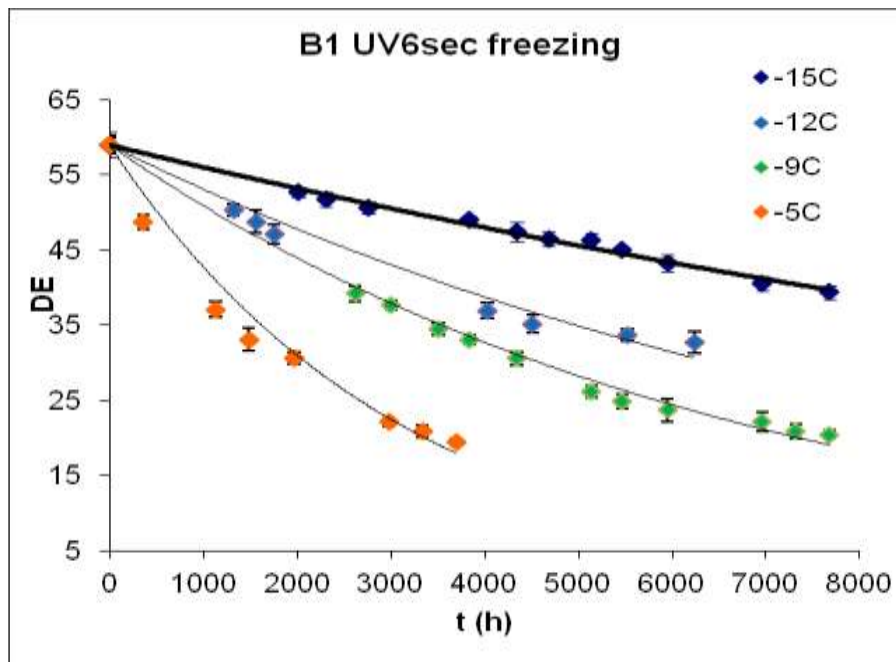
E_A (KJ/mol)	k_A (h ⁻¹)	R^2
98.1	0.00015	0.983

5.3.5 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου B1 – 6sUV

Στο σχήμα 5.47 παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για τον φωτοχημικό δείκτη OnVu B1-6sUV.



Σχήμα 5.47 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1-6sUV και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10, 15°C.



Σχήμα 5.48 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη OnVu B1 -6sUV και για θερμοκρασίες -5, -9, -12, -15°C.

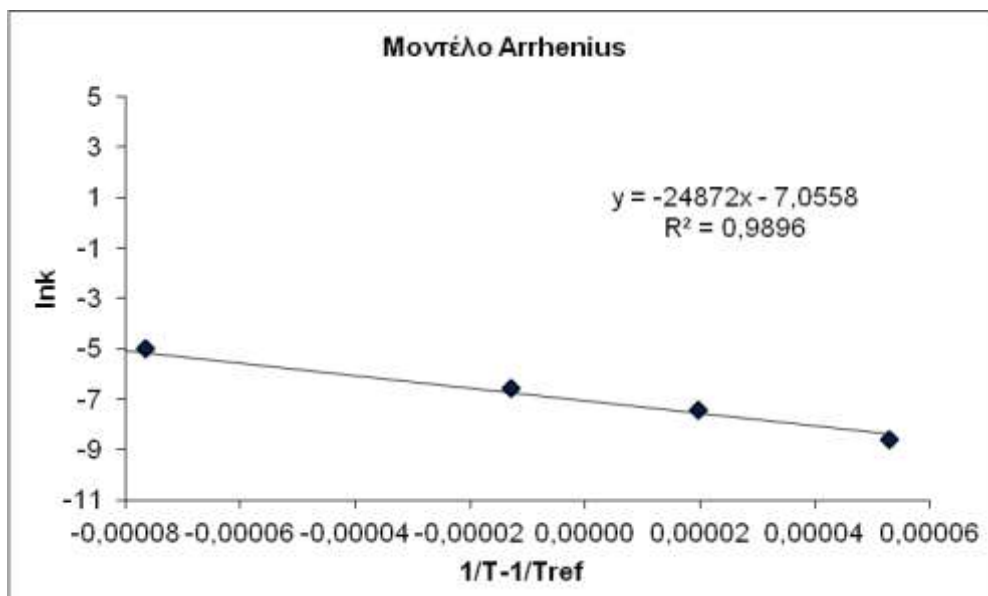
Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη OnVu B1 -6sUV.

Με εύρεση της μαθηματικής εκθετικής καμπύλης για κάθε θερμοκρασία χωριστά και με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Excel προέκυψε η σταθερά k για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.28 παρουσιάζονται οι σταθερές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία.

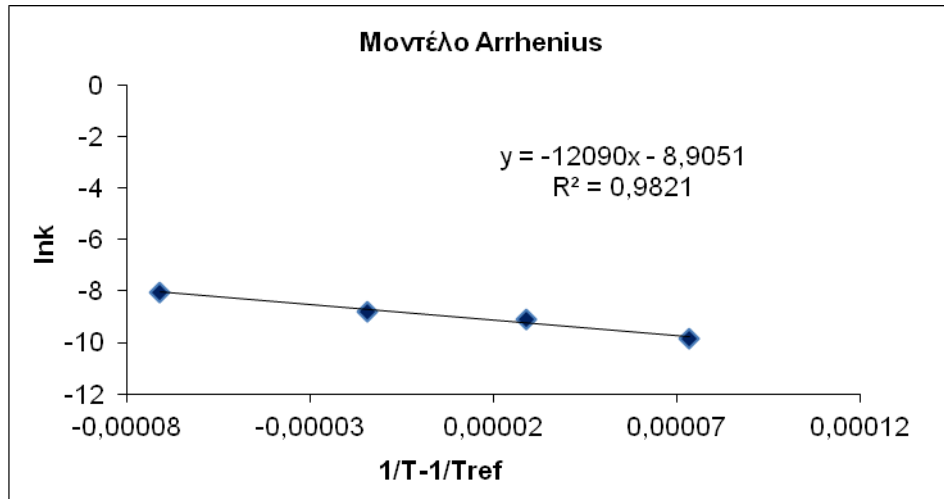
Πίνακας 5.30 Σταθερά k της συνάρτησης απόκρισης $F(X_c)$ του δείκτη OnVu B1-6sUV για κάθε θερμοκρασία.

$T(^{\circ}C)$	$k(h^{-1})$	R^2
0	0.00018	0.983
2.5	0.00060	0.971
5	0.00140	0.979
10	0.00660	0.986
15	0.02240	0.991
-5	0.00032	0.970
-9	0.00015	0.984
-12	0.00011	0.968
-15	0.000052	0.990

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1-6sUV



Σχήμα 5.49 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1-6sUV ($T_{ref} = 4^{\circ}C$).



Σχήμα 5.50 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T - 1/T_{ref}$ για τον δείκτη OnVu B1 - 6sUV ($T_{ref} = -10^{\circ}C$).

Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1- 6sUV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.31 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1-6sUV ($T_{ref} = 4^{\circ}C$).

E_A (KJ/mol)	k_A (h ⁻¹)	R^2
206.8	0.00086	0.990

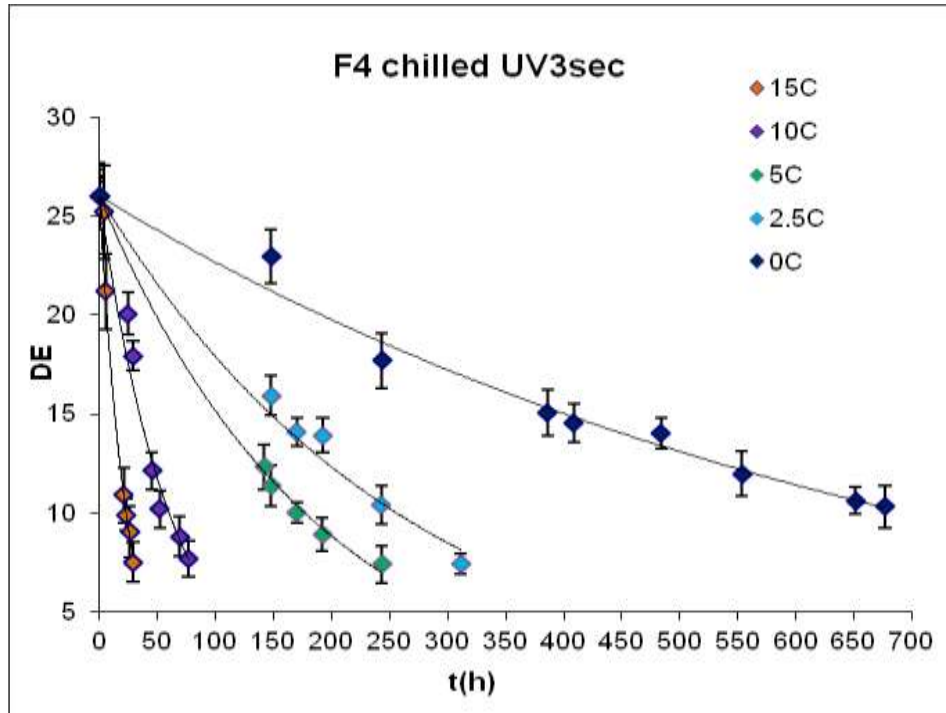
Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1-6sUV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.32 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη OnVu B1-6sUV ($T_{ref} = -10^{\circ}C$).

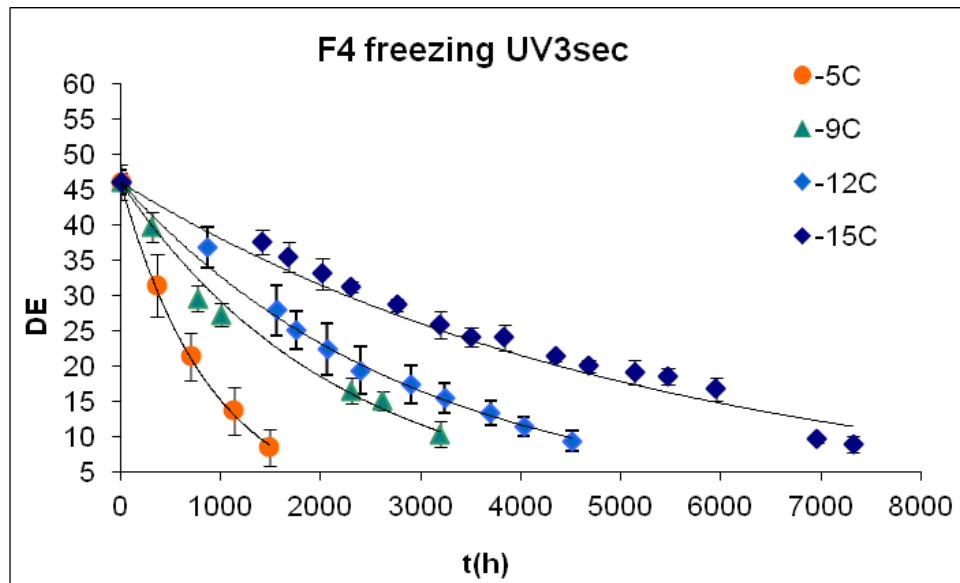
E_A (KJ/mol)	k_A (h ⁻¹)	R^2
100.5	0.00014	0.982

5.3.6 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου F4-3sUV

Στο σχήμα 5.51 παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για τον φωτοχημικό δείκτη F4-3sUV.



Σχήμα 5.51 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη F4-3sUV και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10, 15°C



Σχήμα 5.52 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη F4-3sUV και για θερμοκρασίες -5, -9, -12, -15°C.

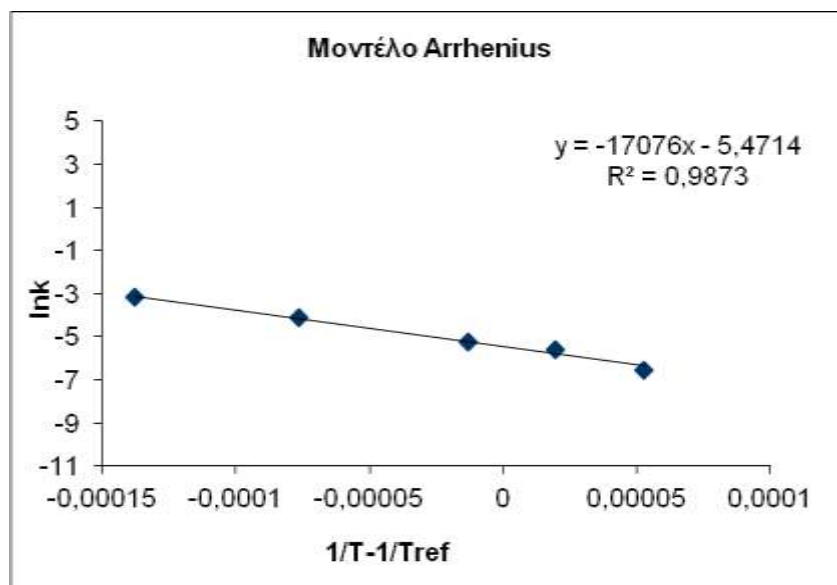
Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη F4 - 3sUV.

Με εύρεση της μαθηματικής εκθετικής καμπύλης για κάθε θερμοκρασία χωριστά και με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Excel προέκυψε η σταθερά k για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.30 παρουσιάζονται οι σταθερές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία.

Πίνακας 5.33 Σταθερά k της συνάρτησης απόκρισης $F(Xc)$ του δείκτη F4-3sUV για κάθε θερμοκρασία.

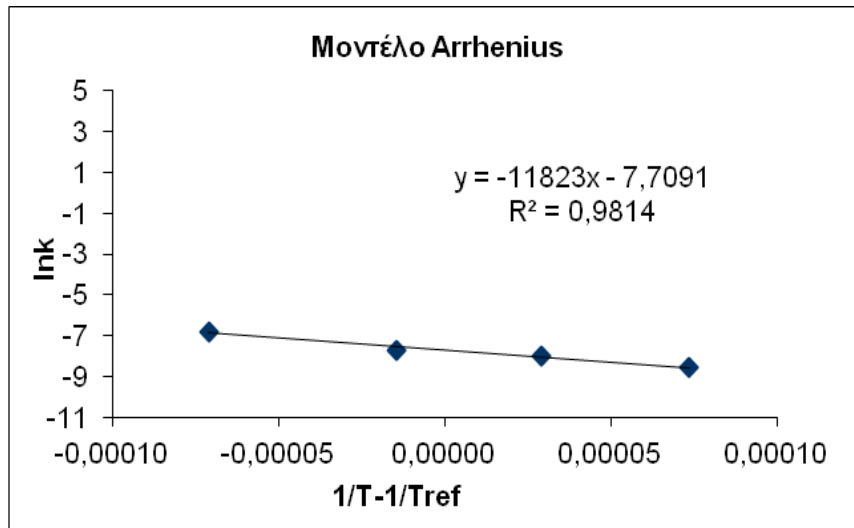
T(°C)	k(h ⁻¹)	R ²
0	0.0014	0.986
2.5	0.0037	0.976
5	0.0054	0.993
10	0.0159	0.969
15	0.0415	0.988
-5	0.0011	0.998
-9	0.0046	0.988
-12	0.0034	0.993
-15	0.00019	0.937

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-3sUV και για $T_{ref}=4^{\circ}C$



Σχήμα 5.53 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-3sUV ($T_{ref}=4^{\circ}C$).

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-3sUV και για $T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 5.54 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-3sUV ($T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$).

Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-3sUV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.34 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-3sUV ($T_{ref} = 4^{\circ}\text{C}$).

E_A (KJ/mol)	k_A (h ⁻¹)	R^2
142.0	0.0042	0.987

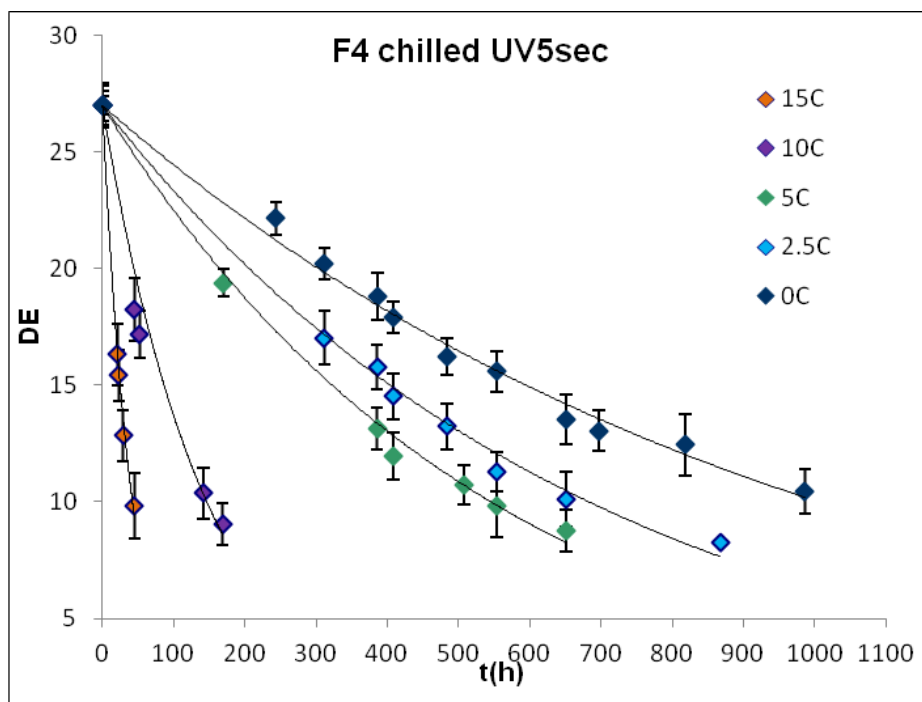
Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-3sUV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.35 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-3sUV ($T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$).

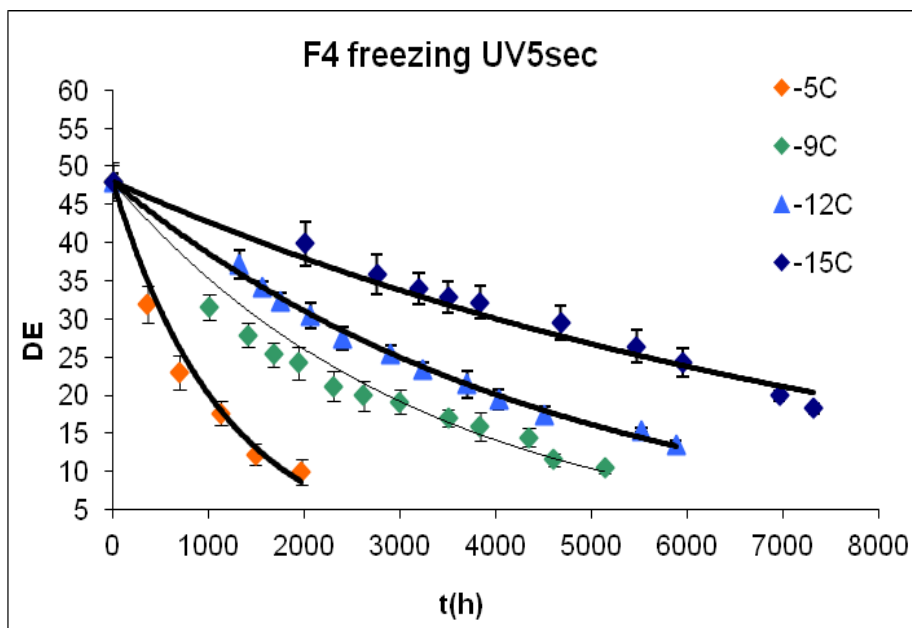
E_A (KJ/mol)	k_A (h ⁻¹)	R^2
98.3	0.00045	0.981

5.3.7 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου F4-5sUV

Στο σχήμα 5.55 παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για τον φωτοχημικό δείκτη F4-5sUV.



Σχήμα 5.55 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη F4-5sUV και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10, 15°C



Σχήμα 5.56 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη F4-5sUV και για θερμοκρασίες -5, -9, -12, -15°C.

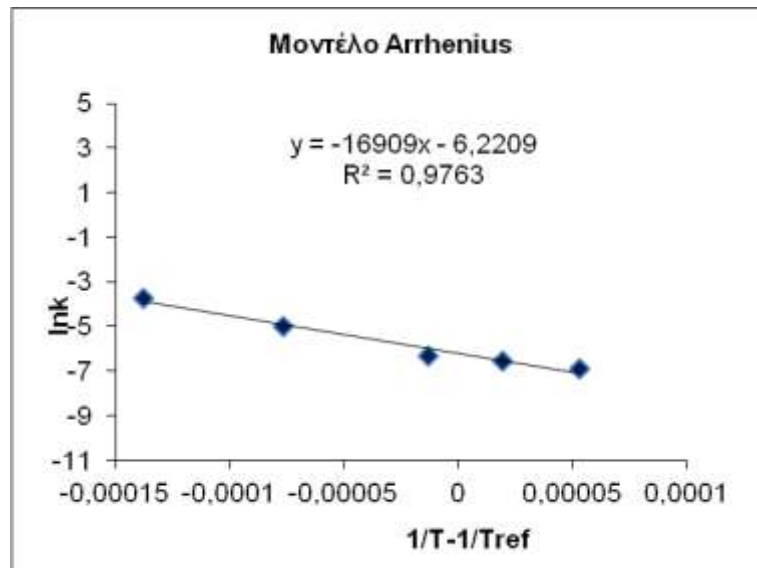
Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη F4-5sUV.

Με εύρεση της μαθηματικής εκθετικής καμπύλης για κάθε θερμοκρασία χωριστά και με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Excel προέκυψε η σταθερά k για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.32 παρουσιάζονται οι σταθερές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία.

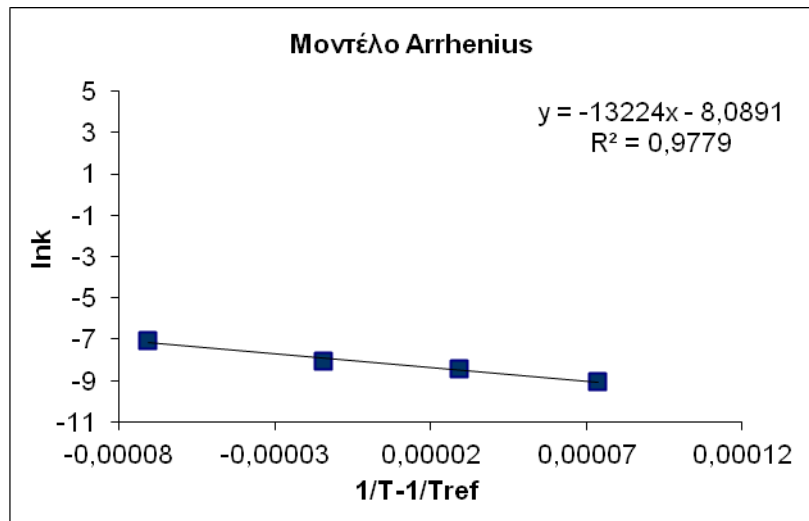
Πίνακας 5.36 Σταθερά k της συνάρτησης απόκρισης $F(X_c)$ του δείκτη F4-5sUV για κάθε θερμοκρασία.

T(°C)	k(h ⁻¹)	R ²
0	0.0010	0.988
2.5	0.0015	0.983
5	0.0018	0.989
10	0.0068	0.976
15	0.0236	0.988
-5	0.00086	0.971
-9	0.00031	0.956
-12	0.00022	0.995
-15	0.00012	0.972

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-5sUV για $T_{ref}=4^{\circ}C$ και για $T_{ref}=-10^{\circ}C$.



Σχήμα 5.57 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-5sUV ($T_{ref}=4^{\circ}C$).



Σχήμα 5.58 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T - 1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-5sUV ($T_{ref} = -10^\circ C$).

Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-5sUV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.37 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-5sUV ($T_{ref} = 4^\circ C$).

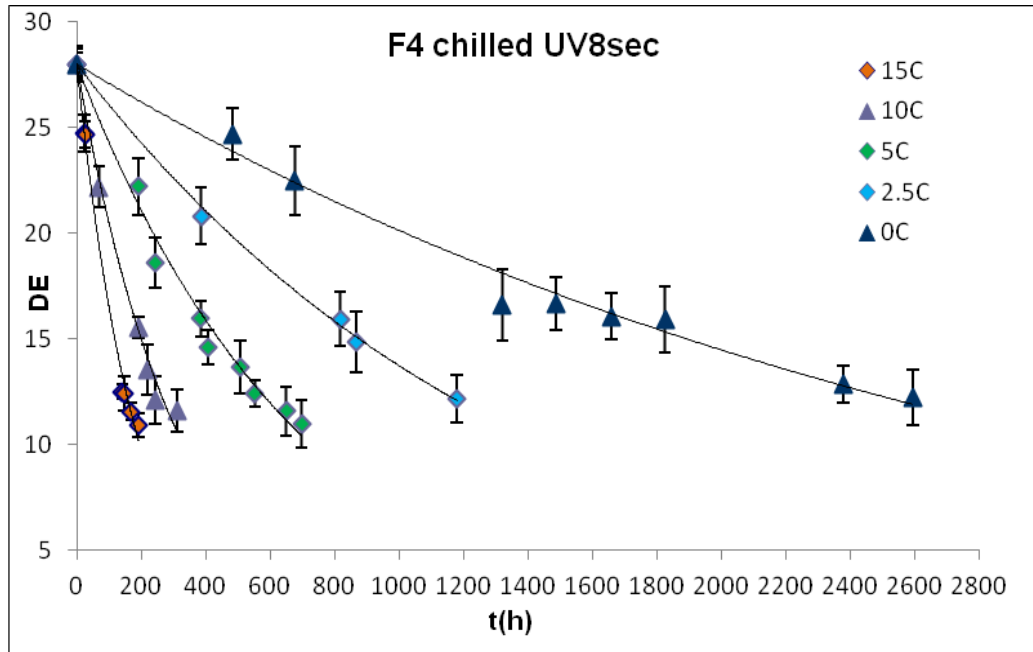
E_A (KJ/mol)	k_A (h ⁻¹)	R^2
140.6	0.0020	0.976

Πίνακας 5.38 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-5sUV ($T_{ref} = -10^\circ C$).

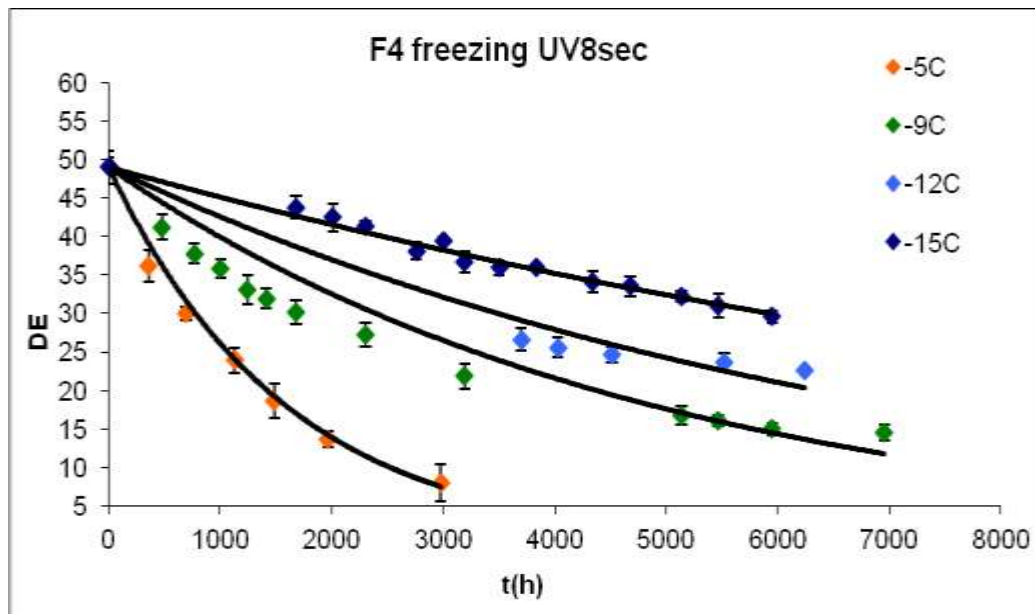
E_A (KJ/mol)	k_A (h ⁻¹)	R^2
109.9	0.0003	0.978

5.3.8 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου F4-8sUV

Στο σχήμα 5.55 παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για τον φωτοχημικό δείκτη F4-8sUV.



Σχήμα 5.59 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη F4-8sUV και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10, 15°C



Σχήμα 5.60 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη F4-8sUV και για θερμοκρασίες -5, -9, -12, -15°C.

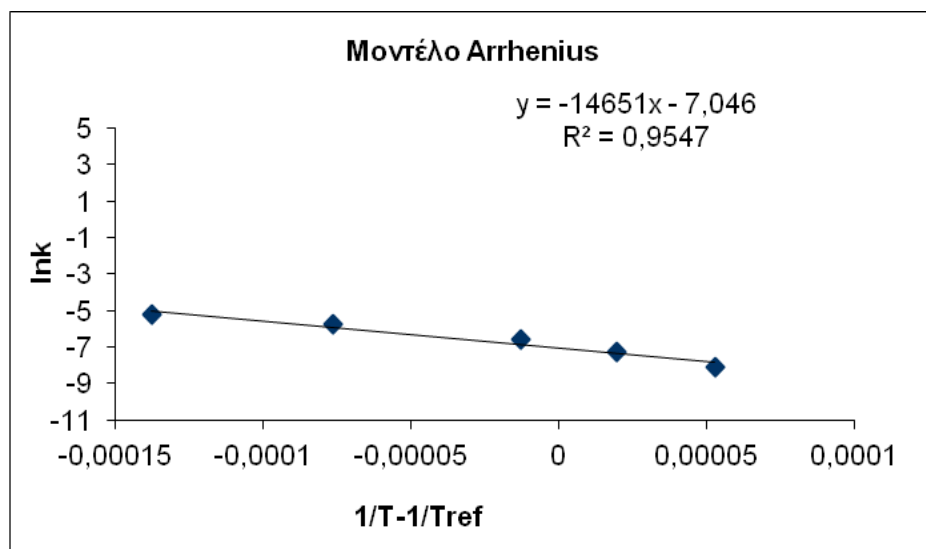
Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη F4-8sUV.

Με εύρεση της μαθηματικής εκθετικής καμπύλης για κάθε θερμοκρασία χωριστά και με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Excel προέκυψε η σταθερά k για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.32 παρουσιάζονται οι σταθερές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία.

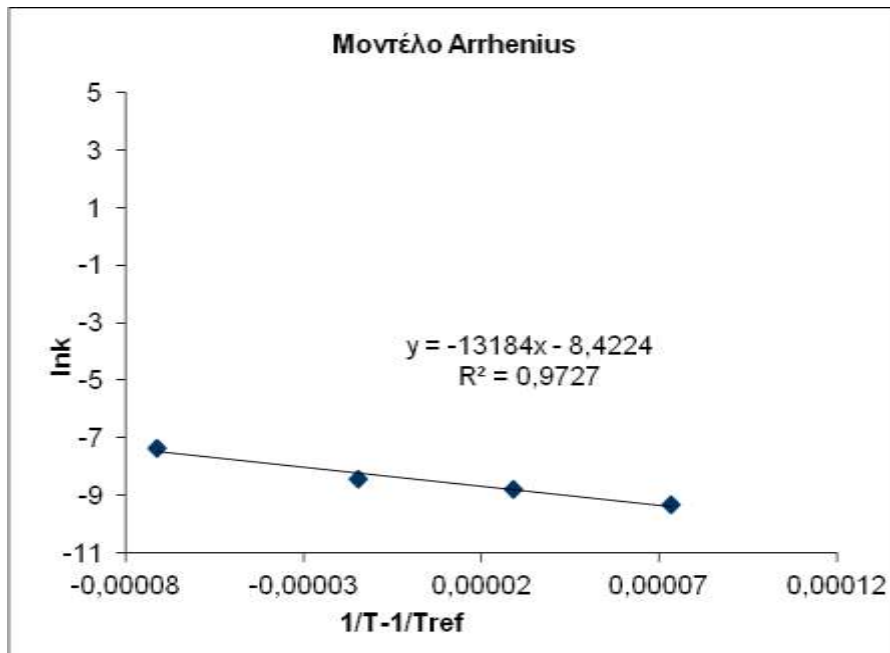
Πίνακας 5.39 Σταθερά k της συνάρτησης απόκρισης $F(Xc)$ του δείκτη F4-8sUV για κάθε θερμοκρασία.

T(°C)	k(h ⁻¹)	R ²
0	0.0003	0.990
2.5	0.0007	0.973
5	0.0014	0.980
10	0.0031	0.986
15	0.0053	0.981
-5	0.00063	0.993
-9	0.00022	0.919
-12	0.00015	0.926
-15	0.00009	0.983

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-8sUV για $T_{ref}=4^{\circ}C$ και για $T_{ref}=-10^{\circ}C$.



Σχήμα 5.61 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-8sUV ($T_{ref}=4^{\circ}C$).



Σχήμα 5.62 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T - 1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-8sUV ($T_{ref} = -10^\circ C$).

Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-8sUV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.40 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-8sUV ($T_{ref} = 4^\circ C$).

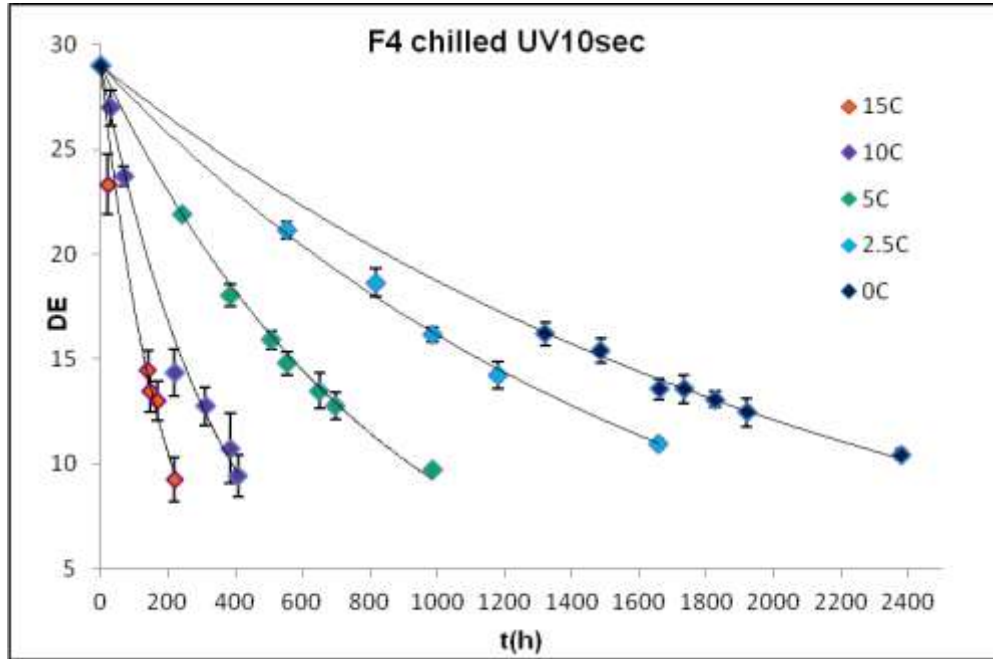
E_A (KJ/mol)	k_A (h^{-1})	R^2
121.8	0.00087	0.955

Πίνακας 5.41 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-8sUV ($T_{ref} = -10^\circ C$).

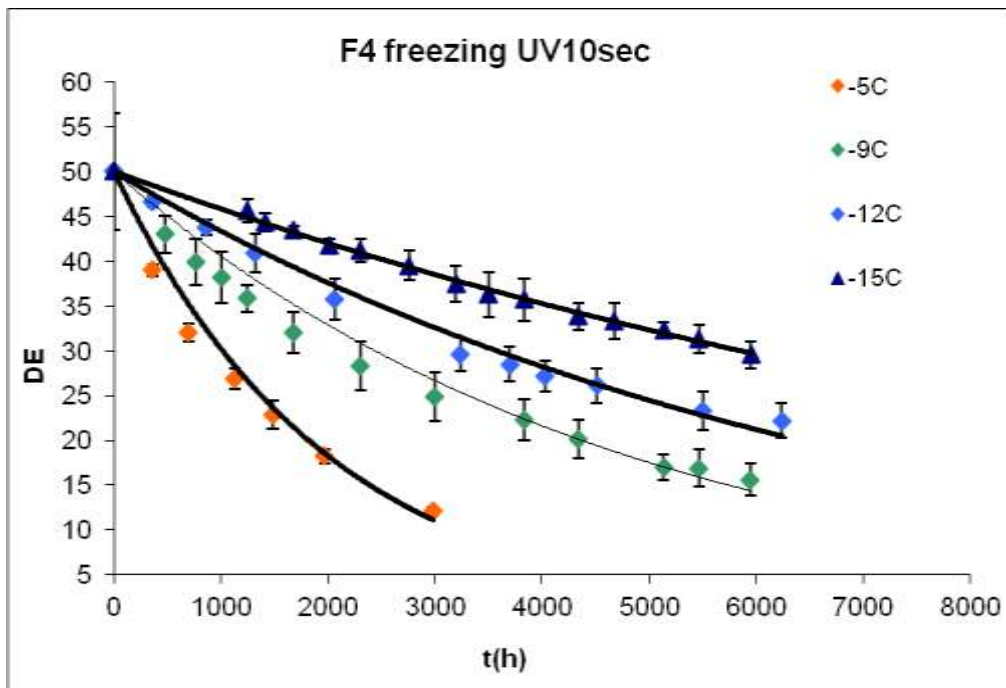
E_A (KJ/mol)	k_A (h^{-1})	R^2
109.6	0.00022	0.973

5.3.9 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου F4-10sUV

Στο σχήμα 5.55 παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για τον φωτοχημικό δείκτη F4-10sUV.



Σχήμα 5.63 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη F4-10sUV και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10, 15°C



Σχήμα 5.64 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη F4-10sUV και για θερμοκρασίες -5, -9, -12, -15°C.

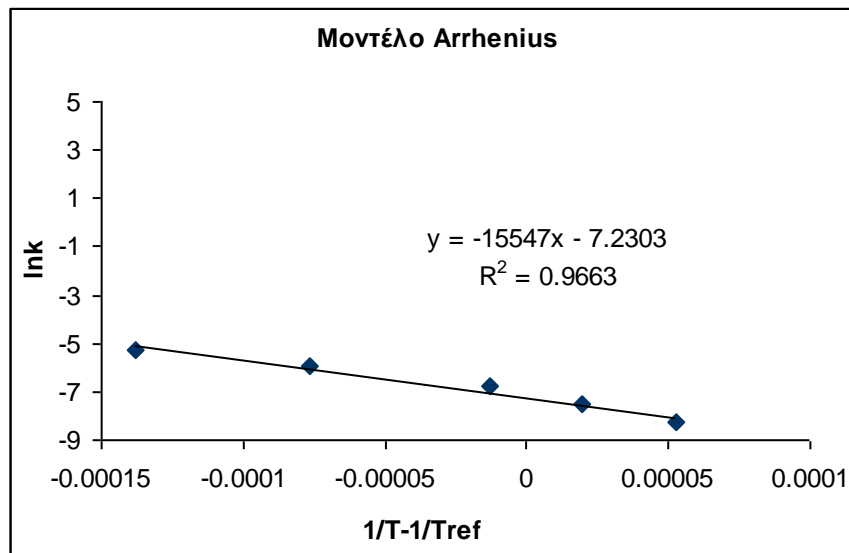
Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη F4-10UV

Με εύρεση της μαθηματικής εκθετικής καμπύλης για κάθε θερμοκρασία χωριστά και με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Excel προέκυψε η σταθερά k για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.35 παρουσιάζονται οι σταθερές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία.

Πίνακας 5.42 Σταθερά k της συνάρτησης απόκρισης $F(X_c)$ του δείκτη F4-10sUV για κάθε θερμοκρασία.

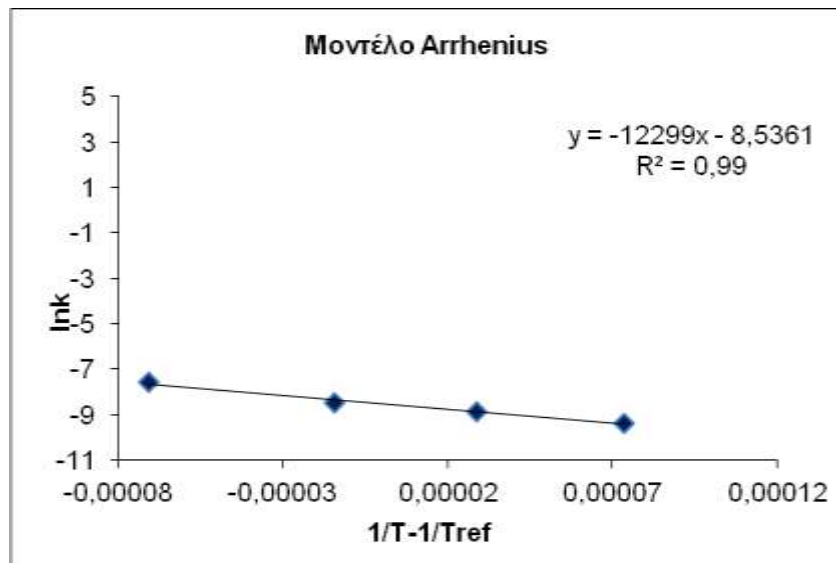
T(°C)	k(h ⁻¹)	R ²
0	0.0003	0.997
2.5	0.0005	0.996
5	0.0012	0.994
10	0.0027	0.988
15	0.0051	0.981
-5	0.00050	0.982
-9	0.00021	0.984
-12	0.00014	0.985
-15	0.00008	0.965

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-10sUV και για $T_{ref}=4^{\circ}C$.



Σχήμα 5.65 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-10sUV ($T_{ref}=4^{\circ}C$).

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-10sUV και για $T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 5.66 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-10sUV ($T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$).

Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-10sUV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.43 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-10sUV ($T_{ref} = 4^{\circ}\text{C}$).

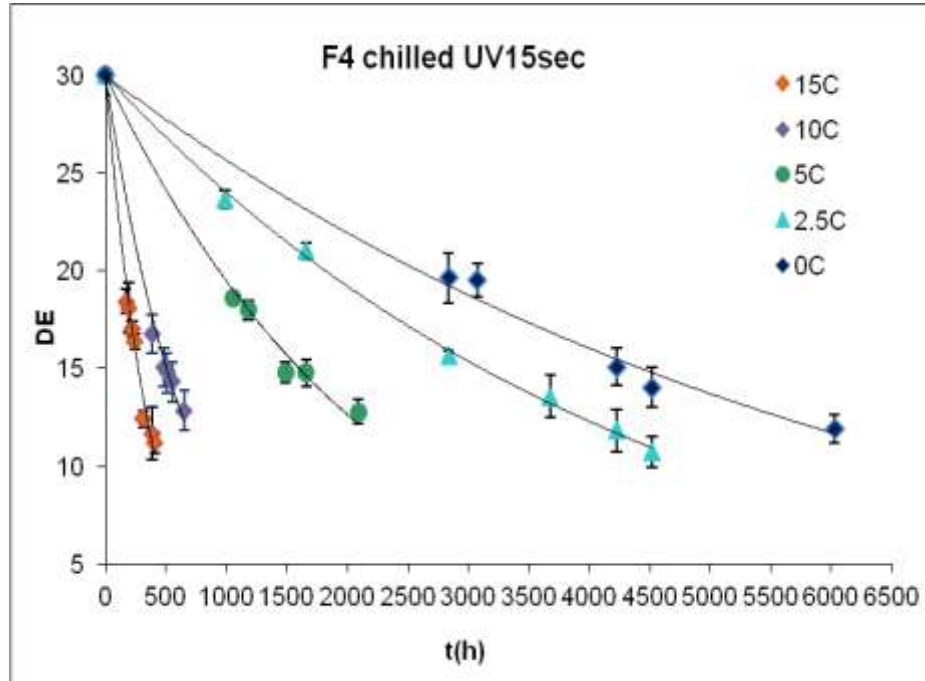
E_A (KJ/mol)	k_A (h^{-1})	R^2
129.3	0.00072	0.966

Πίνακας 5.44 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-10sUV ($T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$).

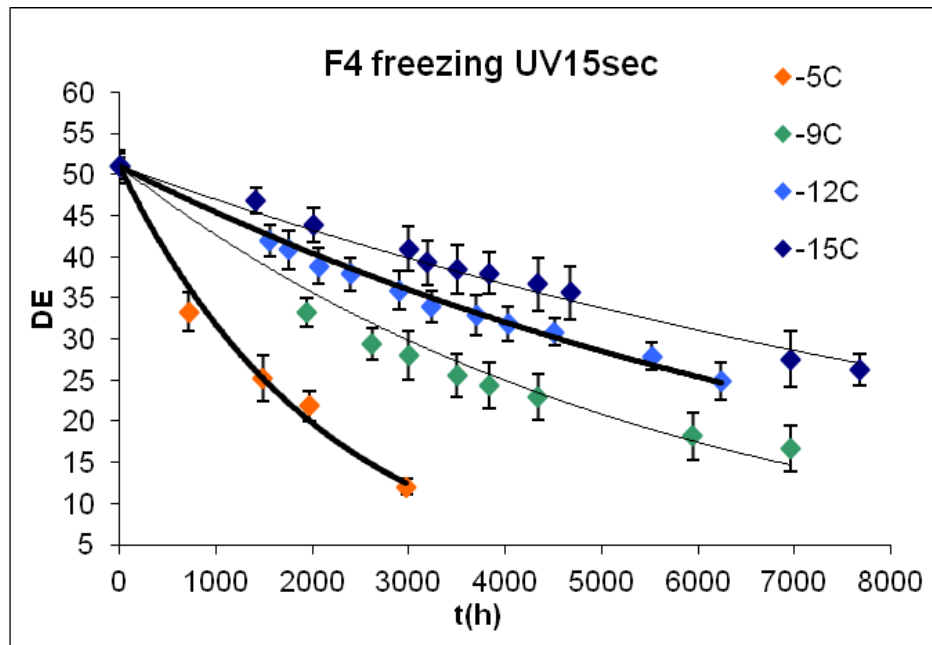
E_A (KJ/mol)	k_A (h^{-1})	R^2
102.3	0.00020	0.990

5.3.10 Κινητική μελέτη των φωτοχημικών ΤΤΙ τύπου F4-15sUV

Στο σχήμα 5.63 παρουσιάζεται το συνολικό διάγραμμα μεταβολής του χρώματος συναρτήσει του χρόνου για τον φωτοχημικό δείκτη F4-15sUV.



Σχήμα 5.67 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη F4-15sUV και για θερμοκρασίες 0, 2.5, 5, 10, 15°C



Σχήμα 5.68 Συνολικό διάγραμμα της συνάρτησης απόκρισης $F(X_C)$ με το χρόνο για τον δείκτη F4-15sUV και για θερμοκρασίες -5, -9, -12, -15°C.

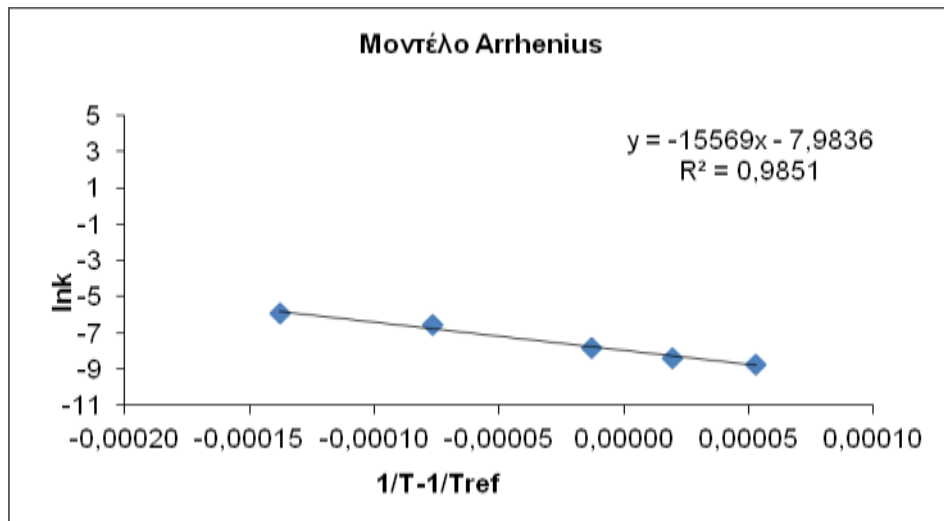
Προσδιορισμός των κινητικών χαρακτηριστικών του δείκτη F4-15UV.

Με εύρεση της μαθηματικής εκθετικής καμπύλης για κάθε θερμοκρασία χωριστά και με τη βοήθεια του υπολογιστικού προγράμματος Excel προέκυψε η σταθερά k για κάθε εφαρμοζόμενη θερμοκρασία. Στον πίνακα 5.35 παρουσιάζονται οι σταθερές k και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 για κάθε θερμοκρασία.

Πίνακας 5.45 Σταθερά k της συνάρτησης απόκρισης $F(X_c)$ του δείκτη F4-15sUV για κάθε θερμοκρασία.

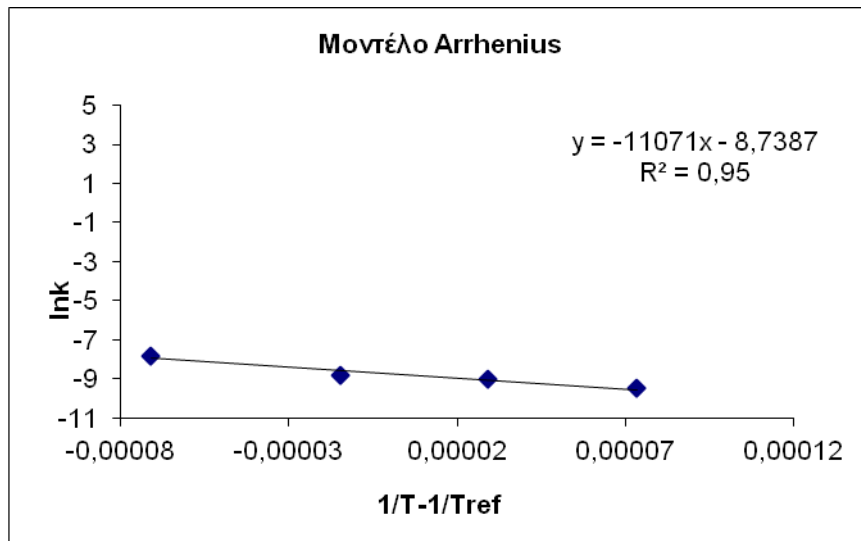
T(°C)	k(h ⁻¹)	R ²
0	0.00016	0.987
2.5	0.00022	0.998
5	0.00040	0.984
10	0.00140	0.987
15	0.00260	0.978
-5	0.00040	0.986
-9	0.00015	0.953
-12	0.00012	0.982
-15	0.00008	0.978

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-15sUV και για $T_{ref}=4^\circ\text{C}$.



Σχήμα 5.69 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-15sUV ($T_{ref}=4^\circ\text{C}$).

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η γραμμική προσαρμογή των $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-10sUV και για $T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$.



Σχήμα 5.70 Γραμμική προσαρμογή του $\ln k$ ως προς $1/T-1/T_{ref}$ για τον δείκτη F4-15sUV ($T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$).

Τα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-15sUV που προέκυψαν από την προηγούμενη επεξεργασία παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Πίνακας 5.46 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-15sUV ($T_{ref} = 4^{\circ}\text{C}$).

E_A (KJ/mol)	k_A (h^{-1})	R^2
129.4	0.00034	0.986

Πίνακας 5.47 Κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη F4-15sUV ($T_{ref} = -10^{\circ}\text{C}$).

E_A (KJ/mol)	k_A (h^{-1})	R^2
92.0	0.00016	0.953

5.4 Διάρκεια ζωής ΤΤΙ

Εκτός από τα κινητικά χαρακτηριστικά των ΤΤΙ τα οποία παρουσιάστηκαν παραπάνω, υπολογίστηκε και η διάρκεια ζωής των μελετημένων ενζυμικών και φωτοχημικών ΤΤΙ σε όλες τις θερμοκρασίες.

Σημειώνεται ότι το οπτικά παρατηρούμενο τελικό σημείο των ενζυμικών ΤΤΙ αντιστοιχεί στο τέλος της εκθετικής φάσης σε τιμή απόκρισης $X = \text{norm}(a+b) = 0.8$, ενώ το τελικό σημείο των φωτοχημικών ΤΤΙ αντιστοιχεί σε μεταβολή χρώματος ΔE ίση με 9.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι διάρκειες ζωής τόσο των ενζυμικών, όσο και των φωτοχημικών ΤΤΙ στις διάφορες θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων.

Πίνακας 5.48 Διάρκεια ζωής σε **μέρες** των ενζυμικών ΤΤΙ για θερμοκρασίες ψύξης με βάση τα πειράματα.

Είδος Ενζυμικού ΤΤΙ					
T(°C)	M-1U	M-2U	M-4U	M-6U	M-10U
0	299	200	133	107	70
2.5	213	117	75	60	40
5	132	76	44	36	30
10	71	34	22	18	12
15	34	26	13	12	7

Πίνακας 5.49 Διάρκεια ζωής σε **μέρες** των ενζυμικών ΤΤΙ για θερμοκρασίες κατάψυξης με βάση τα πειράματα.

Είδος Ενζυμικού ΤΤΙ					
T(°C)	M-1U	M-2U	M-4U	M-6U	M-10U
-5	377	272	215	183	124
-9	705	456	358	282	249
-12	943	727	518	449	354
-15	1345	1028	725	519	478

Πίνακας 5.50 Διάρκεια ζωής σε μέρες των φωτοχημικών On –Vu B1 TTI's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες ψύξης με βάση τα πειράματα.

T(°C)	OnVuB1-1sUV	OnVuB1-2sUV	OnVu B1-3sUV	OnVu B1-4sUV	OnVu B1-6sUV
0	69	113	193	295	333
2.5	16	35	53	74	100
5	9	16	25	37	43
10	37h	71h	5	7	9
15	17h	31h	45h	55h	64h

Πίνακας 5.51 Διάρκεια ζωής σε μέρες των φωτοχημικών On –Vu B1 TTI's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες κατάψυξης με βάση τα πειράματα.

T(°C)	OnVuB1-1sUV	OnVuB1-2sUV	OnVu B1-3sUV	OnVu B1-4sUV	OnVuB1-6sUV
-5	116	142	168	206	245
-9	222	340	402	476	522
-12	361	486	556	635	712
-15	849	1172	1185	1209	1507

Πίνακας 5.52 Διάρκεια ζωής σε μέρες των φωτοχημικών F4 TTI's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες ψύξης με βάση τα πειράματα.

T(°C)	F4_3sUV	F4_5sUV	F4_8sUV	F4_10sUV	F4_15sUV
0	32	46	158	195	314
2.5	12	32	68	90	228
5	8	25	34	41	125
10	67h	7	15	18	36
15	26h	47h	9	10	19

Πίνακας 5.53 Διάρκεια ζωής σε μέρες των φωτοχημικών F4 TTI's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες κατάψυξης με βάση τα πειράματα.

T(°C)	F4_3sUV	F4_5sUV	F4_8sUV	F4_10sUV	F4_15sUV
-5	61	81	112	143	181
-9	148	225	321	340	482
-12	200	317	471	510	602
-15	358	581	785	871	951

5.5 Προσδιορισμός συνολικών μαθηματικών μοντέλων της απόκρισης των ενζυμικών και φωτοχημικών ΤΤΙ.

Λαμβάνοντας υπόψη το σύνολο των αποτελεσμάτων των ενζυμικών και φωτοχημικών ΤΤΙ προσδιορίστηκε ένα συνολικό μαθηματικό μοντέλο για τα ενζυμικά ΤΤΙ τύπου Μ, καθώς και για τα φωτοχημικά ΤΤΙ OnVu B1 και F4. Το μαθηματικό αυτό μοντέλο περιγράφει την εξάρτηση της απόκρισης των ΤΤΙ από τη θερμοκρασία και το χρόνο.

5.5.1 Προσδιορισμός συνολικού μαθηματικού μοντέλου των Μ-ενζυμικών ΤΤΙ

Για τα ενζυμικά ΤΤΙ τύπου Μ το συνολικό μαθηματικό μοντέλο που προσδιορίστηκε περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$X = F(X_C) = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{k_{1ref(c=1)} * C^{-a} * \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] - t}{k_{2ref(c=1)} * C^{-b} * \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]} \right)} \quad (5.6)$$

Το συγκεκριμένο μοντέλο περιγράφει την εξάρτηση της απόκρισης των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου Μ από το χρόνο αποθήκευσης, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση ενζύμου των ΤΤΙ.

Με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SYSTAT 10.2 Statistics 2002, SPCC Inc., Chicago, III, USA) υπολογίστηκαν οι παράμετροι της εξίσωσης 5.6 για τη ψύξη και για την κατάψυξη όπως παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

***Πίνακας 5.54** Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου Μ συναρτήσει της συγκέντρωσης υποστρώματος για την ψύξη ($T_{ref}=4^{\circ}C$).*

Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
Ea (kJ/mol)	105.2
k_{1ref(c=1)} (h⁻¹)	3006.54
k_{2ref(c=1)} (h⁻¹)	728.11
a	0.678
b	0.693
R²	0.911

Πίνακας 5.55 Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου **M** συναρτήσει της συγκέντρωσης υποστρώματος για την κατάψυξη ($T_{ref} = -10^{\circ}C$).

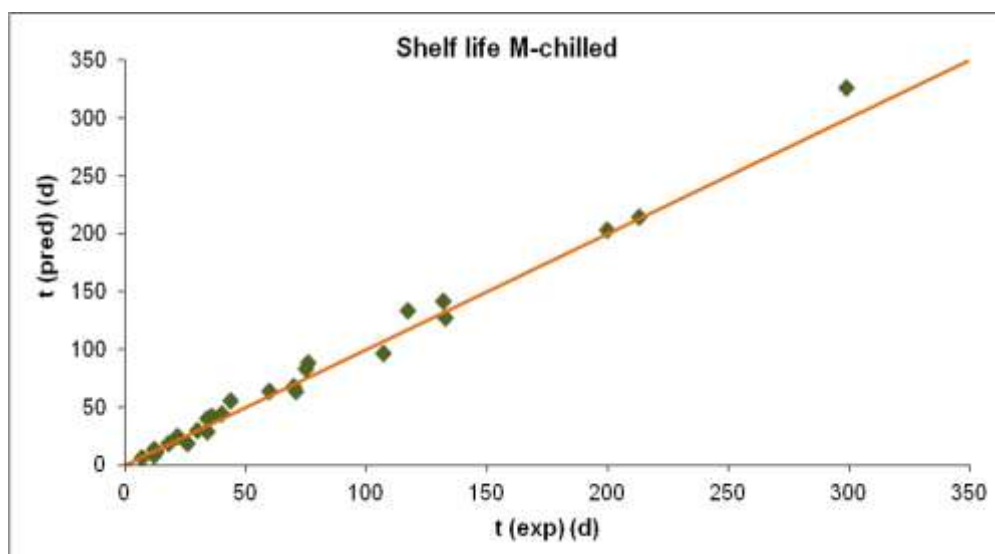
Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
Ea (kJ/mol)	81.5
k_{1ref(c=1)} (h⁻¹)	12757.76
k_{2ref(c=1)} (h⁻¹)	3864.44
a	0.405
b	0.547
R²	0.961

Σύμφωνα με το μοντέλο των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου M όπως φαίνεται στην εξίσωση 5.6 εναλλάσσοντας τις συγκεντρώσεις του υποστρώματος για κάθε θερμοκρασία ψύξης και κατάψυξης προέκυψαν οι παρακάτω θεωρητικοί χρόνοι ζωής.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται αναλυτικά οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής των ΤΤΙ με βάση τα μοντέλα που υπολογίστηκαν παραπάνω.

Πίνακας 5.56 Θεωρητικοί χρόνοι ζωής σε μέρες των ενζυμικών ΤΤΙ για θερμοκρασίες ψύξης.

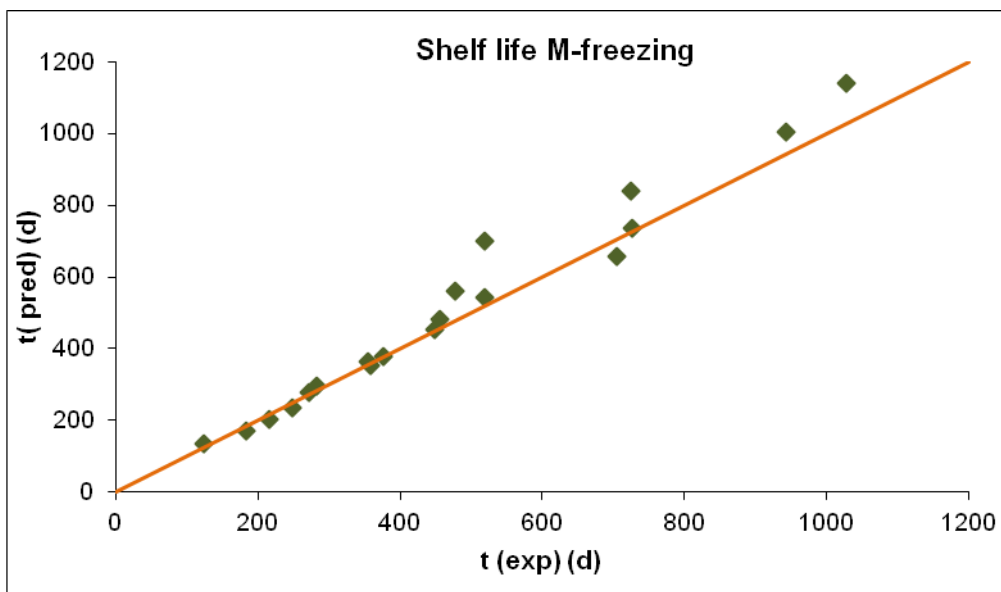
T(°C)	Είδος Ενζυμικού ΤΤΙ				
	M-1U	M-2U	M-4U	M-6U	M-10U
0	326	203	127	96	68
2.5	214	134	83	63	45
5	142	89	55	42	30
10	64	40	25	19	13
15	29	18	11	9	6



Σχήμα 5.71 Γραμμική απεικόνιση πειραματικών και θεωρητικών χρόνων ζωής ενζυμικού ΤΤΙ τύπου M σε θερμοκρασίες ψύξης.

Πίνακας 5.57 Θεωρητικοί χρόνοι ζωής σε **μέρες** των ενζυμικών ΤΤΙ για θερμοκρασίες κατάψυξης.

T(°C)	Είδος Ενζυμικού ΤΤΙ				
	M-1U	M-2U	M-4U	M-6U	M-10U
-5	377	277	204	170	136
-9	656	481	354	296	237
-12	1004	737	542	454	362
-15	1553	1140	839	702	561



Σχήμα 5.72 Γραμμική απεικόνιση πειραματικών και θεωρητικών χρόνων ζωής ενζυμικού ΤΤΙ τύπου Μ σε θερμοκρασίες κατάψυξης.

5.5.2 Προσδιορισμός μαθηματικού μοντέλου των φωτοχημικών ΤΤΙ OnVu- B1 και F4

Για τα φωτοχημικά ΤΤΙ το μαθηματικό μοντέλο που προσδιορίστηκε περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$k = k_{ref (T_{ref}, t_c=1s)} * t_c^{-a} * \exp\left(\frac{-Ea}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (5.7)$$

Το συγκεκριμένο μαθηματικό μοντέλο περιγράφει την εξάρτηση του ρυθμού απόκρισης των φωτοχημικών ΤΤΙ από τη θερμοκρασία και το χρόνο έκθεσης του ΤΤΙ στην υπεριώδη ακτινοβολία (t_c).

On-Vu B1

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων της παραπάνω εξίσωσης για τα ΤΤΙ τύπου OnVu- B1 έγινε επεξεργασία του συνόλου των αποτελεσμάτων που προέκυψαν ύστερα από έκθεση τους στην υπεριώδη ακτινοβολία σε χρόνους 1, 2, 3, 4 και 6s.

Με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SYSTAT 10.2 Statistics 2002, SPCC Inc., Chicago, Ill, USA) προσδιορίστηκαν οι παράμετροι της παραπάνω εξίσωσης (5.7).

Πίνακας 5.58 Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των φωτοχημικών ΤΤΙ **On-Vu B1** για θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref}=4^{\circ}C$.

OnVu- B1	
Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
$k_{ref} (h^{-1})$	0.004
α	0.946
Ea (kJ/mol)	176.0
R^2	0.984

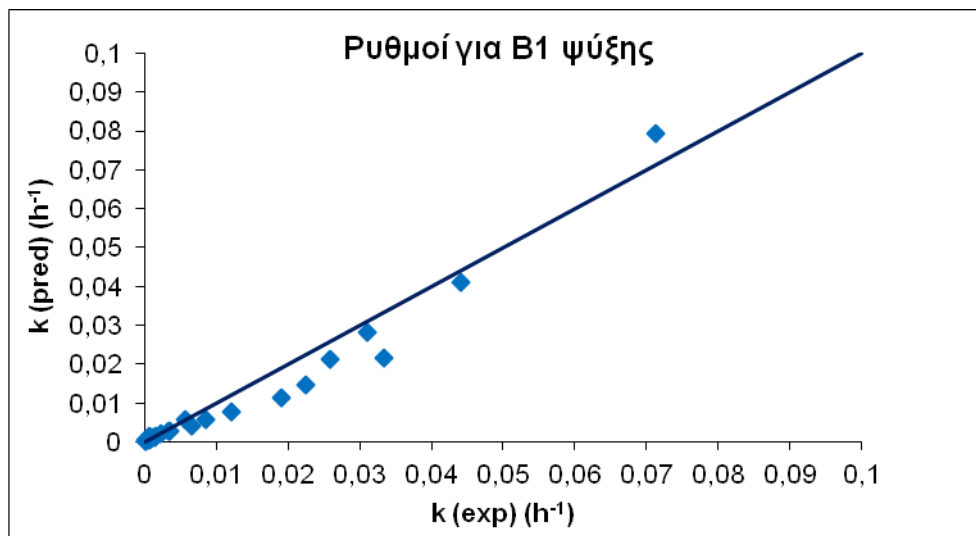
Πίνακας 5.59 Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των φωτοχημικών ΤΤΙ **On-Vu B1** για θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref}=-10^{\circ}C$.

OnVu- B1	
Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
$k_{ref} (h^{-1})$	0.0002
α	0.251
Ea (kJ/mol)	120.7
R^2	0.981

Σύμφωνα με το μοντέλο των φωτοχημικών ΤΤΙ On-Vu B1 όπως φαίνεται στον τύπο 5.7 εναλλάσσοντας το χρόνο έκθεσης του ΤΤΙ στην υπεριώδη ακτινοβολία (t_c) για κάθε θερμοκρασία ψύξης και κατάψυξης προέκυψαν οι παρακάτω θεωρητικοί χρόνοι ζωής στους πίνακες και οι αντίστοιχοι ρυθμοί (k) των διαγραμμάτων.

Πίνακας 5.60 Θεωρητικοί χρόνοι ζωής σε μέρες των φωτοχημικών On –Vu B1 ΤΤΙ's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες ψύξης.

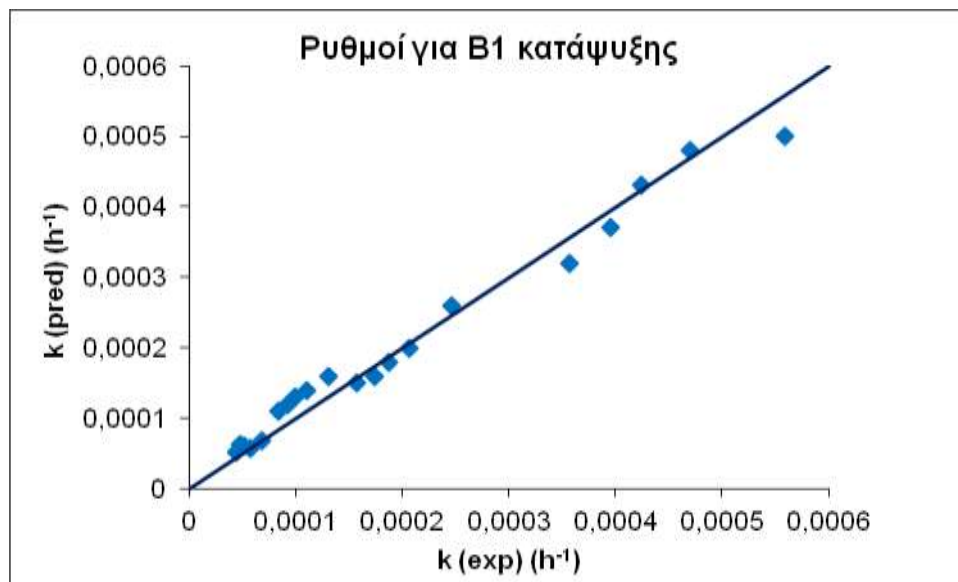
T(°C)	OnVuB1- 1sUV	OnVuB1- 2sUV	OnVu B1- 3sUV	OnVu B1- 4sUV	OnVu B1- 6sUV
0	37	78	116	156	233
2.5	18	38	58	77	115
5	9	19	29	39	58
10	57h	5	8	10	15
15	15h	32h	49h	66h	99h



Σχήμα 5.73 Συσχέτιση πειραματικών και θεωρητικών ρυθμών μεταβολής απόκρισης φωτοχημικού ΤΤΙ τύπου On-Vu B1 σε θερμοκρασίες ψύξης.

Πίνακας 5.61 Διάρκεια ζωής σε μέρες των φωτοχημικών *On-Vu B1* ΤΤΙ's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες κατάψυξης.

T(°C)	OnVuB1-1sUV	OnVuB1-2sUV	OnVu B1-3sUV	OnVu B1-4sUV	OnVuB1-6sUV
-5	103	145	170	193	219
-9	234	328	386	438	498
-12	441	617	726	823	937
-15	841	1177	1386	1570	1787



Σχήμα 5.74 Συσχέτιση πειραματικών και θεωρητικών ρυθμών μεταβολής απόκρισης φωτοχημικού ΤΤΙ τύπου *On-Vu B1* σε θερμοκρασίες κατάψυξης.

Παρατηρείται ότι οι πειραματικοί ρυθμοί απόκρισης των φωτοχημικών ΤΤΙ *On-Vu B1* έχουν ελάχιστη απόκλιση από τους ρυθμούς k που πρόεκυψαν από το κινητικό μοντέλο που βρέθηκε παραπάνω για τον συγκεκριμένο τύπο ΤΤΙ.

F4

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων της παραπάνω εξίσωσης για τα TTI τύπου F4 έγινε επεξεργασία του συνόλου των αποτελεσμάτων που προέκυψαν ύστερα από έκθεση τους στην υπεριώδη ακτινοβολία σε χρόνους 3, 5, 8, 10, 15s.

Με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SYSTAT 10.2 Statistics 2002, SPCC Inc., Chicago, Ill, USA) προσδιορίστηκαν οι παράμετροι της παραπάνω εξίσωσης (5.7) (Πίνακας 5.47).

Πίνακας 5.62 Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των φωτοχημικών TTI F4 για θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref}=4^{\circ}C$.

F4	
Παράμετρος $k_{ref} (h^{-1})$	Εκτιμώμενη τιμή 0.0026
α	1.588
$E_a (kJ/mol)$	135.7
R^2	0.981

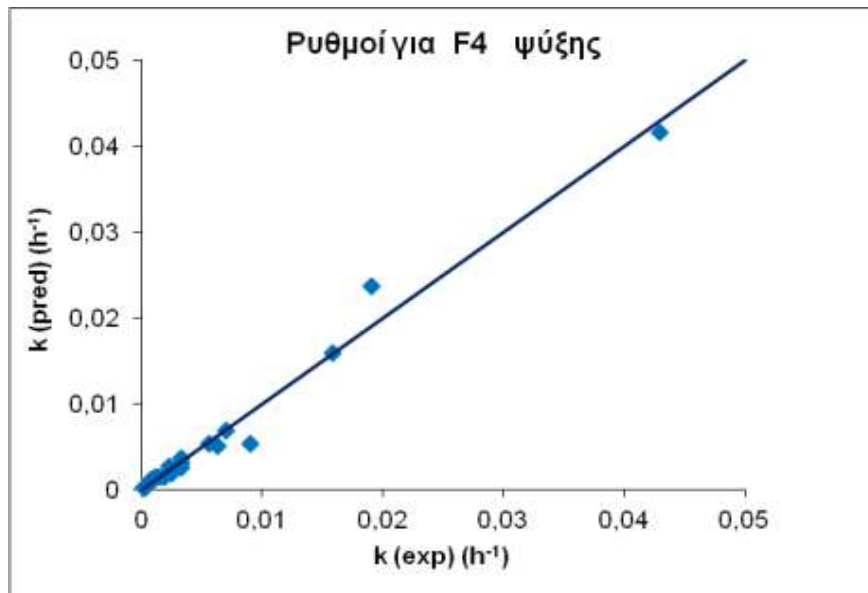
Πίνακας 5.63 Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των φωτοχημικών TTI F4 για θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref}=-10^{\circ}C$.

F4	
Παράμετρος $k_{ref} (h^{-1})$	Εκτιμώμενη τιμή 0.0008
α	0.600
$E_a (kJ/mol)$	117.9
R^2	0.982

Με τον ίδιο τρόπο που υπολογίστηκαν οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής για τα φωτοχημικά TTI On -Vu B1, εναλλάσσοντας το χρόνο έκθεσης του TTI στην υπεριώδη ακτινοβολία (t_c) για κάθε θερμοκρασία ψύξης και κατάψυξης προέκυψαν οι παρακάτω θεωρητικοί χρόνοι ζωής στους πίνακες και οι αντίστοιχοι ρυθμοί (k) των διαγραμμάτων.

Πίνακας 5.64 Διάρκεια ζωής σε μέρες των φωτοχημικών F4 TTI's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες ψύξης με βάση τα πειράματα.

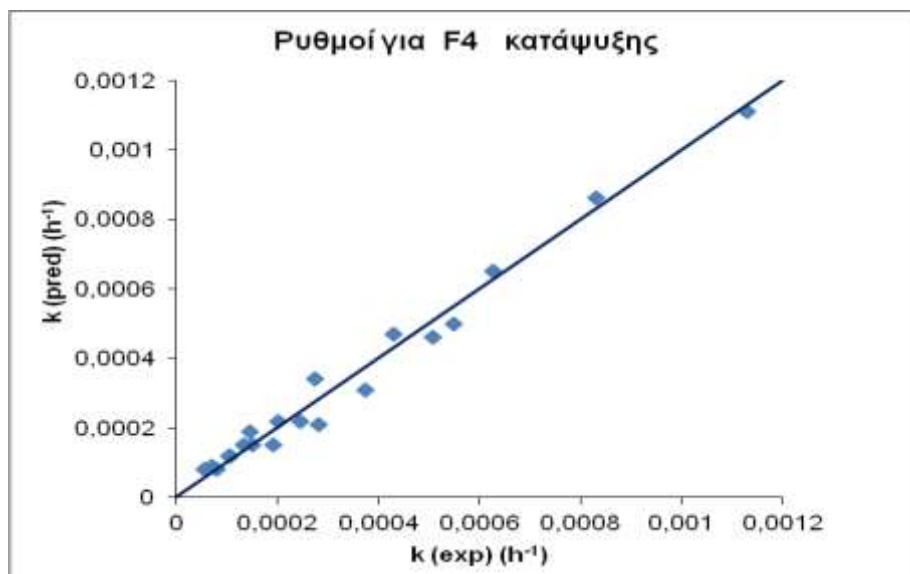
T(°C)	F4_3sUV	F4_5sUV	F4_8sUV	F4_10sUV	F4_15sUV
0	23	54	117	172	337
2.5	13	31	68	100	196
5	8	18	40	59	115
10	67h	7	14	21	41
15	25h	57h	5	8	15



Σχήμα 5.75 Συσχέτιση πειραματικών και θεωρητικών ρυθμών μεταβολής απόκρισης φωτοχημικού ΤΤΙ τύπου F4 σε θερμοκρασίες ψύξης.

Πίνακας 5.65 Διάρκεια ζωής σε μέρες των φωτοχημικών F4 ΤΤΙ's για τους διάφορους χρόνους έκθεσης τους στην υπεριώδη ακτινοβολία για θερμοκρασίες κατάψυξης με βάση τα πειράματα.

T(°C)	F4_3sUV	F4_5sUV	F4_8sUV	F4_10sUV	F4_15sUV
-5	60	84	113	130	168
-9	134	187	251	290	374
-12	248	346	464	537	693
-15	466	650	872	1009	1302



Σχήμα 5.76 Συσχέτιση πειραματικών και θεωρητικών ρυθμών μεταβολής απόκρισης φωτοχημικού ΤΤΙ τύπου F4 σε θερμοκρασίες κατάψυξης.




ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Κινητική μελέτη των παραγόντων αλλοίωσης σε νωπά χέλια συσκευασμένα σε MAP και σε κατεψυγμένα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία - blue shark





6.1 Εισαγωγή

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μετρήθηκε το μικροβιακό φορτίο σε δείγματα νωπών χελιών, συσκευασμένων υπό συνθήκες τροποποιημένης ατμόσφαιρας (MAP) με σύσταση αερίων 1% O₂ / 43% CO₂ / 56% N₂, τα οποία αποθηκεύτηκαν σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες (0, 5 και 10°C) .

Μετρήθηκε για την αλλοίωση στους ιχθύες:

-  η ολική μικροβιακή χλωρίδα (TVC),
-  ο πληθυσμός των *Pseudomonas sp.* (CFC) και
-  ο πληθυσμός των γαλακτικών βακτηρίων (MRS) στα δείγματα νωπών χελιών.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν οι ακόλουθες μετρήσεις

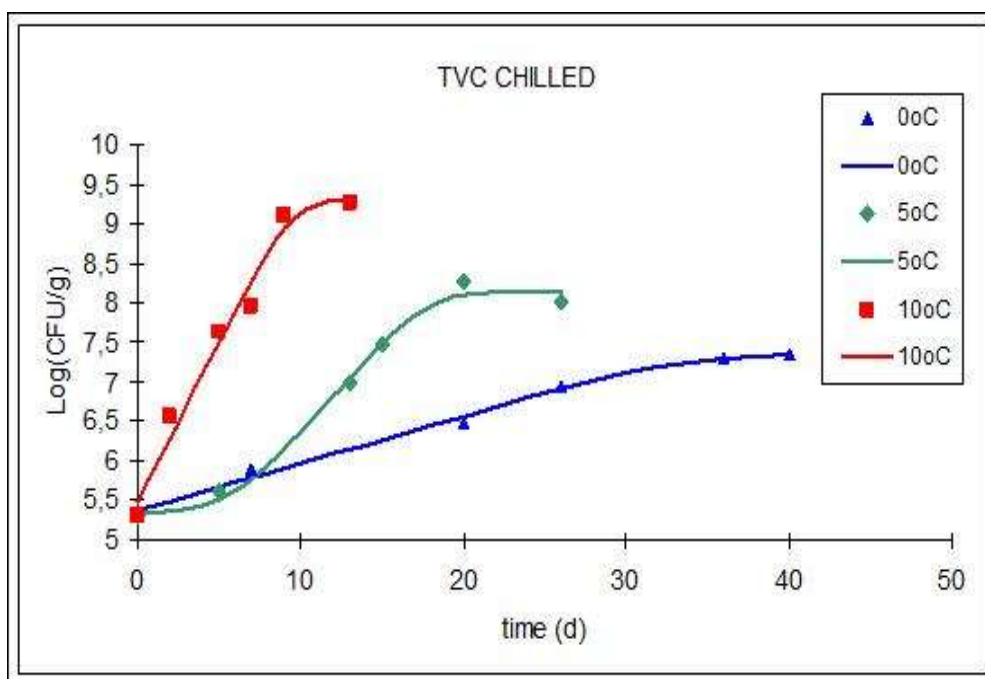
-  Μέτρηση pH
-  Μέτρηση αέριας σύστασης
-  Μέτρηση οξείδωσης λιπαρών με τη μέθοδο TBA
-  Προσδιορισμός Ολικών Πτητικών Αζωτούχων Ενώσεων (TVB-N)

Η ίδια πειραματική διαδικασία επεξεργασίας αποτελεσμάτων ακολουθήθηκε και για τα κατεψυγμένα δείγματα γλαυκοκαρχαρία – blue shark

6.2 Αποτελέσματα μικροβιολογικών αναλύσεων

6.2.1 Μέτρηση μικροβιακού φορτίου σε νωπά χέλια συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP και προσαρμογή στο μοντέλο Baranyi

Παρακάτω παρουσιάζονται οι καμπύλες ανάπτυξης της ολικής μικροβιακής χλωρίδας για τα δείγματα νωπών χελιών συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP σε θερμοκρασίες συντήρησης 0, 5 και 10°C. Τα σημεία είναι οι πειραματικές μετρήσεις και οι συνεχείς καμπύλες προκύπτουν από την προσαρμογή στο μοντέλο Baranyi.



Σχήμα 6.1 Καμπύλη ανάπτυξης της ολικής μικροβιακής χλωρίδας (TVC) σε δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP σε θερμοκρασίες 0, 5 και 10°C

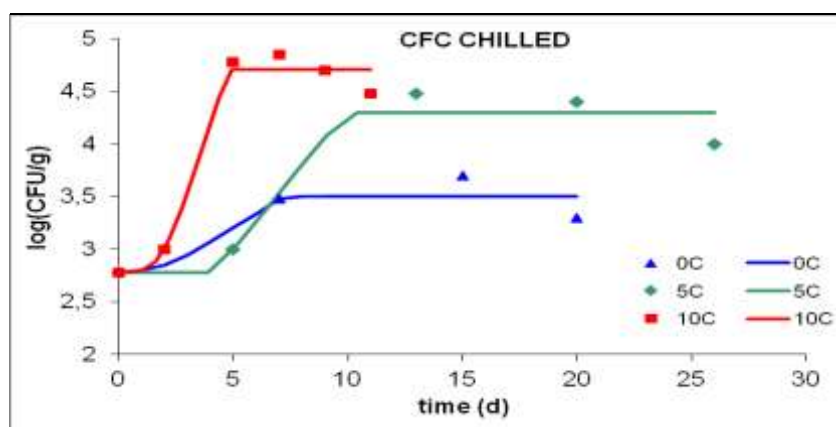
Παρατηρείται στην περίπτωση των συσκευασμένων υπό MAP νωπού χελιού ότι η υψηλότερη θερμοκρασία οδήγησε και σε ταχύτερη ανάπτυξη μικροοργανισμών.

Στη συνέχεια παρατίθενται οι τιμές των εκθετικών ρυθμών ανάπτυξης των μικροοργανισμών που προέκυψαν με χρήση του μοντέλου Baranyi.

Πίνακας 6.1. Εκθετικοί ρυθμοί ανάπτυξης ολικής μικροβιακής χλωρίδας (TVC) σε δείγματα νωπού χελιού υπό συνθήκες MAP σε θερμοκρασίες 0, 5 και 10°C

Θερμοκρασία συντήρησης (°C)	0	5	10
k (d⁻¹)	0.0600	0.2303	0.4015

Ακολουθούν οι καμπύλες ανάπτυξης των *Pseudomonas sp.* στα δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP και οι εκθετικοί ρυθμοί ανάπτυξης αυτών των μικροοργανισμών.



Σχήμα 6.2 Καμπύλη ανάπτυξης των *Pseudomonas sp.* σε δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP σε θερμοκρασίες 0, 5 και 10°C

Πίνακας 6.2 Εκθετικοί ρυθμοί ανάπτυξης των *Pseudomonas sp.* (k) σε δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP σε θερμοκρασίες 0, 5 και 10°C

Θερμοκρασία συντήρησης (°C)	0	5	10
$k(d^{-1})$	0.1393	0.2652	0.6489

Παρατηρώντας την καμπύλη ανάπτυξης των μικροοργανισμών *Pseudomonas sp.* στα δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP, εμφανίζεται αρχικά μικρή αύξηση του μικροβιακού φορτίου και στη συνέχεια σταθεροποίηση και μείωση. Η συμπεριφορά αυτή πιθανώς να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες που δρουν ανασταλτικά στην ανάπτυξή τους, όπως η μικρή αρχική σύσταση O_2 (αερόβιος μικροοργανισμός) στη συσκευασία, στην ύπαρξη και ανάπτυξη ανταγωνιστικής μικροχλωρίδας στα δείγματα, στη μείωση του pH κ.α..

- Στα νωπά δείγματα χελιού συσκευασμένων σε MAP δεν παρατηρήθηκε ανάπτυξη γαλακτικών βακτηρίων καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων σε όλες τις θερμοκρασίες. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε αντίθεση με συμπεράσματα της βιβλιογραφίας που παρουσιάζουν τα γαλακτικά βακτήρια ως κυρίαρχους αλλοιογόνους μικροοργανισμούς των τροφίμων συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP.
- Για την εκτίμηση λοιπόν της διατηρησιμότητας των νωπών χελιών συσκευασμένων σε συνθήκες MAP θα λάβουμε υπόψη το ολικό μικροβιακό φορτίο (TVC)

6.2.1.1 Εξάρτηση του ρυθμού ανάπτυξης των μικροοργανισμών από τη θερμοκρασία συντήρησης

Τα παραπάνω αποτελέσματα προσαρμόστηκαν στη γραμμικοποιημένη εκδοχή της εξίσωσης Arrhenius, με σκοπό τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η εκδοχή της εξίσωσης Arrhenius:

$$\ln k = \ln k_{ref} + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \quad (6.2)$$

όπου

k η σταθερά του ρυθμού ανάπτυξης των μικροοργανισμών

k_{ref} η αντίστοιχη σταθερά στη θερμοκρασία αναφοράς (4°C)

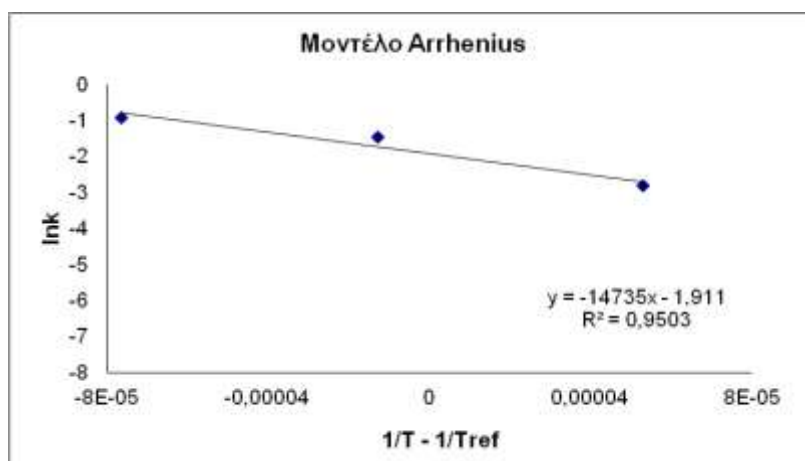
E_a η ενέργεια ενεργοποίησης

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8,314 J/mol·K)

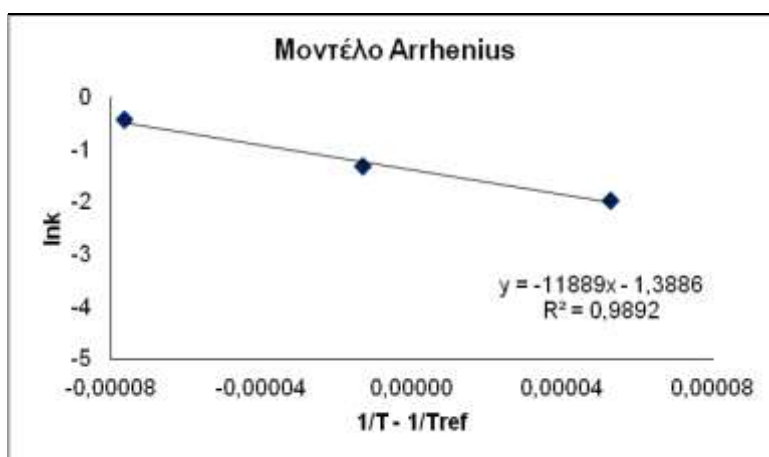
T η απόλυτη θερμοκρασία (K).

6.2.1.2 Μελέτη νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP

Τα αποτελέσματα της εφαρμογής του μοντέλου Arrhenius στους ρυθμούς ανάπτυξης της ολικής μικροβιακής χλωρίδας και των *Pseudomonas sp.* στα δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



Σχήμα 6.3 Εφαρμογή του μοντέλου Arrhenius στους ρυθμούς ανάπτυξης της ολικής μικροβιακής χλωρίδας σε δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP σε θερμοκρασίες 0, 5 και 10°C



Σχήμα 6.4 Εφαρμογή του μοντέλου Arrhenius στους ρυθμούς ανάπτυξης των *Pseudomonas sp.* σε δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP σε θερμοκρασίες 0, 5 και 10°C

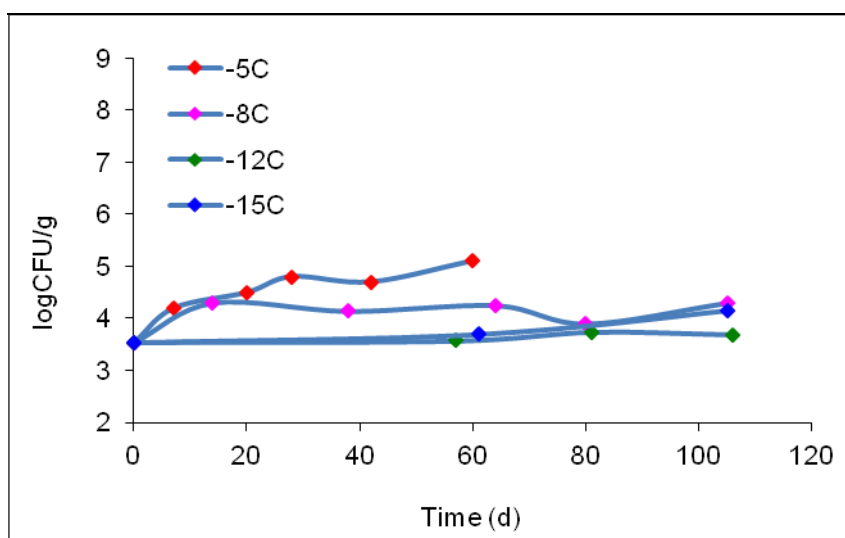
Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτουν οι τιμές E_a και k_{ref} του παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 6.3 Τιμές E_a και k_{ref} υπολογιζόμενες από τη σχέση Arrhenius με βάση τους μελετηθέντες μικροοργανισμούς ($T_{ref}=4^\circ\text{C}$)

ΧΕΛΙ	$E_a(\text{kJ/mol})$	$k_{ref}(\text{d}^{-1})$
Ολική μικροβιακή χλωρίδα (TVC)	122.5	0.1479
<i>Pseudomonas sp.</i> (CFC)	98.85	0.2494

6.2.2 Μέτρηση μικροβιακού φορτίου σε κατεψυγμένο γλαυκοκαρχαρία – blue shark

Οι ιχθύες σε θερμοκρασίες κατάψυξης δεν εμφανίζουν ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου. Παρακάτω κατασκευάστηκε συγκριτικό διάγραμμα της μεταβολής της ολικής μικροβιακής χλωρίδας στα δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία – *blue shark* συναρτήσει του χρόνου.

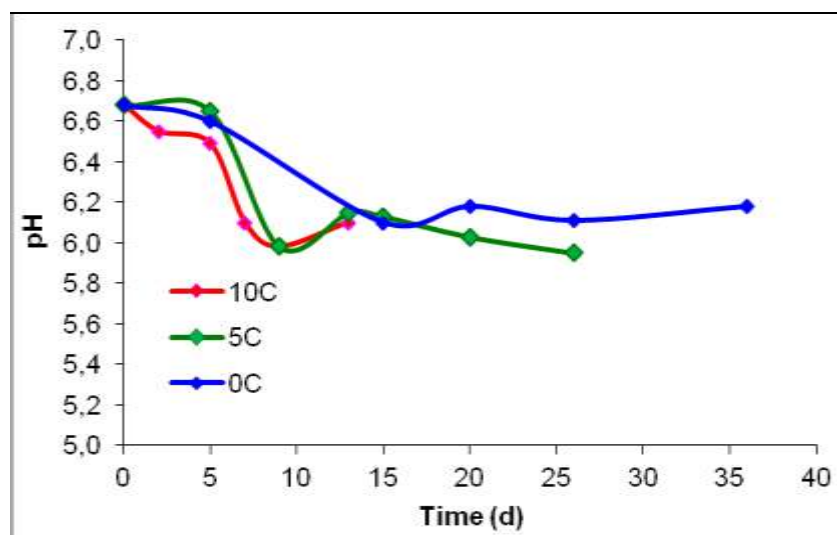


Σχήμα 6.5 Καμπύλη ανάπτυξης της ολικής μικροβιακής χλωρίδας (TVC) σε δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία – *blue shark* σε θερμοκρασίες -5, -8, -12 και -15°C

Όπως αναμενόταν, δεν παρατηρήθηκε αύξηση του μικροβιακού φορτίου σε θερμοκρασίες κατάψυξης. Συνεπώς δεν κρίνεται σημαντικός παράγοντας αλλοίωσης η ανάπτυξη μικροοργανισμών σε θερμοκρασίες κατάψυξης και δεν υπάρχει κινητικό μοντέλο ανάπτυξης.

6.3 Πορεία και εξέλιξη του pH

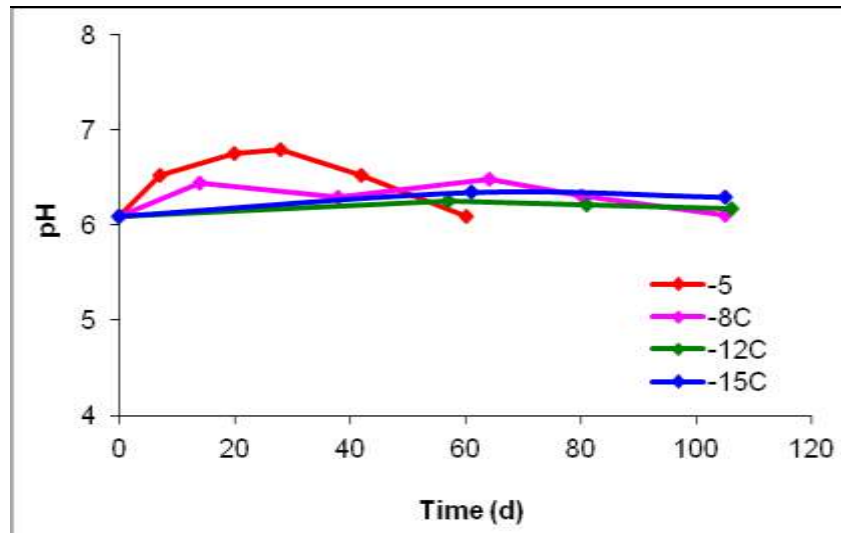
Στα παρακάτω διαγράμματα δίνεται η μεταβολή του pH με το χρόνο για τα δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP. Το pH συνδέεται άμεσα με την ανάπτυξη των μικροοργανισμών λόγω των μεταβολικών ουσιών που παράγονται κατά την ανάπτυξη τους. Συγκεκριμένα οι *Pseudomonas sp.* παράγουν κυρίως βασικά προϊόντα (διάφορα αμινοξέα) που οδηγούν σε αύξηση του pH, ενώ τα γαλακτικά βακτήρια παράγουν κυρίως γαλακτικό οξύ, οδηγώντας σε ελάττωση του pH του δείγματος κατά την εξέλιξη της ανάπτυξής τους (Gram & Huss, 1996).



Σχήμα 6.6 Μεταβολή του pH με το χρόνο για τα δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP σε θερμοκρασίες 0, 5 και 10°C

Μελετώντας το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται μια τάση μείωσης του pH με την αύξηση του χρόνου συντήρησης. Η μείωση αυτή προφανώς δεν οφείλεται στην παραγωγή μεταβολικών προϊόντων γαλακτικών βακτηρίων, εφόσον δεν παρατηρήθηκε ανάπτυξη τους. Λόγω της παρατηρούμενης μείωσης pH και της ανασταλτικής ανάπτυξης των ψευδομονάδων με την πάροδο του χρόνου στα δείγματα νωπών χελιών, βάσει βιβλιογραφικών δεδομένων, θεωρείται πιθανή η ύπαρξη και ανάπτυξη βακτηρίων που παράγουν H₂S (*Shewanella putrefaciens*) οι οποίοι δρουν ανταγωνιστικά με τις ψευδομονάδες και επιφέρουν μείωση του pH. Οι διακυμάνσεις στις τιμές του pH οφείλονται στις διαφοροποιήσεις μεταξύ των συσκευασιών που ανοίγονταν κάθε φορά για τη διεξαγωγή των μετρήσεων.

Στο παρακάτω διάγραμμα δίνεται η μεταβολή του pH με το χρόνο για τα δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία – *blue shark*.



Σχήμα 6.7 Μεταβολή του pH με το χρόνο για τα δείγματα δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία *blue shark* σε θερμοκρασίες -5, -8, -12 και -15°C

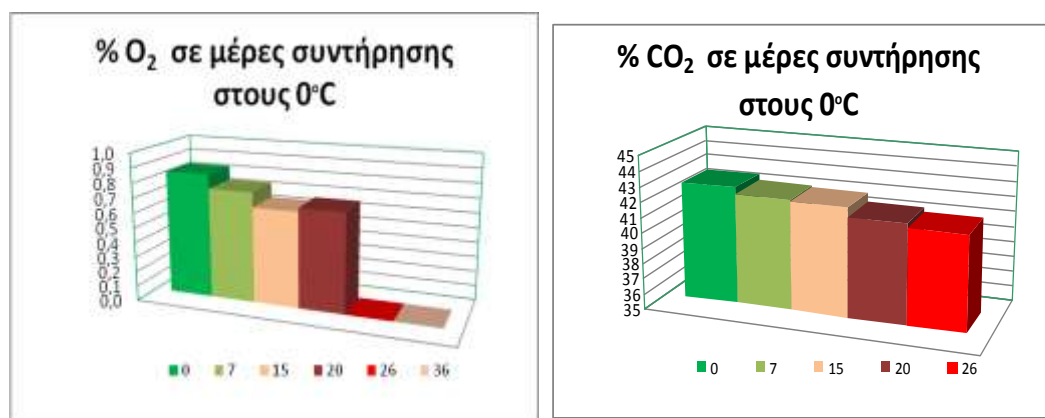
Παρατηρούμε πως το pH δεν εμφανίζει ιδιαίτερη μεταβολή καθώς σε θερμοκρασίες κατάψυξης δεν έχουμε ανάπτυξη μικροοργανισμών, η οποία επηρεάζει την τιμή του pH.

Γενικά παρατηρείται ότι:

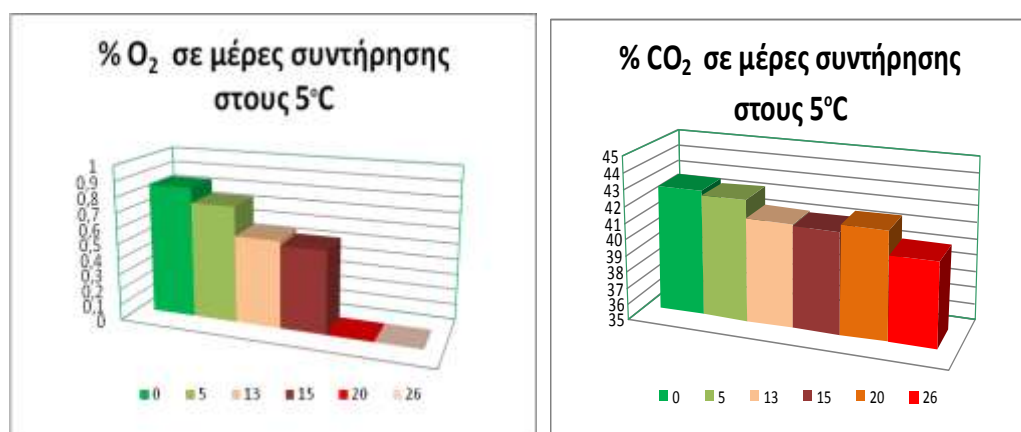
- Το pH συνδέεται άμεσα με την ανάπτυξη των μικροοργανισμών λόγω των μεταβολικών ουσιών που παράγονται κατά την ανάπτυξη τους.
- Οι διακυμάνσεις στις τιμές του pH οφείλονται σε διαφοροποιήσεις των δειγμάτων μεταξύ τους.

6.4 Εξέλιξη της σύστασης των αερίων

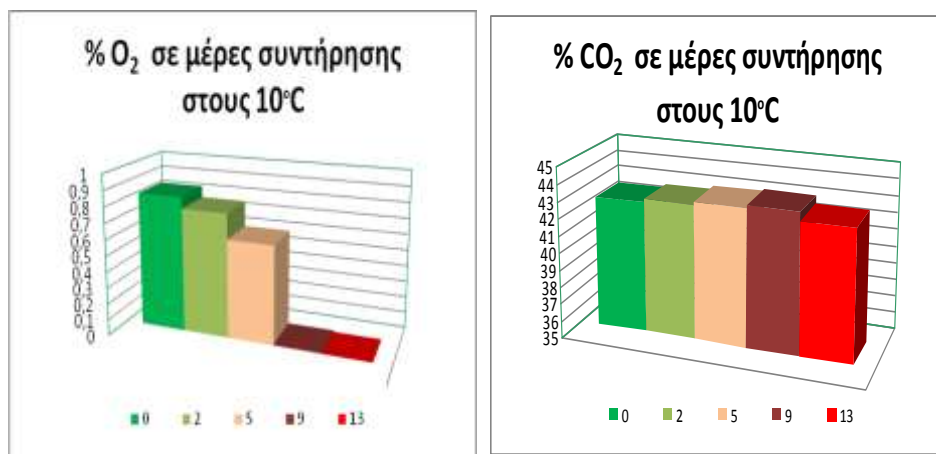
Στα δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP και αποθηκευμένων σε θερμοκρασίες ψύξης 0, 5 και 10°C πραγματοποιήθηκε μέτρηση της σύστασης των αερίων με την πάροδο του χρόνου. Ο μέσος όρος της αρχικής σύστασης των αερίων των συσκευασιών του δειγμάτων ήταν 1% O₂ – 43% CO₂. Στα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνεται η μεταβολή της σύστασης των αερίων με το χρόνο.



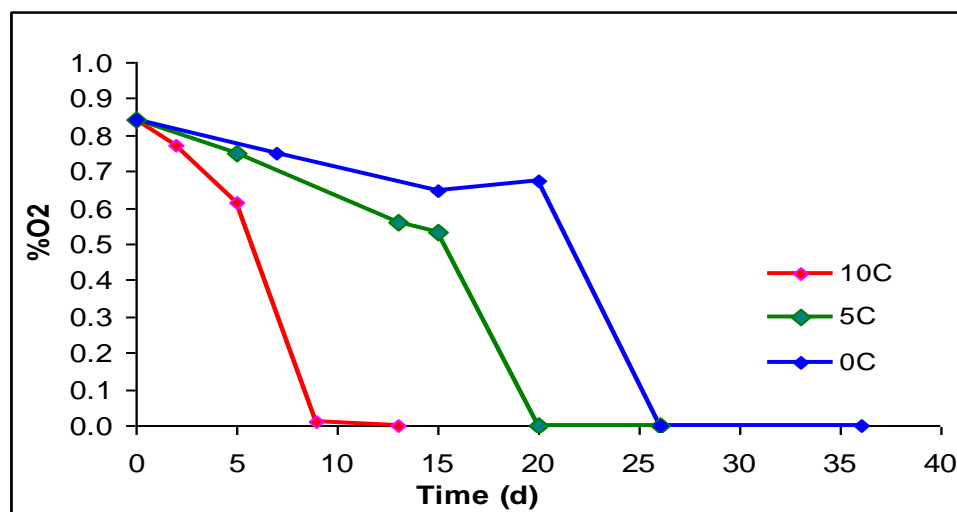
Σχήμα 6.8 Μεταβολή σύστασης %O₂ και %CO₂ με το χρόνο για τα δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 0°C



Σχήμα 6.9 Μεταβολή σύστασης %O₂ και %CO₂ με το χρόνο για τα δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 5°C

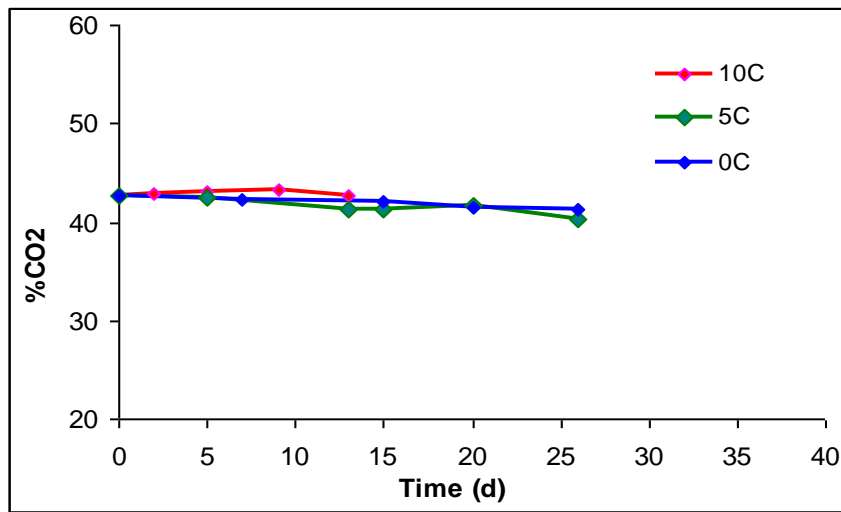


Σχήμα 6.10 Μεταβολή σύστασης %O₂ και %CO₂ με το χρόνο για τα δείγματα που αποθηκεύτηκαν στους 10°C



Σχήμα 6.11 Συνολικό διάγραμμα μεταβολής σύστασης %O₂ με το χρόνο για τα δείγματα σε θερμοκρασίες 0, 5 και 10°C

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα, η μεταβολή της σύστασης του οξυγόνου είναι ταχύτερη στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης η μείωση του O₂ αποτελεί ένδειξη της ανάπτυξης των μικροοργανισμών στο τρόφιμο, οι οποίοι το καταναλώνουν



Σχήμα 6.12 Συνολικό διάγραμμα μεταβολής σύστασης %CO₂ με το χρόνο για τα δείγματα σε θερμοκρασίες 0, 5 και 10 °C

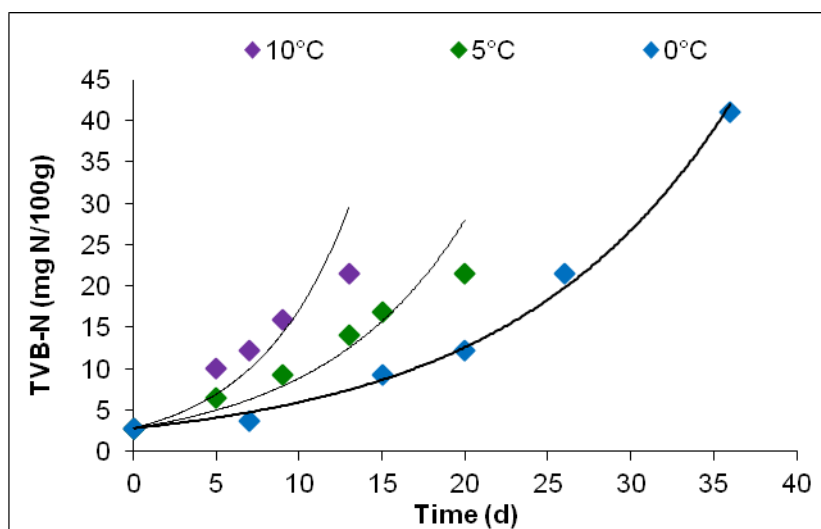
Όπως παρατηρείται από το παραπάνω διάγραμμα δεν παρουσιάστηκε μεταβολή της επί της % σύστασης του CO₂ στα δείγματα για όλες τις θερμοκρασίες και τους χρόνους αποθήκευσης.

6.5 Προσδιορισμός της Ολικής Ποσότητας των Πτητικών Αζωτούχων Ενώσεων (TVB-N)

❖ Για συσκευασμένο νωπό απεντερωμένο χέλι σε συνθήκες τροποποιημένης ατμόσφαιρας (MAP)

Μετρώντας την ολική ποσότητα των πτητικών αζωτούχων ενώσεων είναι δυνατός ο προσδιορισμός όλων των πτητικών αμινών που παράγονται κατά την αλλοίωση των δειγμάτων και, κατ' επέκταση, της έκτασης της τελευταίας.

Στο Σχήμα 6.13 παρουσιάζεται η μεταβολή της ποσότητας των πτητικών αζωτούχων ενώσεων σε συνάρτηση με το χρόνο, δειγμάτων νωπού χελιού, σε συσκευασία MAP συντηρημένων σε θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C.



Σχήμα 6.13 Μεταβολή TVB-N συναρτήσει του χρόνου σε δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένα σε MAP σε θερμοκρασίες 0, 5, και 10 °C.

Είναι εμφανές πως η μεταβολή των πτητικών αζωτούχων ενώσεων αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία συντήρησης. Η αύξηση των πτητικών αζωτούχων ενώσεων σε συνάρτηση με το χρόνο περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωσης 1^{ης} τάξης:

$$\frac{C_{TVB-N}}{C_{TVB-No}} = \exp(k_{TVB-N} \cdot t)$$

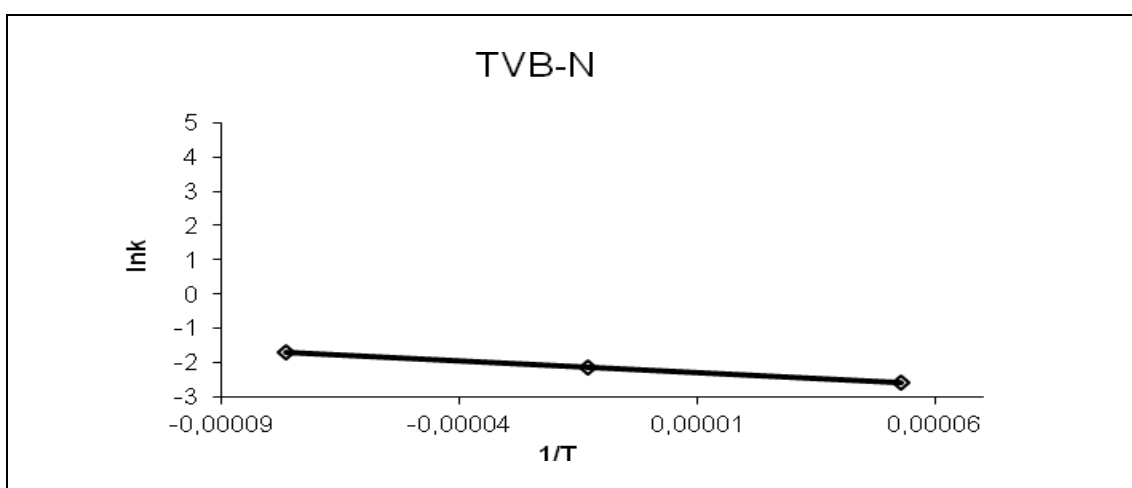
όπου k_{TVB-N} είναι ο ρυθμός παραγωγής TVB-N, ενώ C_{TVB-No} είναι η αρχική συγκέντρωση των πτητικών αζωτούχων ενώσεων.

Η αύξηση των TVB-N κατά τη διάρκεια της συντήρησης του χελιού αξιολογείται ως σημαντική στις θερμοκρασίες συντήρησης των 10°C.

Πίνακας 6.5 Ρυθμοί παραγωγής TVB-N σε δείγματα δειγμάτων χελιού συντηρημένων σε συσκευασία MAP σε θερμοκρασίες 0, 5, και 10 °C.

Θερμοκρασία συντήρησης	0 °C	5 °C	10 °C
Ρυθμός παραγωγής TVB-N (d ⁻¹)	0.0752	0.1151	0.1812

Στο Σχήμα 6.14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής του μοντέλου Arrhenius στους ρυθμούς παραγωγής των πτητικών αζωτούχων ενώσεων (TVB-N) που δίνονται στον πίνακα 6.5 για νωπά χέλια συσκευασμένα σε MAP σε θερμοκρασίες 0, 5, και 10 °C.



Σχήμα 6.14 Εφαρμογή του μοντέλου Arrhenius στους ρυθμούς παραγωγής TVB-N σε δείγματα χελιού συντηρημένα σε θερμοκρασίες 0, 5, και 10 °C.

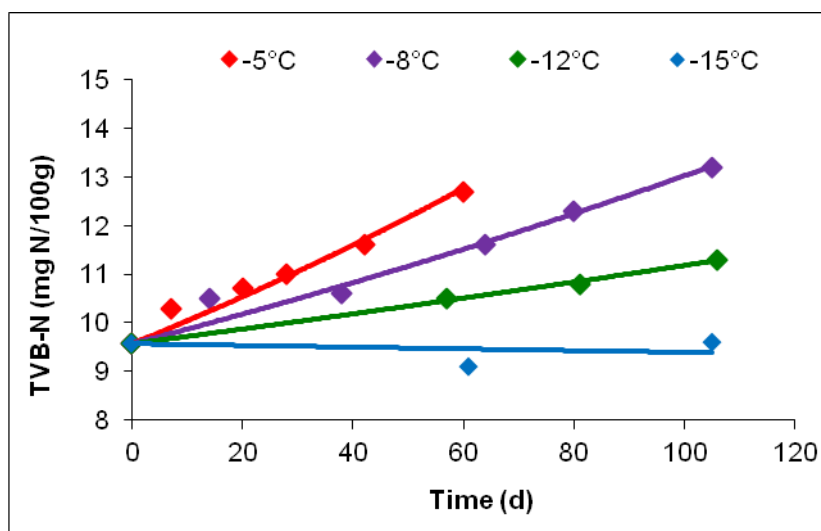
Στον Πίνακα 6.6 παρατίθενται η ενέργεια ενεργοποίησης και ο ρυθμός παραγωγής TVB-N σε θερμοκρασία αναφοράς 4°C βάσει της εξίσωσης Arrhenius .

Πίνακας 6.6 Παράμετροι εξίσωσης Arrhenius για την παραγωγή TVB-N σε δείγματα χελιών σε συσκευασία MAP συντηρημένων σε θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C.

Ea (kJ/mol)	k _{ref} (d ⁻¹)	R ²
56.5	0.1069	0.999

❖ Για συσκευασμένο κατεψυγμένο γλαυκοκαρχαρία – blue shark

Στο Σχήμα 6.15 παρουσιάζεται η μεταβολή της ποσότητας των πτητικών αζωτούχων ενώσεων σε συνάρτηση με το χρόνο, σε δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασίες -5, -8, -12, -15 °C.

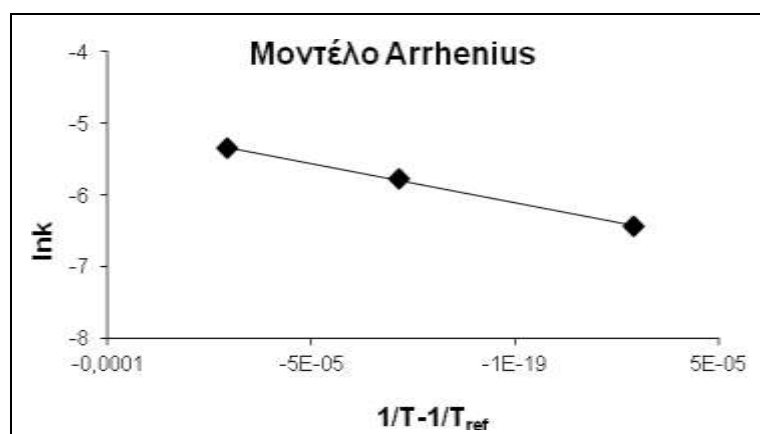


Σχήμα 6.15 Μεταβολή TVB-N συναρτήσει του χρόνου σε δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασίες -5, -8, -12, -15 °C.

Πίνακας 6.7 Ρυθμοί παραγωγής TVB-N σε δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασίες -5, -8, -12, -15 °C.

Θερμοκρασία συντήρησης	-5 °C	-8°C	-12 °C	-15 °C
Ρυθμός παραγωγής TVB-N (d ⁻¹)	0.0048	0.0031	0.0016	0.0002

Στο Σχήμα 6.16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής του μοντέλου Arrhenius στους ρυθμούς παραγωγής των πτητικών αζωτούχων ενώσεων (TVB-N) που δίνονται στον πίνακα 6.7 για σε θερμοκρασίες -5, -8, -12 °C, καθώς εξαιρέθηκαν οι -15 °C γιατί δεν παρουσίασαν αξιοσημείωτη εκθετική αύξηση, αλλά παρέμειναν σε σταθερά επίπεδα.



Σχήμα 6.16 Εφαρμογή του μοντέλου Arrhenius στους ρυθμούς παραγωγής TVB-N σε κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασίες -5, -8, -12 °C.

Στον Πίνακα 6.8 παρατίθενται η ενέργεια ενεργοποίησης και ο ρυθμός παραγωγής TVB-N σε θερμοκρασία αναφοράς -10°C βάσει της εξίσωσης Arrhenius

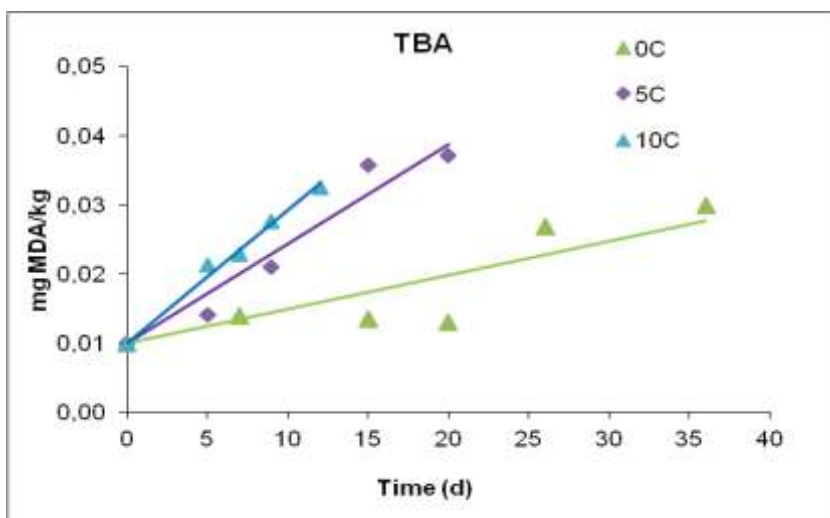
Πίνακας 6.8 Παράμετροι εξίσωσης Arrhenius για την παραγωγή TVB-N σε δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασίες -5, -8, -12, °C.

Ea (kJ/mol)	k_{ref} (d⁻¹)	R²
91.6	0.0015	0.867

6.6. Προσδιορισμός της Οξείδωσης των Λιπών (TBA)

- ❖ Για συσκευασμένο νωπό απεντερωμένο χέλι σε συνθήκες τροποποιημένης ατμόσφαιρας (MAP)

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε μετρά την ποσότητα των δευτερογενών προϊόντων της οξείδωσης, τα οποία μετά από κάποιο χρονικό διάστημα διασπώνται σε άλλα προϊόντα (Botta, 1995). Οι καμπύλες που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.17 παρουσιάζουν τάση σταθεροποίησης μετά την πάροδο ορισμένου χρονικού διαστήματος, ειδικά στις συνήθεις θερμοκρασίες συντήρησης των 5 και 0°C. Για το λόγο αυτό, η μαθηματική προσέγγιση της οξείδωσης των λιπών βασίστηκε στο αρχικό ευθύγραμμο τμήμα της κάθε καμπύλης και παρουσιάζεται στο Σχήμα που ακολουθεί:



Σχήμα 6.17 Μοντελοποίηση της πορείας της οξείδωσης των λιπών συναρτήσει του χρόνου σε δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένα σε MAP σε θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C.

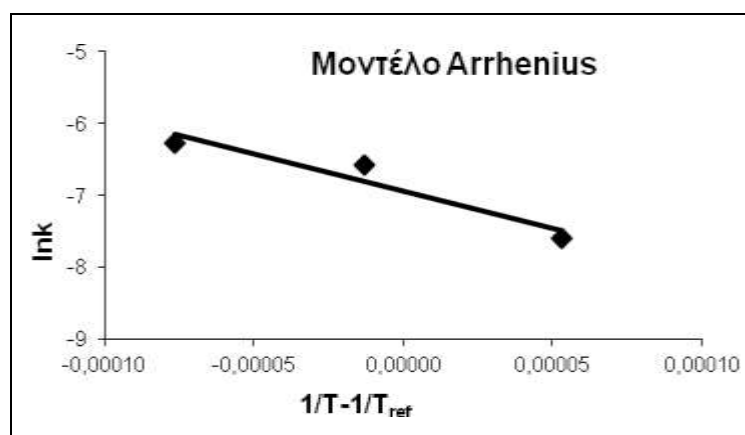
Παρατηρείται ότι η οξείδωση των λιπαρών των νωπών χελιών αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης μεταξύ του θειοβαρβιτουρικού οξέος (TBA) και της μηλονικής αλδεϋδης (MDA).

Από την πορεία της οξείδωσης προέκυψαν οι ρυθμοί παραγωγής MDA που παρατίθενται στον Πίνακα 6.9

Πίνακας 6.9 Ρυθμοί παραγωγής MDA σε δείγματα χελιού συντηρημένων σε συσκευασία υπό MAP σε θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C.

Θερμοκρασία συντήρησης	0 °C	5 °C	10 °C
Ρυθμός παραγωγής MDA (d ⁻¹)	0.0005	0.0014	0.0019

Στο Σχήμα 6.18 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής του μοντέλου Arrhenius στους ρυθμούς παραγωγής MDA που δίνονται στον Πίνακα 6.9 για τα χέλια συντηρημένα σε θερμοκρασίες 0, 5, και 10 °C.



Σχήμα 6.18 Εφαρμογή του μοντέλου Arrhenius στους ρυθμούς παραγωγής MDA σε δείγματα χελιού συντηρημένα σε θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C.

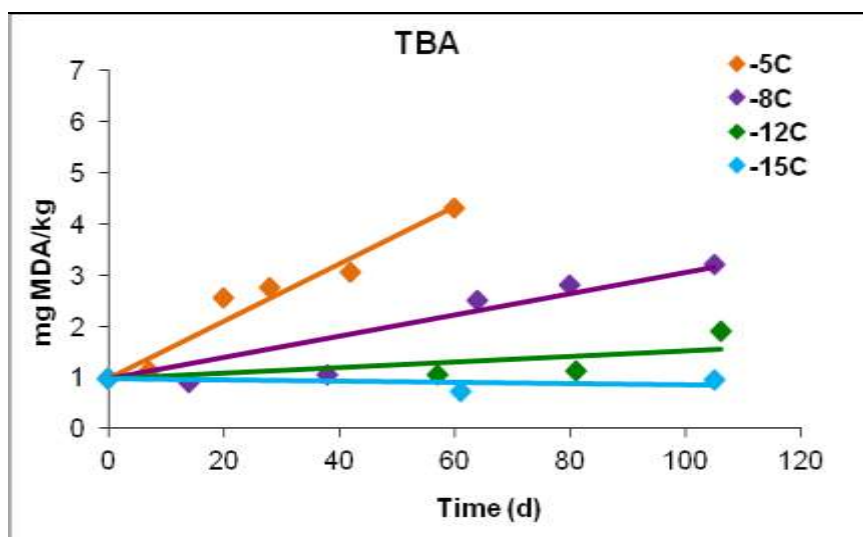
Στον Πίνακα 6.10 παρατίθενται η ενέργεια ενεργοποίησης και ο ρυθμός παραγωγής MDA σε θερμοκρασία αναφοράς 4°C για τα χέλια, υπολογισμένα βάσει της εξίσωσης Arrhenius

Πίνακας 6.10 Παράμετροι εξίσωσης Arrhenius για την παραγωγή MDA σε δείγματα χελιού σε συσκευασία MAP συντηρημένων σε θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C.

Εα (kJ/mol)	k _{ref} (d ⁻¹)	R ²
86.1	0.00097	0.917

❖ Για συσκευασμένο κατεψυγμένο γλαυκοκαρχαρία – blue shark

Στα δείγματα γλαυκοκαρχαρία - blue shark πραγματοποιήθηκε και μέτρηση της οξείδωσης των λιπαρών. Στο παρακάτω Σχήμα φαίνεται η εξέλιξη της περιεκτικότητας σε μηλονική αλδεϋδη στα δείγματα σε σχέση με το χρόνο, για κάθε θερμοκρασία.



Σχήμα 6.19 Μοντελοποίηση της πορείας της οξείδωσης των λιπών συναρτήσει του χρόνου σε δείγματα δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία blue shark σε θερμοκρασίες -5, -8, -12 και -15°C

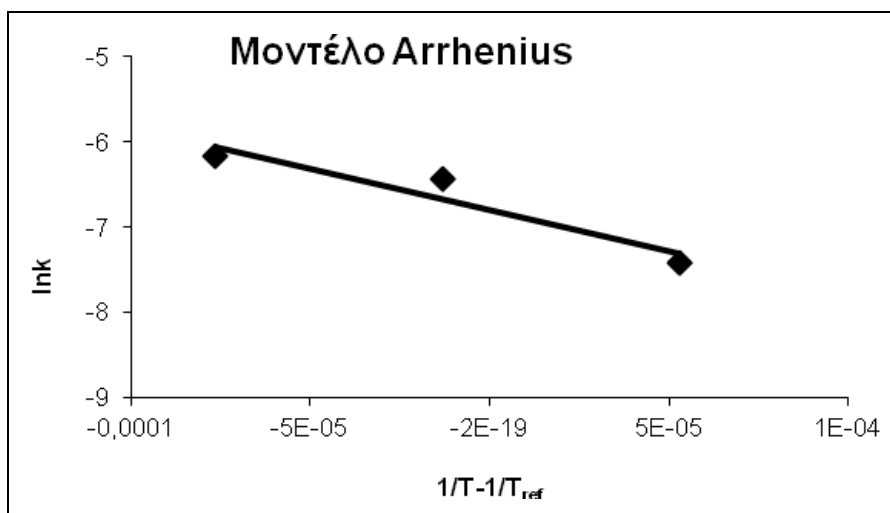
Παρατηρούμε ότι η οξείδωση των λιπαρών των δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία blue shark μειώνεται όσο η θερμοκρασία πλησιάζει τις συνιστώμενες θερμοκρασίες κατάψυξης (-15 με -18°C). Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μείωση του ρυθμού της αντίδρασης μεταξύ του θειοβαρβιτουρικού οξέος (TBA) και της μηλονικής αλδεϋδης, λόγω θερμοκρασίας.

Από την πορεία της οξείδωσης προέκυψαν οι ρυθμοί παραγωγής MDA που παρατίθενται στον Πίνακα 6.12

Πίνακας 6.11 Ρυθμοί παραγωγής MDA σε δείγματα χελιού συντηρημένων σε συσκευασία υπό MAP σε θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C.

Θερμοκρασία συντήρησης	-5 °C	-8 °C	-12 °C	-15 °C
Ρυθμός παραγωγής MDA (d ⁻¹)	0.0559	0.0207	0.0055	0.0012

Στο Σχήμα 6.21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της εφαρμογής του μοντέλου Arrhenius στους ρυθμούς παραγωγής MDA που δίνονται στον Πίνακα 6.12 για φιλέτα γλαυκοκαρχαρία blue shark σε θερμοκρασίες -5, -8 και -12 °C, αφού εξαιρέθηκε από το μοντέλο η θερμοκρασία των -15 °C γιατί δεν είχε αυξητικό ρυθμό.



Σχήμα 6.20 Εφαρμογή του μοντέλου Arrhenius στους ρυθμούς παραγωγής MDA σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία blue shark σε θερμοκρασίες -5, -8, και -12 °C.

Στον Πίνακα 6.12 παρατίθενται η ενέργεια ενεργοποίησης και ο ρυθμός παραγωγής MDA σε θερμοκρασία αναφοράς -10°C για γλαυκοκαρχαρία blue shark, υπολογισμένα βάσει της εξίσωσης Arrhenius

Πίνακας 6.12 Παράμετροι εξίσωσης Arrhenius για την παραγωγή MDA σε δείγματα γλαυκοκαρχαρία blue shark σε θερμοκρασίες -5, -8, και -12 °C

E_a (kJ/mol)	k_{ref} (d⁻¹)	R²
192.94	0.0108	0.980

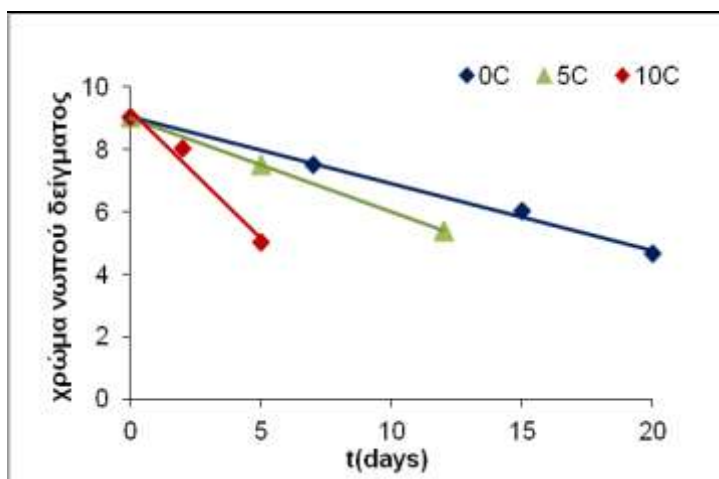
6.7 Επεξεργασία δεδομένων της οργανοληπτικής εξέτασης

Όπως αναφέρθηκε στην πειραματική διαδικασία πραγματοποιήθηκε οργανοληπτικός έλεγχος κατά τον οποίο ομάδα εκπαιδευμένων δοκιμαστών εξέτασε και βαθμολόγησε τα δείγματα νωπού χελιού ως προς διάφορα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους. Για τη βαθμολόγηση χρησιμοποιήθηκε κλίμακα από το 1 έως το 9 (9: φρέσκο, 1: εμφανείς αλλοιώσεις) και ως όριο αποδοχής ορίστηκε ο βαθμός 5.

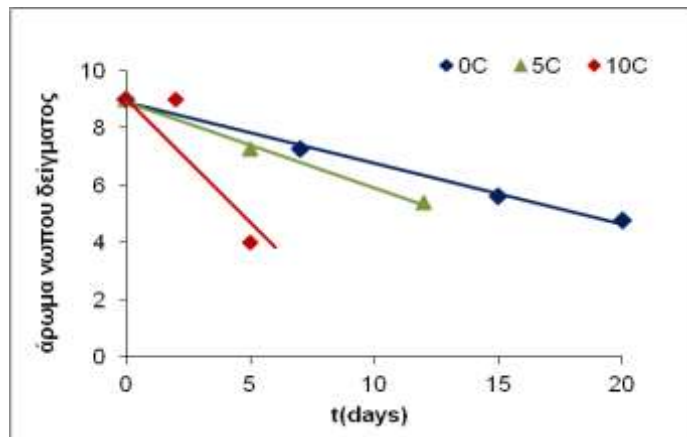
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα των μέσων όρων των βαθμολογιών των δοκιμαστών σε συνάρτηση με το χρόνο για τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν στα δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένα υπό συνθήκες MAP. Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν ήταν το χρώμα και το άρωμα των νωπών δειγμάτων και το χρώμα, το άρωμα, η υφή, η γεύση, η μετάγευση και η συνολική εντύπωση των ψημένων δειγμάτων.

6.7.1 Επεξεργασία δεδομένων νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP

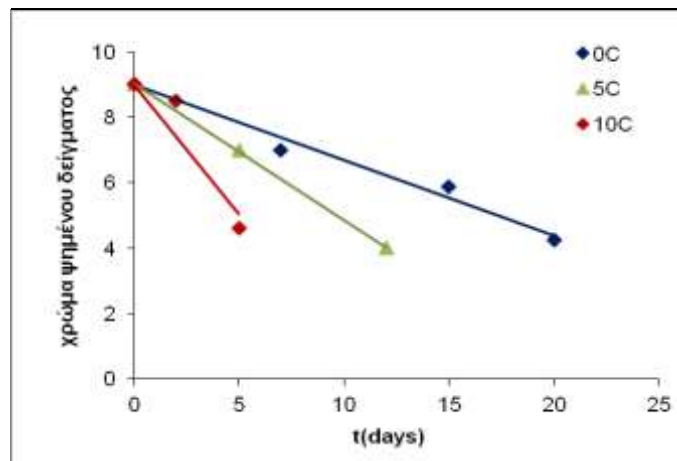
Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα των μέσων όρων των βαθμολογιών των δοκιμαστών σε συνάρτηση με το χρόνο για τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν στα δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένα υπό συνθήκες MAP στους 0, 5 και 10°C.



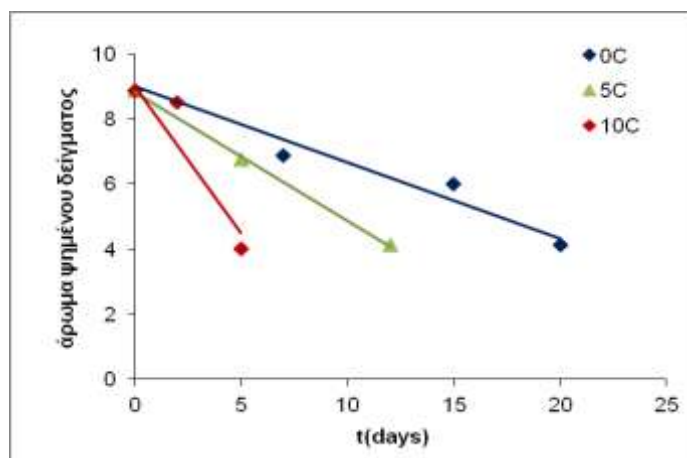
Σχήμα 6.21 Διαγράμματα βαθμολογίας χρώματος δειγμάτων νωπού χελιού σε MAP στους 0, 5 και 10°C



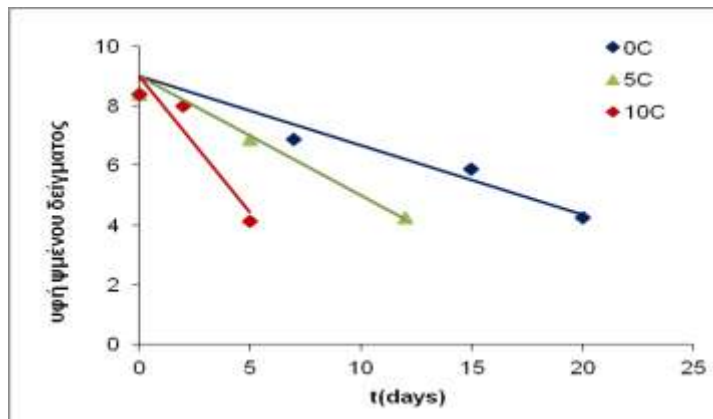
Σχήμα 6.22 Διαγράμματα βαθμολογίας αρώματος δειγμάτων νοπού χελιού σε MAP στους 0, 5 και 10°C



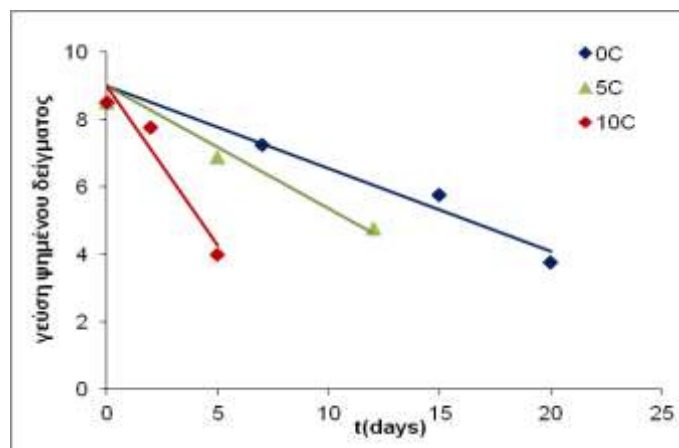
Σχήμα 6.23 Διαγράμματα βαθμολογίας χρώματος ψημένων δειγμάτων χελιού σε MAP στους 0, 5 και 10°C



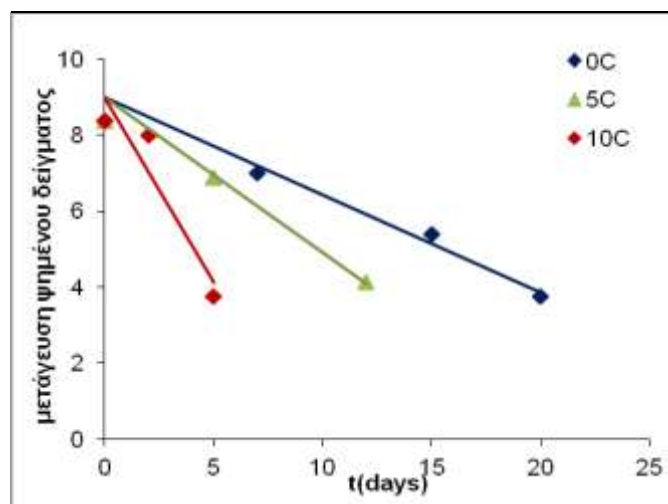
Σχήμα 6.24 Διαγράμματα βαθμολογίας αρώματος ψημένων δειγμάτων χελιού σε MAP στους 0, 5 και 10°C



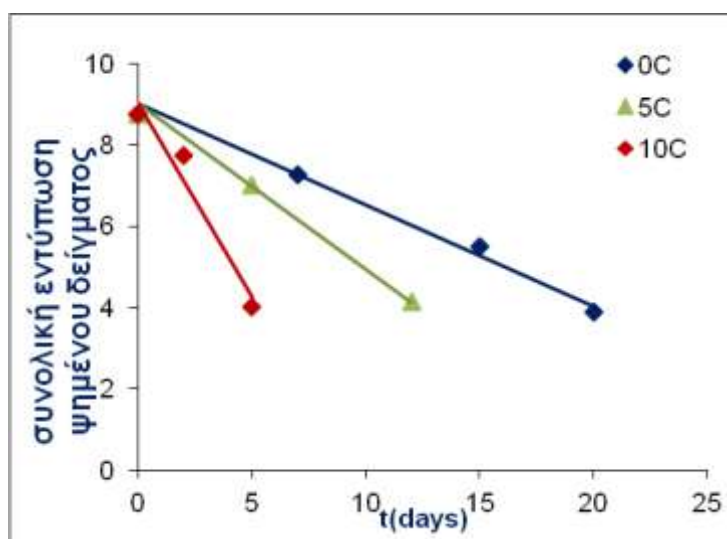
Σχήμα 6.25 Διαγράμματα βαθμολογίας υφής ψιμένων δειγμάτων χελιού σε MAP στους 0, 5 και 10°C



Σχήμα 6.26 Διαγράμματα βαθμολογίας γεύσης ψιμένων δειγμάτων χελιού σε MAP στους 0, 5 και 10°C



Σχήμα 6.27 Διαγράμματα βαθμολογίας μετάγευσης ψιμένων δειγμάτων χελιού σε MAP στους 0, 5 και 10°C



Σχήμα 6.28 Διαγράμματα βαθμολογίας συνολικής εντύπωσης ψημένων δειγμάτων χελιού σε MAP στους 0, 5 και 10°C

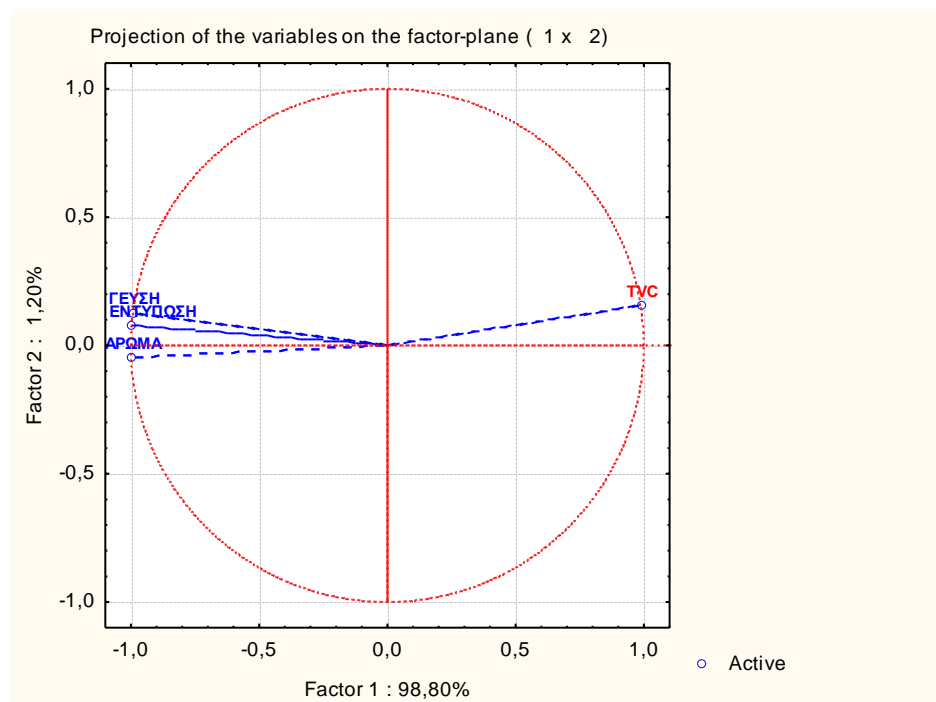
Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι κατά τον οργανοληπτικό έλεγχο των δειγμάτων νωπού χελιού συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP, σε κάθε θερμοκρασία, καθώς πλησιάζαμε στο όριο της οργανοληπτικής απόρριψης των δειγμάτων παρατηρήθηκε μια «μεταλλική» γεύση στα χέλια που οφείλεται στη σύσταση των αερίων στη συσκευασία των δειγμάτων.

Στη συνέχεια, με σκοπό την αξιολόγηση των απαντήσεων των δοκιμαστών και τη συσχέτιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών μεταξύ τους χρησιμοποιήθηκε η εφαρμογή ANOVA του προγράμματος Excel για την επεξεργασία των δεδομένων του οργανοληπτικού ελέγχου στην τελευταία οργανοληπτική δοκιμή των δειγμάτων νωπού χελιού σε κάθε θερμοκρασία (δηλαδή στην οργανοληπτική εξέταση που συνέπιπτε με το όριο απόρριψης των δειγμάτων).

Τα αποτελέσματα της ANOVA παρουσιάζονται στο παράρτημα II.

Στους 10°C, δεν παρουσιάστηκαν σημαντικές διαφορές στις απαντήσεις των δοκιμαστών ($F < F_{crit}$) και δεν βρέθηκαν ουσιαστικές διαφορές κατά τη συσχέτιση των διαφορετικών οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, δηλαδή τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων δεν υποβαθμίζονταν με διαφορετικό ρυθμό. Στις υπόλοιπες θερμοκρασίες διαπιστώθηκε ότι υπήρχαν σημαντικές διαφορές στις απαντήσεις των δοκιμαστών ($p\text{-value} < 0.05$) και ότι η αξιολόγηση των διαφορετικών οργανοληπτικών χαρακτηριστικών δεν παρουσίασε ουσιαστικές διαφορές ($F < F_{crit}$).

Στη συνέχεια, στα πλαίσια της στατιστικής επεξεργασίας των αποτελεσμάτων του οργανοληπτικού ελέγχου, πραγματοποιήθηκε ανάλυση κύριων συνιστωσών PCA (Principal Component Analysis) των μεταβλητών για την ανάπτυξη ολικής μικροβιακής χλωρίδας στη συνήθη θερμοκρασία των 5°C για συσκευασία νωπού χελιού (υπό συνθήκες MAP) και χρόνου συντήρησης για τους παράγοντες: άρωμα νωπών δειγμάτων, γεύση ψημένων δειγμάτων και συνολική εντύπωση των δειγμάτων, με τη βοήθεια του λογισμικού πακέτου του STATISTICA®7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, USA). Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας αυτής παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 6.29 Απεικόνιση της ανάλυσης κύριων συνιστωσών κατά τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων του οργανοληπτικού ελέγχου.

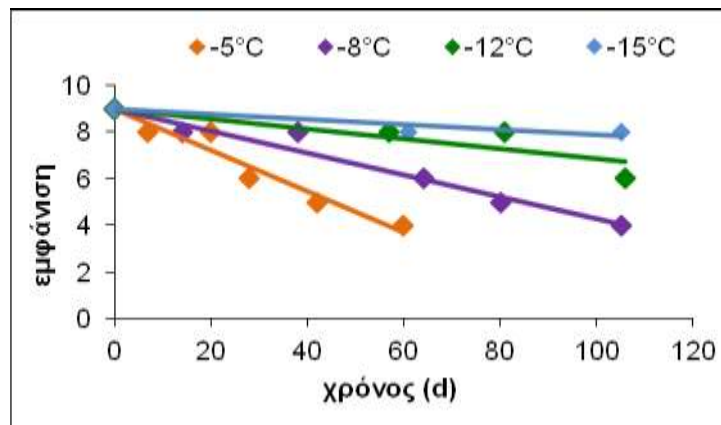
Άξονας x: χρόνος συντήρησης , y: συσκευασίες (MAP)

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνεται ότι όλες οι ιδιότητες συσχετίζονται με την 1^η κύρια συνιστώσα, τον άξονα x, αφού η τιμή του Factor 1 είναι 98,8% και όλες οι ιδιότητες σχετίζονται άριστα με τις κύριες συνιστώσες αφού το μήκος των διανυσμάτων είναι το μέγιστο. Αυτό σημαίνει ότι ο χρόνος συντήρησης επιδρά σημαντικά τόσο στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, άρωμα νωπών δειγμάτων, γεύση ψημένων δειγμάτων και συνολική εντύπωση των δειγμάτων, όσο και στην ανάπτυξη της ολικής μικροβιακής χλωρίδας. Επίσης παρατηρείται ότι τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά έχουν αρνητική συσχέτιση με την ανάπτυξη μικροβιακής χλωρίδας, ενώ τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά έχουν θετική συσχέτιση μεταξύ τους.

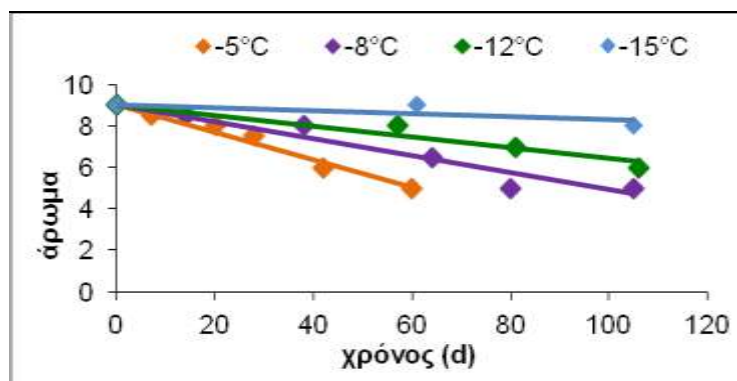
6.7.2 Επεξεργασία δεδομένων κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία - blue shark

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, πραγματοποιήθηκε οργανοληπτικός έλεγχος και στο κατεψυγμένο τρόφιμο, κατά τον οποίο ομάδα εκπαιδευμένων δοκιμαστών εξέτασε και βαθμολόγησε τα δείγματα γλαυκοκαρχαρία - blue shark ως προς τα διάφορα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τους. Για την βαθμολόγηση των δειγμάτων έγινε χρήση κλίμακας από το 1 έως το 9. (9: φρέσκο, 1: εμφανείς αλλοιώσεις) και ως όριο αποδοχής ορίστηκε ο βαθμός 5.

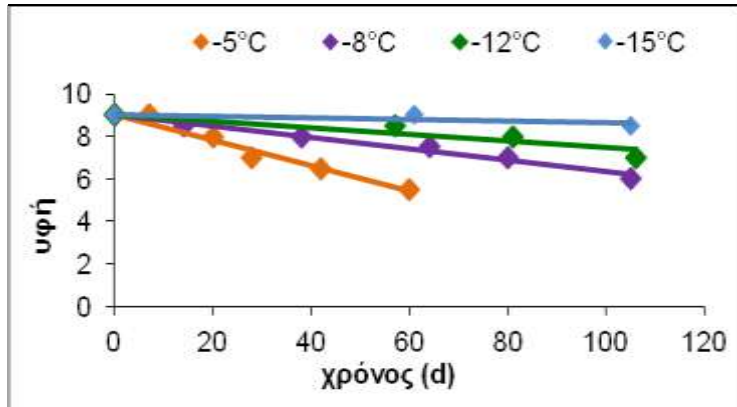
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα των μέσων όρων των βαθμολογιών των δοκιμαστών σε συνάρτηση με το χρόνο για τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν. Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που εξετάστηκαν ήταν η εμφάνιση, το άρωμα, η υφή, η γεύση, και η συνολική εντύπωση των ψημένων δειγμάτων.



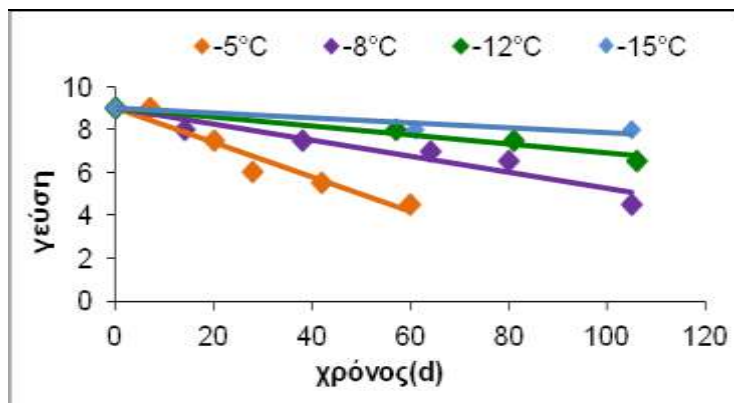
Σχήμα 6.30 Διαγράμματα βαθμολογίας εμφάνισης ψημένων δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία - blue shark στους -5, -8, -12 και -15°C.



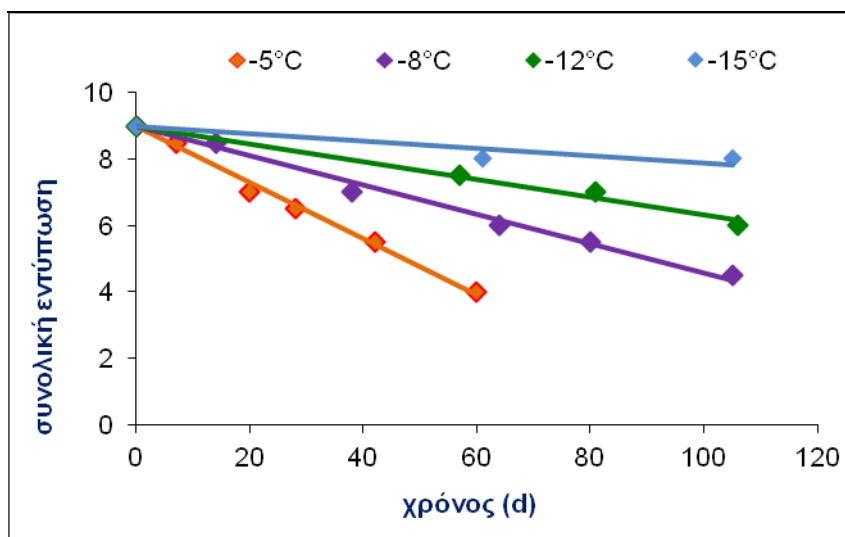
Σχήμα 6.31 Διαγράμματα βαθμολογίας αρώματος ψημένων δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία - blue shark στους -5, -8, -12 και -15°C.



Σχήμα 6.32 Διαγράμματα βαθμολογίας υφής ψημένων δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία - blue shark στους -5, -8, -12 και -15°C.



Σχήμα 6.33 Διαγράμματα βαθμολογίας γεύσης ψημένων δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία - blue shark στους -5, -8, -12 και -15°C.



Σχήμα 6.34 Διαγράμματα βαθμολογίας συνολικής εντύπωσης ψημένων δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία - blue shark στους -5, -8, -12 και -15°C

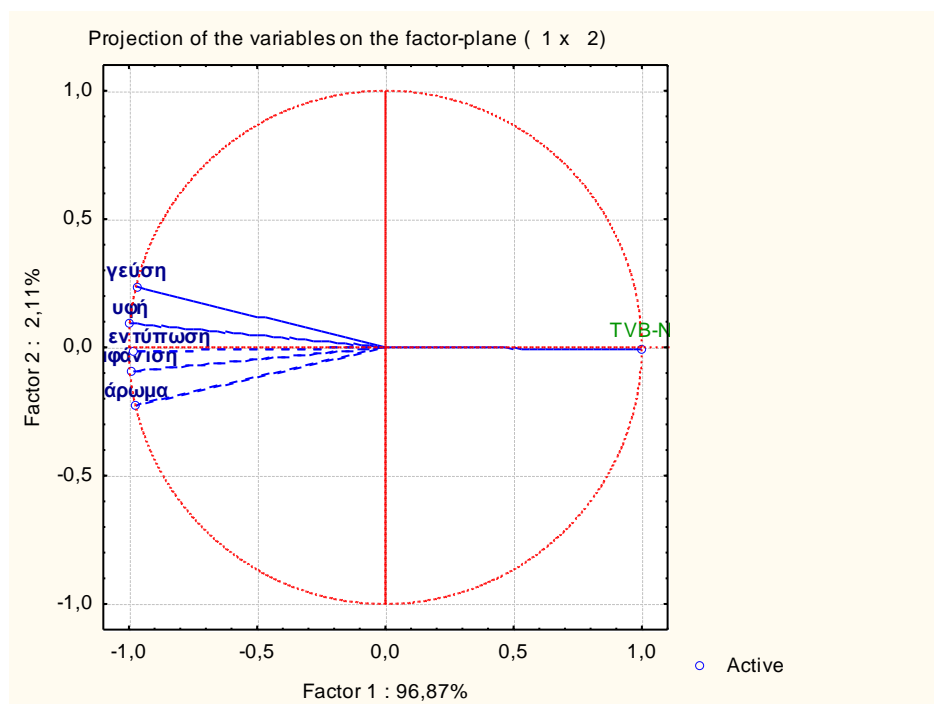
Στη συνέχεια, με σκοπό την αξιολόγηση των απαντήσεων των δοκιμαστών και τη συσχέτιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών μεταξύ τους χρησιμοποιήθηκε η εφαρμογή ANOVA του προγράμματος Excel για την επεξεργασία των δεδομένων του οργανοληπτικού ελέγχου στην τελευταία οργανοληπτική δοκιμή των δειγμάτων κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία σε κάθε θερμοκρασία.

Τα αποτελέσματα της ANOVA παρουσιάζονται στο παράρτημα II.

Σε όλες τις θερμοκρασίες διαπιστώθηκε ότι υπήρχαν σημαντικές διαφορές στις απαντήσεις των δοκιμαστών ($p\text{-value} < 0.05$) και ότι η αξιολόγηση των διαφορετικών οργανοληπτικών χαρακτηριστικών δεν παρουσίασε ουσιαστικές διαφορές ($F < F_{\text{crit}}$).

Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανάλυση κύριων συνιστωσών PCA (Principal Component Analysis) των μεταβλητών για τη μεταβολή των ολικών πτητικών αζωτούχων ενώσεων (TVB-N) στη θερμοκρασία κατάψυξης των -8°C για δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία και χρόνου συντήρησης για τους παράγοντες: άρωμα νωπών δειγμάτων, γεύση ψημένων δειγμάτων και συνολική εντύπωση των δειγμάτων, με τη βοήθεια του λογισμικού πακέτου του STATISTICA[®] 7.0 (StatSoft Inc., Tulsa, USA).

Τα αποτελέσματα της επεξεργασίας αυτής παρουσιάζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 6.35 Απεικόνιση της ανάλυσης κύριων συνιστωσών κατά τη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων του οργανοληπτικού ελέγχου.

Άξονας x: χρόνος συντήρησης, y: συσκευασίες blue shark

Παρατηρώντας το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνεται ότι όλες οι ιδιότητες συσχετίζονται με την 1^η κύρια συνιστώσα, τον άξονα x, αφού η τιμή του Factor 1 είναι 96,9% και όλες οι ιδιότητες σχετίζονται άριστα με τις κύριες συνιστώσες αφού το μήκος των διανυσμάτων είναι το μέγιστο. Αυτό σημαίνει ότι ο χρόνος συντήρησης επιδρά σημαντικά τόσο στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, άρωμα νωπών δειγμάτων, γεύση ψημένων δειγμάτων και συνολική εντύπωση των δειγμάτων, όσο και με τη μεταβολή των ολικών πτητικών αζωτούχων ενώσεων. Επίσης παρατηρείται ότι τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά έχουν αρνητική συσχέτιση με τη μεταβολή των ολικών πτητικών αζωτούχων ενώσεων, ενώ τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά έχουν θετική συσχέτιση μεταξύ τους.

6.8 Προσδιορισμός της διάρκειας ζωής τροφίμων

➤ Νωπά Χέλια συσκευασμένα σε συνθήκες MAP

Με βάση τους ρυθμούς ανάπτυξης της ολικής μικροβιακής χλωρίδας σε όλες τις μελετώμενες θερμοκρασίες καθώς και με την οργανοληπτική εξέταση που ακολούθησε προέκυψαν οι χρόνοι ζωής του τροφίμου για κάθε θερμοκρασία .

Η στιγμή της οργανοληπτικής απόρριψης των δειγμάτων χελιού συνέπεσε με φορτίο TVC ίσο με 10^7 CFU/g συνεπώς η τιμή αυτή θεωρείται ως όριο λήξης των δειγμάτων.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι χρόνοι ζωής των νωπών χελιών συσκευασμένων σε MAP σε όλες τις μελετώμενες θερμοκρασίες

Πίνακας 6.13 Χρόνοι ζωής δειγμάτων χελιού σε συσκευασία υπό MAP συντηρημένων σε θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C

Θερμοκρασία συντήρησης	0°C	5°C	10°C
Χρόνος ζωής	14 ημέρες	10 ημέρες	4 ημέρες

➤ **Κατεψυγμένος γλαυκοκαρχαρίας - blue shark**

Με βάση των ρυθμών παραγωγής του TVB-N και με σχέση με την οργανοληπτική εξέταση που ακολούθησε, προέκυψαν οι χρόνοι ζωής του τροφίμου για κάθε θερμοκρασία

Η στιγμή της οργανοληπτικής απόρριψης των κατεψυγμένων δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία συνέπεσε με όριο ολικής ποσότητας πτητικών αζωτούχων ενώσεων ίσο με 12 mgN/100g , συνεπώς η τιμή αυτή θεωρείται ως όριο λήξης των δειγμάτων.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι χρόνοι ζωής των κατεψυγμένων δειγμάτων γλαυκοκαρχαρία σε όλες τις μελετώμενες θερμοκρασίες, καθώς και στη συνήθη θερμοκρασία κατάψυξης -18°C όπως προκύπτει από το μοντέλο Arrhenius.

Πίνακας 6.14 Χρόνοι ζωής για δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασίες -5, -8, -12, -15 και -18 °C

Θερμοκρασία συντήρησης	-5 °C	-8 °C	-12 °C	-15 °C	-18 °C
Χρόνος ζωής	47 ημέρες	73 ημέρες	141 ημέρες	229 ημέρες	379 ημέρες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Συσχέτιση απόκρισης TTI με παράγοντες αλλοίωσης τροφίμων σε ψύξη και κατάψυξη

7.1 Εισαγωγή

Αντικείμενο του κεφαλαίου αποτέλεσε η συσχέτιση της απόκρισης των TTI με το χρόνο ζωής για τα δείγματα νωπών χελιών συσκευασμένων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα και για κατεψυγμένο συσκευασμένο γλαυκοκαρχαρία .

Όπως έχει αναφερθεί, ο κύριος παράγοντας αλλοίωσης των ιχθύων σε θερμοκρασίες ψύξης θεωρήθηκε η ανάπτυξη της ολικής μικροβιακής χλωρίδας.

Στην περίπτωση του καταψυγμένου τροφίμου κύριος παράγοντας αλλοίωσης θεωρήθηκε η ολική ποσότητα των πτητικών αζωτούχων ενώσεων στο τρόφιμο.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα συσχέτισης των ενζυμικών και φωτοχημικών TTI με το χρόνο ζωής των τροφίμων όπως έχουν παρουσιαστεί αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Σημειώνεται ότι το οπτικά παρατηρούμενο τελικό σημείο των ενζυμικών TTI αντιστοιχεί σε τιμή απόκρισης $X = \text{norm}(a+b) = 0.8$, ενώ το τελικό σημείο των φωτοχημικών TTI αντιστοιχεί σε μεταβολή χρώματος ΔE ίση με 9.

7.2 Συσχέτιση της ανάπτυξης του ολικού μικροβιακού φορτίου (TVC) σε νωπά χέλια συσκευασμένα σε MAP με την απόκριση των ΤΤΙ

Όπως έχει αναφερθεί, ως κύριος παράγοντας αλλοίωσης των δειγμάτων νωπών χελιών συσκευασμένων υπό συνθήκες MAP προσδιορίστηκε το ολικό μικροβιακό φορτίο (TVC). Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα συσχέτισης της ανάπτυξης της ολικής μικροβιακής χλωρίδας στα νωπά χέλια συσκευασμένα υπό συνθήκες τροποποιημένης ατμόσφαιρας (MAP) με την απόκριση των ενζυμικών ΤΤΙ και των φωτοχημικών δεικτών OnVu B1 και F4.

7.2.1 Συσχέτιση της ανάπτυξης του ολικού μικροβιακού φορτίου (TVC) σε νωπά χέλια συσκευασμένα σε MAP με την απόκριση των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου M

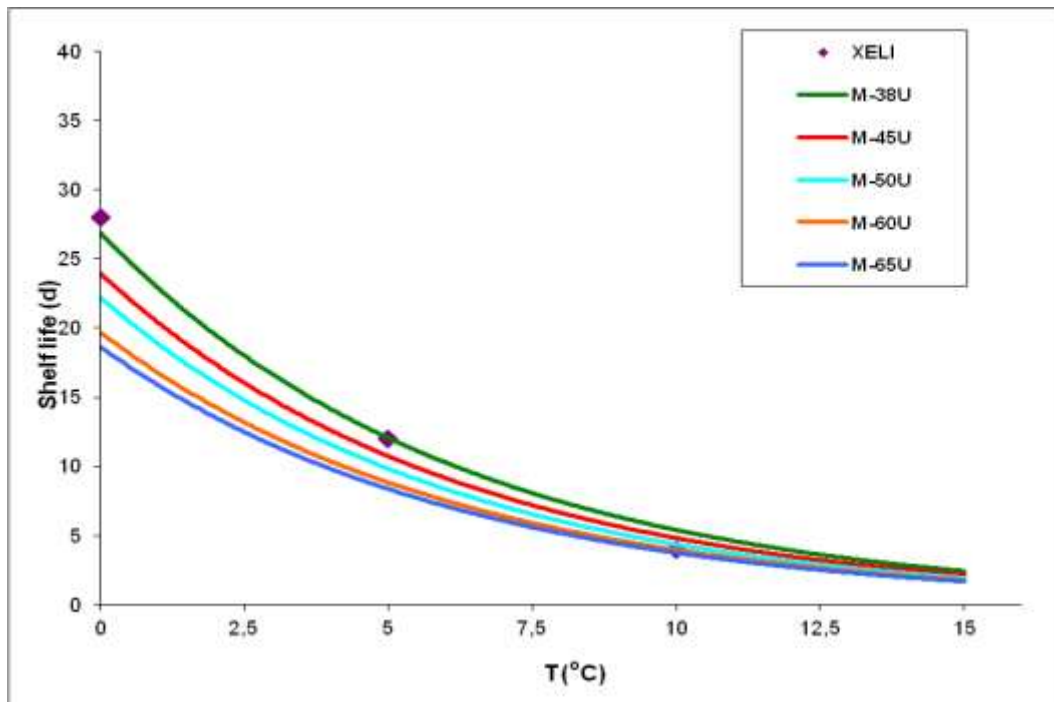
Δεδομένου ότι η *Ενέργεια Ενεργοποίησης* για τα ενζυμικά ΤΤΙ τύπου M που υπολογίστηκε από το μαθηματικό μοντέλο σε προηγούμενο κεφάλαιο είναι ίση με **105.2 kJ/mol** και εκείνη του τροφίμου βρέθηκε ίση με **122.5 kJ/mol** για το TVC, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η συσχέτιση του συγκεκριμένου δείκτη με το τρόφιμο θεωρητικά είναι εφικτή. Στη προσπάθεια εύρεσης της κατάλληλης συγκέντρωσης υποστρώματος ενζυμικού δείκτη M χρησιμοποιήθηκε το συνολικό μαθηματικό μοντέλο που προσδιορίστηκε σε συνθήκες ψύξης για τον υπολογισμό του χρόνου λήξης νέων δεικτών, εφόσον ο χρόνος λήξης των ήδη μελετηθέντων δεικτών ήταν μεγαλύτερος από αυτόν του τροφίμου.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής νέων ενζυμικών δεικτών M-38U M-50U M-60U M-65U υπολογισμένοι από το μαθηματικό μοντέλο που προσδιορίστηκε.

Πίνακας 7.1 Χρόνοι ζωής νέων ενζυμικών δεικτών M-38U M-50U M-60U M-65U σε θερμοκρασίες 0, 2,5, 5, 10 και 15°C

	0°C	2,5°C	5°C	10°C	15°C
M-38U	27	18	12	5	59h
M-45U	24	16	11	5	53h
M-50U	23	15	10	106h	49h
M-60U	20	13	9	94h	43h
M-65U	19	12	8	89h	41h
ΧΕΛΙ	28		12	4	

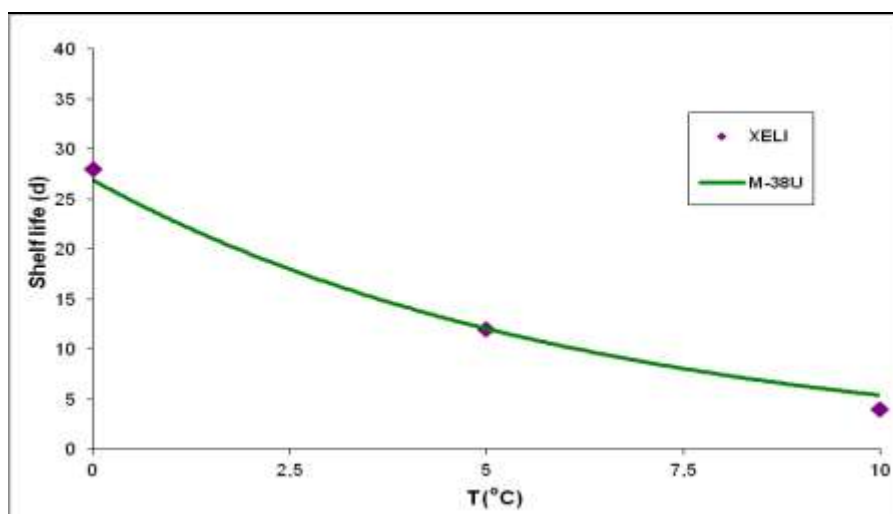
Στη συνέχεια στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η απεικόνιση αυτών διαγραμματικά.



Σχήμα 7.1 Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης ενζυμικών TTI με το χρόνο ζωής σε δείγματα νωπού χελιού σε MAP για τις θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι το ενζυμικό TTI M-38U θα μπορούσε να συσχετιστεί με τα νωπά χέλια σε MAP καθώς παρουσιάζει την καλύτερη δυνατή προσέγγιση για τη συνήθη θερμοκρασία ψύξης 5 °C, ενώ για θερμοκρασίες μικρότερες λειτουργεί προστατευτικά για τον καταναλωτή γιατί λήγει νωρίτερα από το χρόνο λήξης του τροφίμου.

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η συσχέτιση του συγκεκριμένου TTI με το τρόφιμο.



Σχήμα 7.2 Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης ενζυμικού δείκτη M-38U με το χρόνο ζωής σε δείγματα νωπού χελιού σε MAP για τις θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C

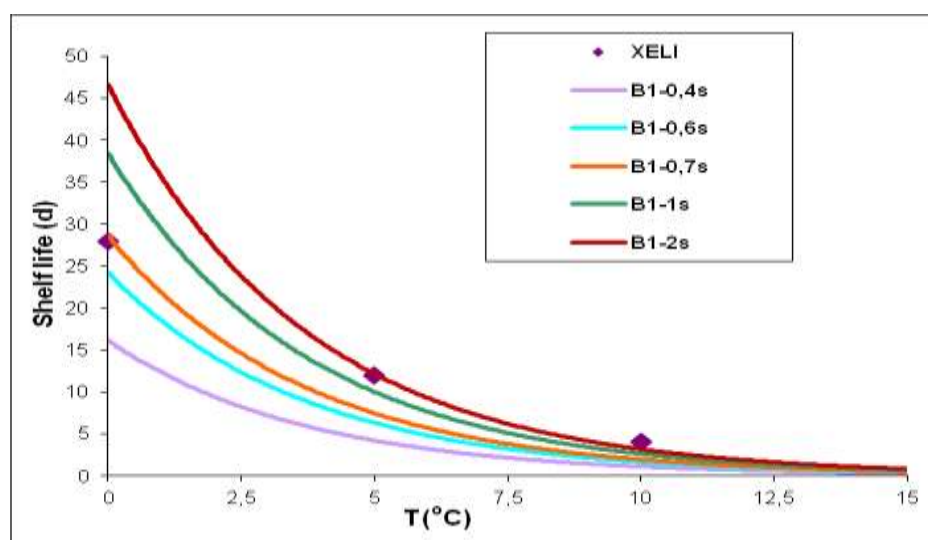
7.2.2 Συσχέτιση της ανάπτυξης του ολικού μικροβιακού φορτίου (TVC) σε νωπά χέλια συσκευασμένα σε MAP με την απόκριση των φωτοχημικών TTI On-Vu B1

Στην προσπάθεια εύρεσης του κατάλληλου φωτοχημικού TTI On-Vu B1, υπολογίστηκαν και νέοι χρόνοι λήξης δεικτών με μικρότερο χρόνο έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία (charging time) χρησιμοποιώντας το μαθηματικό μοντέλο των φωτοχημικών TTI On-Vu B1

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής νέων φωτοχημικών , B1-0,4s , B1-0,6s , B1-0,7s υπολογισμένοι από το μαθηματικό μοντέλο που προσδιορίστηκε.

Πίνακας 7.1 Χρόνοι ζωής νέων φωτοχημικών B1-0,4s B1-0,6s B1-0,7s σε θερμοκρασίες 0, 2,5, 5, 10 και 15°C

	0°C	2,5°C	5°C	10°C	15°C
B1-0,4s	17d	8d	4d	26h	7h
B1-06s	25d	12d	6d	39h	11h
B1-0,6s	29d	15d	7d	46h	13h
B1-1s	39d	20d	10d	3d	17h
B1-2s	78d	38d	19d	5d	33h
ΧΕΛΙ	28d		12d	4d	

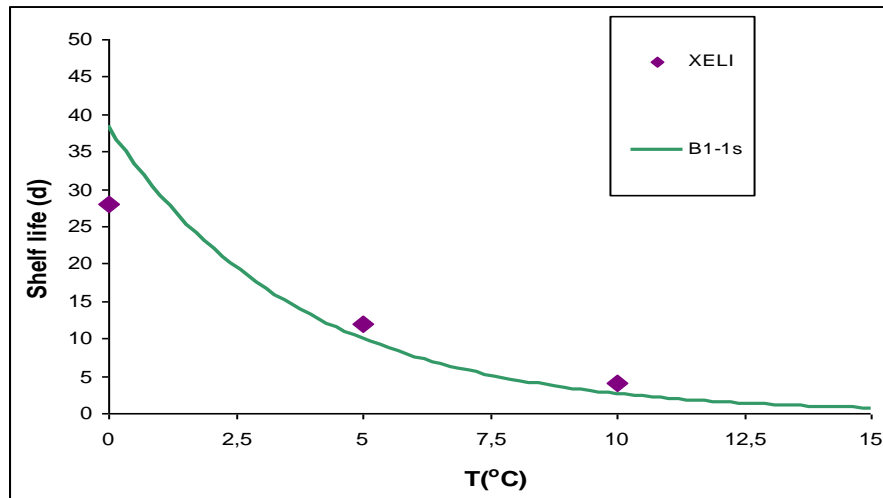


Σχήμα 7.3 Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης φωτοχημικών On-Vu B1 με το χρόνο ζωής σε δείγματα νωπού χελιού σε MAP για τις θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι το φωτοχημικό TTI On-Vu B1- 1s θα μπορούσε να συσχετιστεί με τα νωπά χέλια σε MAP καθώς δρα προστατευτικά για τον καταναλωτή για θερμοκρασίες ψύξης άνω των 5°C γιατί λήγει με μικρή απόκλιση πριν από το χρόνο λήξης του τροφίμου.

Συσχέτιση απόκρισης ΤΤΙ με παράγοντες αλλοίωσης τροφίμων σε ψύξη και κατάψυξη

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η συσχέτιση του συγκεκριμένου ΤΤΙ με το τρόφιμο.



Σχήμα 7.4 Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης φωτοχημικών $On - Vu$ B1-1s με το χρόνο ζωής σε δείγματα νωπού χελιού σε MAP για τις θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C

7.2.3 Συσχέτιση της ανάπτυξης του ολικού μικροβιακού φορτίου (TVC) σε νωπά χέλια συσκευασμένα σε MAP με την απόκριση των φωτοχημικών ΤΤΙ, F4

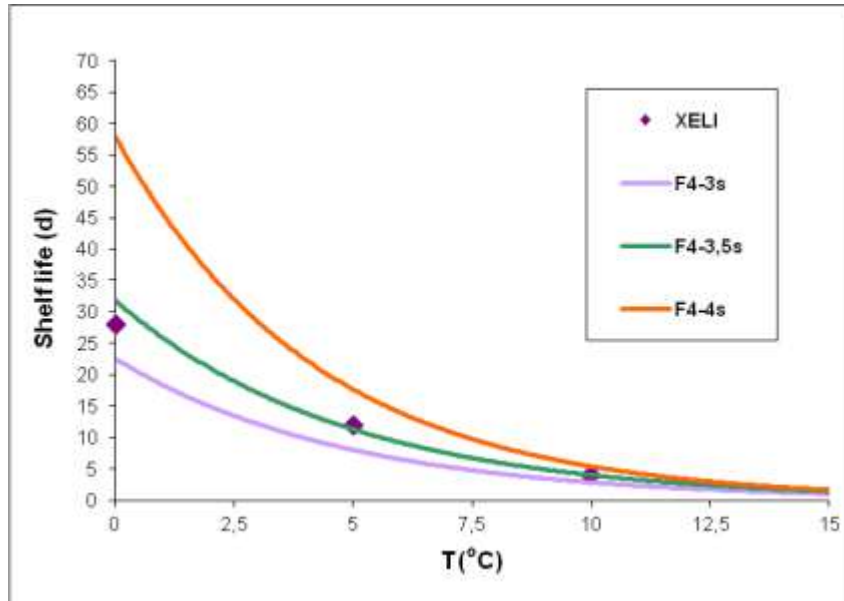
Δεδομένου ότι η *Ενέργεια Ενεργοποίησης* για τα φωτοχημικά ΤΤΙ F4 που υπολογίστηκε από το μαθηματικό μοντέλο πλησιάζει εκείνη του τροφίμου για το TVC, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η συσχέτιση του συγκεκριμένου δείκτη με το τρόφιμο θεωρητικά είναι εφικτή

Στην προσπάθεια εύρεσης του κατάλληλου φωτοχημικού ΤΤΙ F4, υπολογίστηκαν και νέοι χρόνοι λήξης δεικτών με διαφορετικό χρόνο έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία (charging time) χρησιμοποιώντας το μαθηματικό μοντέλο των φωτοχημικών ΤΤΙ F4

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής νέων, F4-3,5s και F4-4s υπολογισμένοι από το μαθηματικό μοντέλο που προσδιορίστηκε.

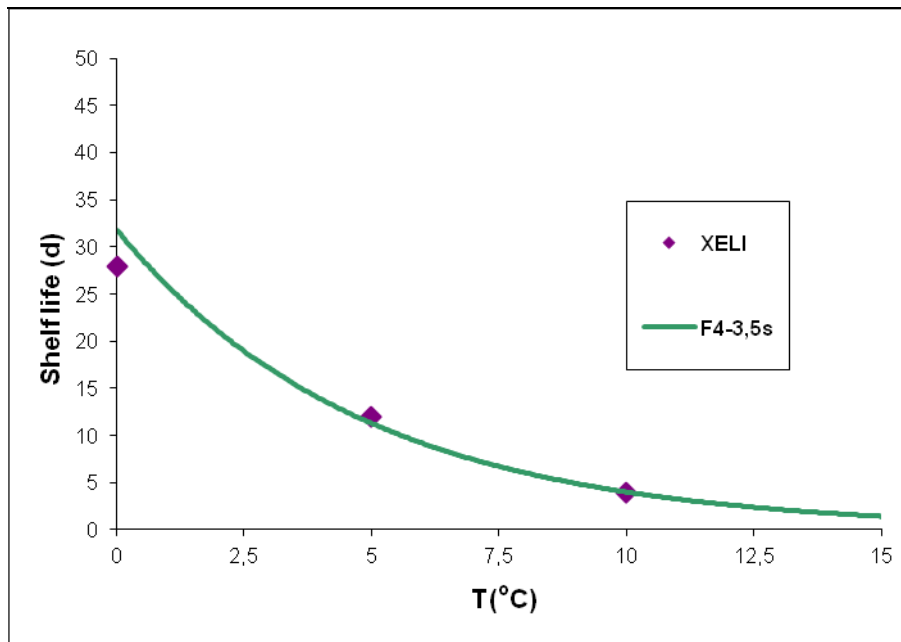
Πίνακας 7.2 Χρόνοι ζωής νέων φωτοχημικών F4-3,5s και F4-4s σε θερμοκρασίες 0, 2,5, 5, 10 και 15°C

	0°C	2,5°C	5°C	10°C	15°C
F4-3s	23	13	8	3	25h
F4-3,5s	32	19	11	4	35h
F4-4s	39	68	13	5	42h
XELI	28		12	4	



Σχήμα 7.5 Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης φωτοχημικών F4 με το χρόνο ζωής σε δείγματα νωπού χελιού σε MAP για τις θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι το φωτοχημικό ΤΤΙ F4-3,5s εμφανίζει πολύ καλή συσχέτιση με το χρόνο ζωής νωπών χελιών συσκευασμένα σε MAP, σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών ψύξης με μικρές αποκλίσεις. Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η συσχέτιση του συγκεκριμένου ΤΤΙ με το τρόφιμο.



Σχήμα 7.6 Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης φωτοχημικών F4- 3,5s με το χρόνο ζωής σε δείγματα νωπού χελιού σε MAP για τις θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C

7.3 Συσχέτιση της ανάπτυξης της Ολικής Ποσότητας των Πτητικών Αζωτούχων Ενώσεων (TVB-N) σε κατεψυγμένο γλαυκοκαρχαρία με την απόκριση των ΤΤΙ

Όπως έχει αναφερθεί, ως κύριος παράγοντας αλλοίωσης των δειγμάτων κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία θεωρήθηκε η ολική ποσότητα πτητικών αζωτούχων ενώσεων (TVB-N). Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα συσχέτισης της μεταβολής TVB-N στα δειγμάτα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία με την απόκριση των ενζυμικών ΤΤΙ Μ και των φωτοχημικών δεικτών OnVu B1 και F4.

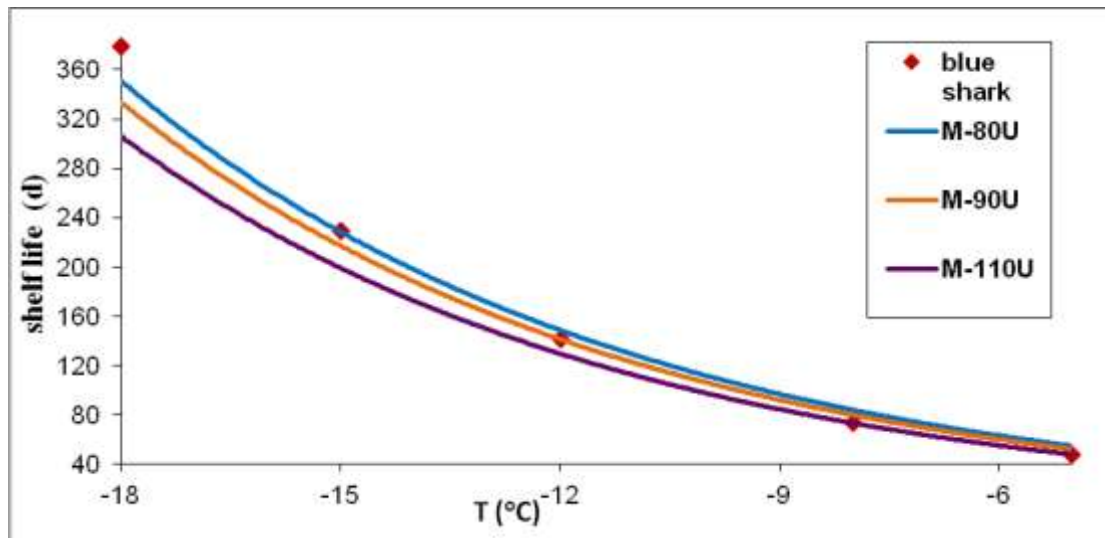
7.3.1 Συσχέτιση της μεταβολής Ολικής Ποσότητας των Πτητικών Αζωτούχων Ενώσεων (TVB-N) σε κατεψυγμένα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία με την απόκριση των ενζυμικών ΤΤΙ τύπου Μ

Δεδομένου ότι η *Ενέργεια Ενεργοποίησης* για τα ενζυμικά ΤΤΙ τύπου Μ που υπολογίστηκε από το μαθηματικό μοντέλο σε προηγούμενο κεφάλαιο είναι ίση με **105.2 kJ/mol** και εκείνη του τροφίμου βρέθηκε ίση με **91.6 kJ/mol** για το TVB-N, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η συσχέτιση του συγκεκριμένου δείκτη με το τρόφιμο θεωρητικά είναι εφικτή. Στη προσπάθεια εύρεσης της κατάλληλης συγκέντρωσης υποστρώματος ενζυμικού δείκτη Μ χρησιμοποιήθηκε το συνολικό μαθηματικό μοντέλο που προσδιορίστηκε σε συνθήκες κατάψυξης για τον υπολογισμό του χρόνου λήξης νέων δεικτών, εφόσον ο χρόνος λήξης των ήδη μελετηθέντων δεικτών ήταν μεγαλύτερος από αυτόν του τροφίμου.

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής νέων ενζυμικών δεικτών M-80U M-90U M-110U υπολογισμένοι από το μαθηματικό μοντέλο που προσδιορίστηκε.

Πίνακας 7.3 Χρόνοι ζωής νέων φωτοχημικών M-80U M-90U M-110U σε θερμοκρασίες -5, -8, -9, -12, -15 και -18 °C

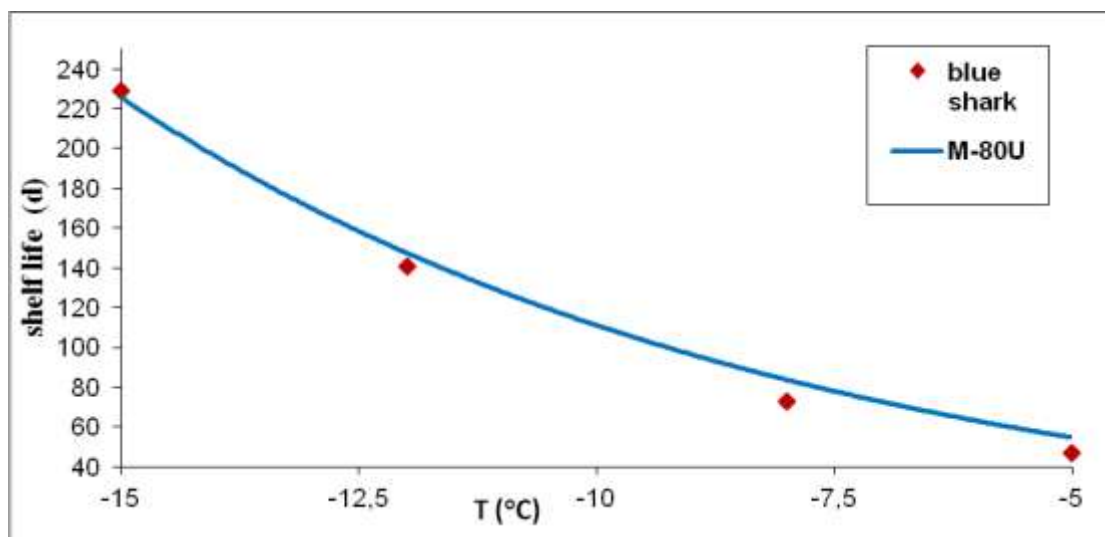
	-5°C	-8°C	-9°C	-12°C	-15°C	-18°C
M-80U	55	83	96	147	227	355
M-90U	52	79	91	140	216	337
M-110U	48	73	84	128	198	309
blue shark	47	73		141	229	379



Σχήμα 7.7 Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης ενζυμικών ΤΠΙ με το χρόνο ζωής για τα κατεψυγμένα δείγματα γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασίες -5, -8, -12 και -15°C

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι το ενζυμικό ΤΠΙ M-80U εμφανίζει πολύ καλή συσχέτιση με τα κατεψυγμένα δείγματα γλαυκοκαρχαρία, κοντά στη συνήθη θερμοκρασία κατάψυξης, αφού συσχετίζεται απόλυτα, ενώ για θερμοκρασίες υψηλότερες λειτουργεί προστατευτικά για τον καταναλωτή γιατί λήγει νωρίτερα από το χρόνο λήξης του τροφίμου με μικρή απόκλιση.

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η συσχέτιση του συγκεκριμένου ΤΠΙ με το τρόφιμο.

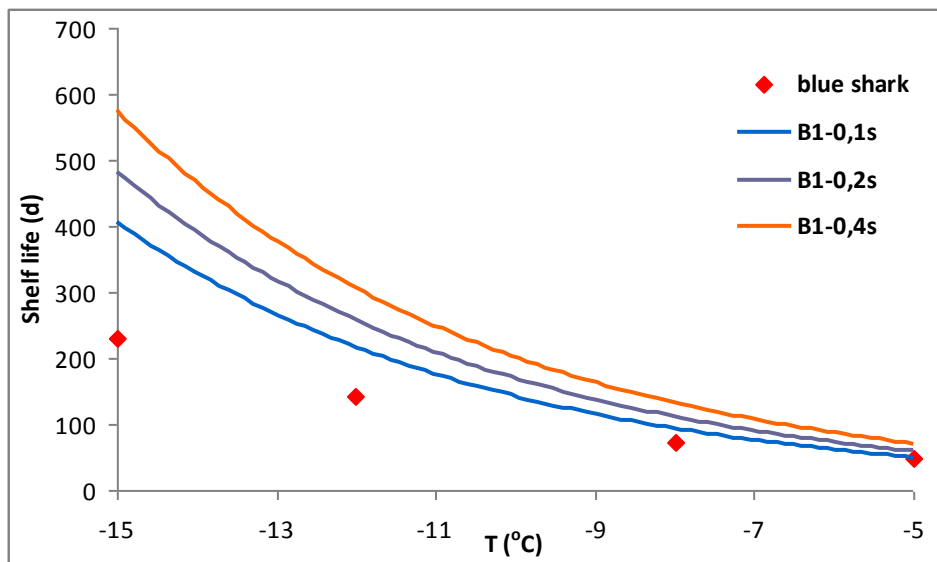


Σχήμα 7.8 Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης ενζυμικού δείκτη M-80U με το χρόνο λήξης για τα κατεψυγμένα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασίες -5, -8, -12 και -15°C

7.3.2 Συσχέτιση της μεταβολής Ολικής Ποσότητας των Πτητικών Αζωτούχων Ενώσεων (TVB-N) σε κατεψυγμένα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία με την απόκριση των φωτοχημικών TTI On-Vu B1

Στην προσπάθεια εύρεσης του κατάλληλου φωτοχημικού TTI On-Vu B1, υπολογίστηκαν και νέοι χρόνοι λήξης δεικτών με μικρότερο χρόνο έκθεσης στην υπερϊώδη ακτινοβολία (charging time) χρησιμοποιώντας το μαθηματικό μοντέλο των φωτοχημικών TTI On-Vu B1

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής νέων φωτοχημικών, B1-0,1s, B1-0,2s, B1-0,4s υπολογισμένοι από το μαθηματικό μοντέλο που προσδιορίστηκε.



Σχήμα 7.9 Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης φωτοχημικών On-Vu B1 με το χρόνο λήξης για τα κατεψυγμένα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασίες -5, -8, -12 και -15°C

Μελετώντας το διάγραμμα συσχέτισης του χρόνου απόκρισης των δεικτών On-Vu B1 με το χρόνο λήξης των κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία διαπιστώνεται ότι δεν θα μπορούσε να γίνει χρήση των δεικτών On-Vu B1 για την παρακολούθηση του χρονοθερμοκρασιακού προφίλ του συγκεκριμένου τροφίμου στην αλυσίδα κατάψυξης, εφόσον θα ήταν δύσκολη η έκθεση του φωτοχημικού TTI στην υπερϊώδη ακτινοβολία για χρόνο λιγότερο από 0,1 s.

7.3.3 Συσχέτιση της μεταβολής Ολικής Ποσότητας των Πτητικών Αζωτούχων Ενώσεων (TVB-N) σε κατεψυγμένα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία με την απόκριση των φωτοχημικών TTI F4

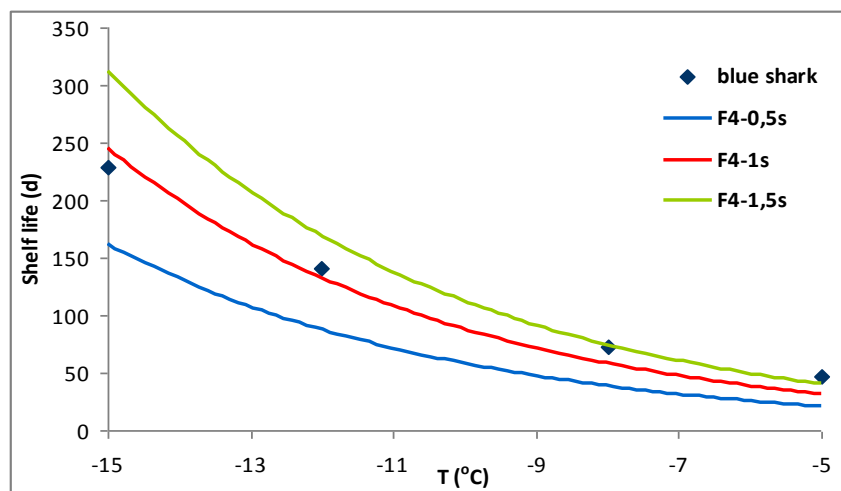
Δεδομένου ότι η *Ενέργεια Ενεργοποίησης* για τα φωτοχημικά TTI F4 που υπολογίστηκε από το μαθηματικό μοντέλο πλησιάζει εκείνη του τροφίμου για το TVB-N, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η συσχέτιση του συγκεκριμένου δείκτη με το τρόφιμο θεωρητικά είναι εφικτή

Στην προσπάθεια εύρεσης του κατάλληλου φωτοχημικού TTI F4, υπολογίστηκαν και νέοι χρόνοι λήξης δεικτών με διαφορετικό χρόνο έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία (charging time) χρησιμοποιώντας το μαθηματικό μοντέλο των φωτοχημικών TTI F4

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής νέων , F4-0,5s, F4-1s και F4-1,5s υπολογισμένοι από το μαθηματικό μοντέλο που προσδιορίστηκε.

Πίνακας 7.4 Χρόνοι ζωής νέων φωτοχημικών F4-0,5s, F4-1s και F4-1,5s σε θερμοκρασίες -5, -8, -9, -12 και -15 °C

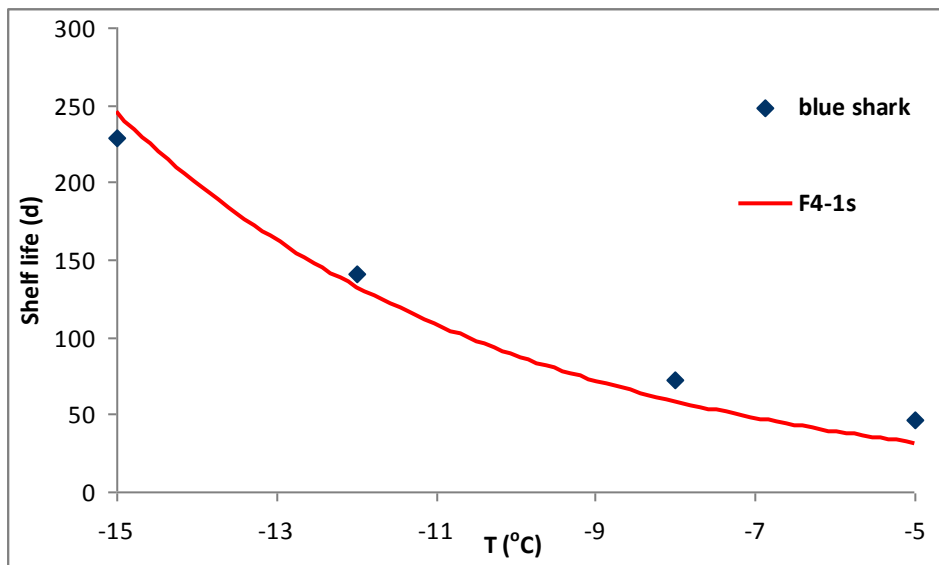
	-5	-8	-9	-12	-15
F4-0,5s	21	35	47	87	163
F4-1s	32	58	71	132	247
F4-1,5s	41	74	91	168	316
blue shark	47	73		141	229



Σχήμα 7.10 Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης φωτοχημικών F4 με το χρόνο λήξης για τα κατεψυγμένα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασίες -5, -8, -12 και -15 °C

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι το φωτοχημικό TPI F4-3,5s εμφανίζει καλή συσχέτιση με το χρόνο ζωής για τα κατεψυγμένα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία, σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών κατάψυξης με μικρές αποκλίσεις. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$, το TPI δρα προστατευτικά απέναντι στον καταναλωτή, ενώ σε θερμοκρασίες μικρότερες εμφανίζονται μικρές αποκλίσεις του χρόνου λήξης.

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η συσχέτιση του συγκεκριμένου TPI με το τρόφιμο.



Σχήμα 7.11 Συσχέτιση θεωρητικού χρόνου απόκρισης φωτοχημικού F4-1s με το χρόνο λήξης για τα κατεψυγμένα φιλέτα γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασίες -5 , -8 , -12 και -15°C

Συνοπτική παρουσίαση Αποτελεσμάτων - Συζήτηση

Στο πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη ενζυμικών και φωτοχημικών δεικτών, με σκοπό την εφαρμογή τους στη διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας και της αλυσίδας κατάψυξης. Συγκεκριμένα προσδιορίστηκαν οι συναρτήσεις απόκρισης και τα κινητικά χαρακτηριστικά των δεικτών αυτών μέσω της διεξαγωγής ισοθερμοκρασιακών πειραμάτων σε θερμοκρασίες ψύξης και κατάψυξης.

Κινητική μελέτη ενζυμικών και φωτοχημικών δεικτών

Ενζυμικά ΤΤΙ

Τα ενζυμικά ΤΤΙ που μελετήθηκαν ήταν τύπου Μ με διαφορετικές συγκεντρώσεις ενζύμου και συγκεκριμένα Μ-1U, Μ-2U, Μ-4U, Μ-6U και Μ-10U. Η μελέτη έγινε για τα ενζυμικά ΤΤΙ σε θερμοκρασίες ψύξης αλλά και κατάψυξης.

Τα κινητικά χαρακτηριστικά για τα ενζυμικά ΤΤΙ προσδιορίστηκαν με χρήση του παρακάτω μοντέλου:

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

Το μαθηματικό αυτό μοντέλο περιγράφει την εξάρτηση της απόκρισης των ΤΤΙ από τη θερμοκρασία και το χρόνο.

Για την εύρεση των κινητικών παραμέτρων και της ενέργειας ενεργοποίησης των δεικτών πραγματοποιήθηκε η επίλυση της παραπάνω εξίσωσης με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SYSTAT 10.2 Statistics 2002, SPCC Inc., Chicago, III, USA).

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι διάρκειες ζωής των δεικτών στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων, καθώς επίσης και οι ενέργειες ενεργοποίησής τους.

Πίνακας 1 Ενέργειες ενεργοποίησης και διάρκεια ζωής των ενζυμικών TPI για θερμοκρασίες ψύξης.

Τύπος Ενζυμικού TPI	E _A (kJ/mol)	Διάρκεια ζωής του κάθε δείκτη (d)				
		0°C	2.5°C	5°C	10°C	15°C
M-1U	101.5	299	213	132	71	34
M-2U	111.3	200	117	76	34	26
M-4U	107.6	133	75	44	22	13
M-6U	100.3	107	60	36	18	12
M-10U	109.9	70	40	30	12	7

Πίνακας 2 Ενέργειες ενεργοποίησης και διάρκεια ζωής των ενζυμικών TPI για θερμοκρασίες κατάψυξης.

Τύπος Ενζυμικού TPI	E _A (kJ/mol)	Διάρκεια ζωής του κάθε δείκτη (d)			
		-5°C	-9°C	-12°C	-15°C
M-1U	81.8	377	705	943	1345
M-2U	73.6	272	456	727	1028
M-4U	80.5	215	358	518	725
M-6U	74.2	183	282	449	519
M-10U	91.5	124	249	354	478

Τα συμπεράσματα τα οποία εξάγονται με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα είναι τα ακόλουθα :

■ Παρατηρήθηκε ότι στους ενζυμικούς δείκτες τύπου M, με αύξηση της συγκέντρωσης του ενζύμου, σημειώνεται μείωση της διάρκειας ζωής του δείκτη. Συγκρίνοντας τους δείκτες M-1U, M-2U, M-4U, M-6U και M-10U παρατηρούμε πως τους μεγαλύτερους χρόνους απόκρισης εμφανίζει ο δείκτης M-1U, ενώ τους μικρότερους ο δείκτης M-10U.

■ Επομένως για τον έλεγχο της αλυσίδας ψυγμένων τροφίμων απαιτείται TPI με σχετικά μικρό χρόνο ζωής, άρα μεγαλύτερη συγκέντρωση υποστρώματος και αντίστοιχα για τον έλεγχο της αλυσίδας κατεψυγμένων προϊόντων χρειαζόμαστε TPI με μεγάλη διάρκεια ζωής.

Φωτοχημικά TTI

Τα φωτοχημικά TTI που μελετήθηκαν ήταν δείκτες On-Vu B1 και F4. Συγκεκριμένα οι δείκτες On-Vu B1 μελετήθηκαν για χρόνους ενεργοποίησης σε υπεριώδη ακτινοβολία 1, 2, 3, 4 και 6 s και παράλληλα οι δείκτες F4 μελετήθηκαν για χρόνους 3, 5, 8, 10 και 15s.

Οι θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν 0, 2,5, 5, 10, 15°C για την ψύξη και -5, -9, -12 και -15°C για την κατάψυξη.

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι διάρκειες ζωής των δεικτών στις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων, καθώς επίσης και οι ενέργειες ενεργοποίησης τους που προσδιορίστηκαν με χρήση του μοντέλου Arrhenius που εφαρμόστηκε.

On-Vu B1

Πίνακας 3 Ενέργειες ενεργοποίησης και διάρκεια ζωής των φωτοχημικών On-Vu B1 TTI για θερμοκρασίες ψύξης.

Τύπος Φωτοχημικού TTI	E _A (kJ/mol)	Διάρκεια ζωής του κάθε δείκτη (d)				
		0°C	2.5°C	5°C	10°C	15°C
On-Vu B1 1sUV	194.9	69	16	9	37h	17h
On-Vu B1 2sUV	195.6	113	35	16	71h	31h
On-Vu B1 3sUV	199.8	193	53	25	5	45h
On-Vu B1 4sUV	207.2	295	74	37	7	55h
On-Vu B1 6sUV	206.8	333	100	43	9	64h

Πίνακας 4 Ενέργειες ενεργοποίησης και διάρκεια ζωής των φωτοχημικών TTI On-Vu B1 για θερμοκρασίες κατάψυξης.

Τύπος Φωτοχημικού TTI	E _A (kJ/mol)	Διάρκεια ζωής του κάθε δείκτη (d)			
		-5°C	-9°C	-12°C	-15°C
On-Vu B1 1sUV	112.2	116	222	361	849
On-Vu B1 2sUV	116.8	142	340	486	1172
On-Vu B1 3sUV	108.1	168	402	556	1185
On-Vu B1 4sUV	98.1	206	476	635	1209
On-Vu B1 6sUV	100.5	245	522	712	1507

F4**Πίνακας 5** Ενέργειες ενεργοποίησης και διάρκειες ζωής των φωτοχημικών TTI F4 για θερμοκρασίες ψύξης.

Τύπος Φωτοχημικού TTI	E _A (kJ/mol)	Διάρκεια ζωής του κάθε δείκτη (d)				
		0°C	2.5°C	5°C	10°C	15°C
F4-3sUV	142.0	32	12	8	67h	26h
F4-5sUV	140.6	46	32	25	7	47h
F4-8sUV	121.8	158	68	34	15	9
F4-10sUV	129.3	195	90	41	18	10
F4-15sUV	129.4	314	228	125	36	19

Πίνακας 6 Ενέργειες ενεργοποίησης και διάρκειες ζωής των φωτοχημικών TTI F4 για θερμοκρασίες κατάψυξης.

Τύπος Φωτοχημικού TTI	E _A (kJ/mol)	Διάρκεια ζωής του κάθε δείκτη (d)			
		-5°C	-9°C	-12°C	-15°C
F4-3sUV	98.3	61	148	200	358
F4-5sUV	109.9	81	225	317	581
F4-8sUV	109.6	112	321	471	785
F4-10sUV	102.3	143	340	510	871
F4-15sUV	92.0	181	482	602	951

Τα συμπεράσματα τα οποία εξάγονται με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα είναι τα ακόλουθα :

■ Αναφορικά για τους φωτοχημικούς δείκτες διαπιστώνουμε πως με αύξηση του χρόνου έκθεσης του TTI στην υπεριώδη ακτινοβολία παρατηρείται αύξηση του χρόνου απόκρισης αυτού.

■ Για το λόγο αυτό στην περίπτωση που πρόκειται για τρόφιμο με σχετικά μικρό χρόνο ζωής, ενδείκνυται η έκθεση του TTI σε υπεριώδη ακτινοβολία για πολύ λίγα sec αφού μειώνεται κατά πολύ ο χρόνος απόκρισης του.

Προσδιορισμός μαθηματικού μοντέλου TTI

Μετά την κινητική μελέτη των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών έγινε προσδιορισμός των συνολικών μαθηματικών μοντέλων απόκρισης των ενζυμικών και φωτοχημικών TTI.

© Ενζυμικά TTI

Με χρήση του συνόλου των αποτελεσμάτων προσδιορίστηκε ένα συνολικό μοντέλο των ενζυμικών TTI τύπου M το οποίο εκφράζει την εξάρτηση της απόκρισης των ενζυμικών TTI τύπου M από το χρόνο, τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του ενζύμου των TTI.

Το συγκεκριμένο συνολικό μοντέλο περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$X = F(X_c) = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{k_{1ref(c=1)} * C^{-a} * \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] - t}{k_{2ref(c=1)} * C^{-b} * \exp \left[\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right]} \right)} \quad (5.6)$$

Οι παράμετροι του συνολικού κινητικού μοντέλου προσδιορίζονται με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SYSTAT 10.2 Statistics 2002, SPCC Inc., Chicago, III, USA).

Στους παρακάτω πίνακες φαίνονται οι παράμετροι της παραπάνω εξίσωσης για τη ψύξη και για την κατάψυξη.

Πίνακας 7 Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των ενζυμικών TTI τύπου M συναρτήσει της συγκέντρωσης υποστρώματος για την ψύξη ($T_{ref} = 4^{\circ}C$).

Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
E_a (kJ/mol)	105.1
$k_{1ref(C=1)}$ (h^{-1})	3006.5
$k_{2ref(C=1)}$ (h^{-1})	728.1
a	0.678
b	0.693
R^2	0.911

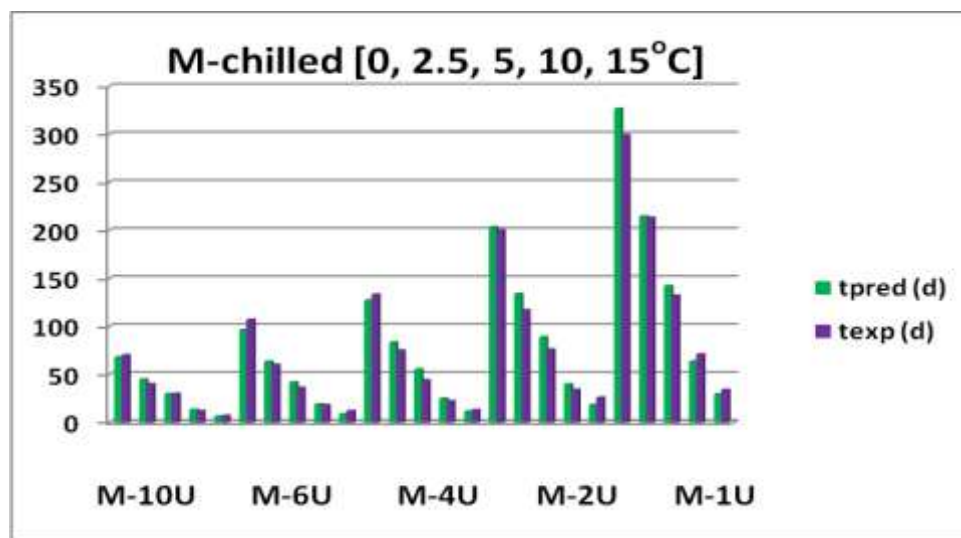
Πίνακας 8 Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των ενζυμικών TTI τύπου M συναρτήσει της συγκέντρωσης υποστρώματος για την κατάψυξη ($T_{ref} = -10^{\circ}C$).

Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
E_a (kJ/mol)	81.5
$k_{1ref(C=1)}$ (h^{-1})	12757.8
$k_{2ref(C=1)}$ (h^{-1})	3864.4
a	0.405
b	0.547
R^2	0.961

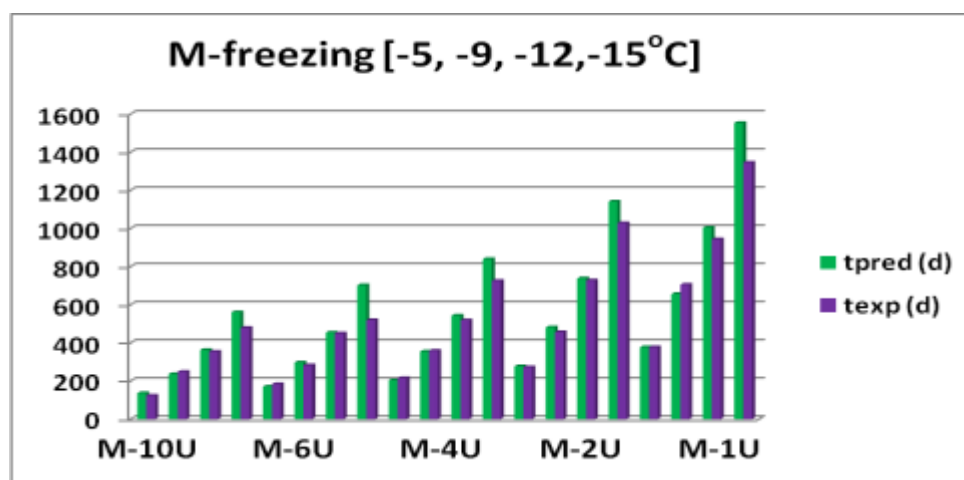
Σύμφωνα με το παραπάνω μοντέλο προσδιορίστηκαν οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής των ενζυμικών TTI τύπου M για τις θερμοκρασίες ψύξης 0, 2.5, 5, 10 και 15°C και κατάψυξης -5, -9, -12 και -15°C στις μελετηθέντες συγκεντρώσεις υποστρώματος.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα για τους χρόνους λήξης σε μέρες για τις θερμοκρασίες ψύξης και κατάψυξης που προέκυψαν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων και με εκείνες που προέκυψαν με χρήση του συνολικού μοντέλου που προσδιορίστηκε.

Σημειώνεται ότι το οπτικά παρατηρούμενο τελικό σημείο των ενζυμικών TTI αντιστοιχεί στο τέλος της εκθετικής φάσης σε τιμή απόκρισης $X = \text{norm}(a+b) = 0.8$.



Σχήμα 1 Συγκριτικό διάγραμμα θεωρητικών και πειραματικών χρόνων λήξης ενζυμικού TTI τύπου M για θερμοκρασίες ψύξης



Σχήμα 2 Συγκριτικό διάγραμμα θεωρητικών και πειραματικών χρόνων λήξης ενζυμικού TTI τύπου M για θερμοκρασίες κατάψυξης.

Παρατηρείται ότι οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής έχουν μικρή απόκλιση από εκείνους που προέκυψαν από τα πειραματικά δεδομένα.



Φωτοχημικά ΤΤΙ

Για τα φωτοχημικά ΤΤΙ το μαθηματικό μοντέλο που προσδιορίστηκε περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$k = k_{ref (T_{ref}, t_c=1s)} * t_c^{-a} * \exp\left(\frac{-Ea}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (5.7)$$

Το συγκεκριμένο μαθηματικό μοντέλο περιγράφει την εξάρτηση του ρυθμού απόκρισης των φωτοχημικών ΤΤΙ από τη θερμοκρασία και το χρόνο έκθεσης του ΤΤΙ στην υπεριώδη ακτινοβολία (t_c).

On-Vu B1

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων της παραπάνω εξίσωσης για τα ΤΤΙ τύπου OnVu-B1 έγινε επεξεργασία του συνόλου των αποτελεσμάτων που προέκυψαν ύστερα από έκθεση τους στην υπεριώδη ακτινοβολία σε χρόνους 1, 2, 3, 4 και 6 s.

Με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SYSTAT 10.2 Statistics 2002, SPCC Inc., Chicago, Ill, USA) προσδιορίστηκαν οι παράμετροι της παραπάνω εξίσωσης (5.7).

Πίνακας 9 Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των φωτοχημικών ΤΤΙ **On-Vu B1** για θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref}=4^{\circ}C$.

OnVu- B1	
Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
$k_{ref} (h^{-1})$	0.0040
α	0.946
Ea (kJ/mol)	176.0
R^2	0.984

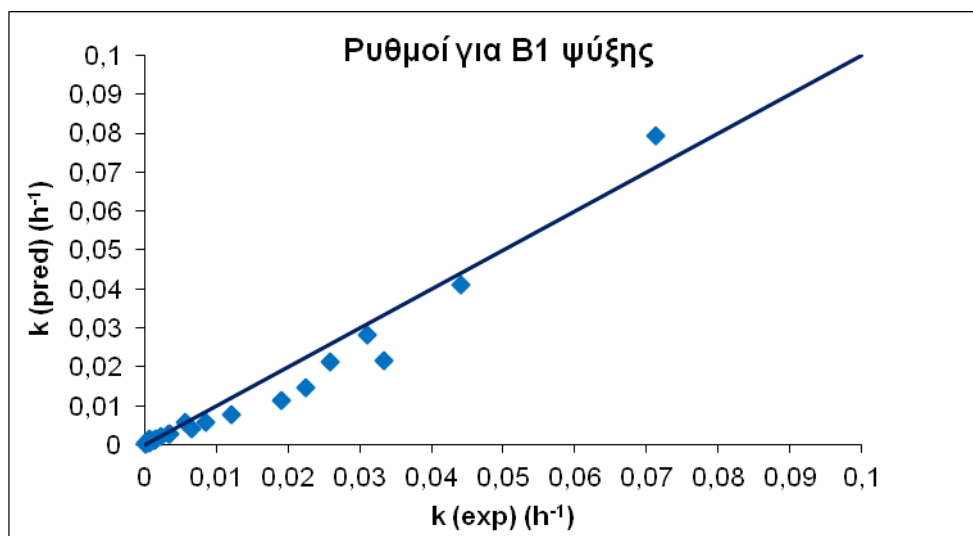
Πίνακας 10 Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των φωτοχημικών ΤΤΙ **On-Vu B1** για θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref}=-10^{\circ}C$.

OnVu- B1	
Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
$k_{ref} (h^{-1})$	0.0002
α	0.251
Ea (kJ/mol)	120.7
R^2	0.981

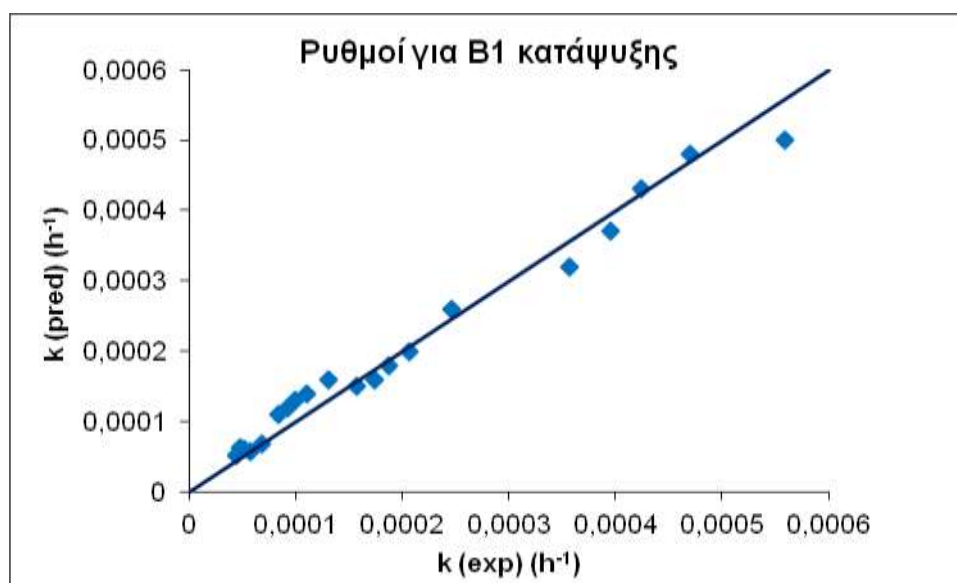
Σύμφωνα με το μοντέλο των φωτοχημικών ΤΤΙ On-Vu B1 όπως φαίνεται στην παραπάνω εξίσωση, εναλλάσσοντας το χρόνο έκθεσης του ΤΤΙ στην υπεριώδη

ακτινοβολία (t_c) για κάθε θερμοκρασία ψύξης και κατάψυξης και προέκυψαν οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής και οι αντίστοιχοι ρυθμοί (k).

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η συσχέτιση των θεωρητικών και πειραματικών τιμών των ρυθμών απόκρισης των δεικτών On-Vu B1.



Σχήμα 3 Συσχέτιση πειραματικών και θεωρητικών ρυθμών μεταβολής απόκρισης φωτοχημικού TTI τύπου On-Vu B1 σε θερμοκρασίες ψύξης



Σχήμα 4 Συσχέτιση πειραματικών και θεωρητικών ρυθμών μεταβολής απόκρισης φωτοχημικού TTI τύπου On-Vu B1 σε θερμοκρασίες κατάψυξης.

Παρατηρείται ότι οι πειραματικές τιμές των ρυθμών απόκρισης εμφάνισαν πολύ καλή συσχέτιση με τις θεωρητικές τιμές των ρυθμών απόκρισης που προσδιορίστηκαν από το μοντέλο.

F4

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων της εξίσωσης 5.7 για τα TTI τύπου F4 έγινε επεξεργασία του συνόλου των αποτελεσμάτων που προέκυψαν ύστερα από έκθεση τους στην υπεριώδη ακτινοβολία σε χρόνους 3, 5, 8, 10 και 15s.

Με τη μέθοδο της μη γραμμικής παλινδρόμησης (SYSTAT 10.2 Statistics 2002, SPCC Inc., Chicago, Ill, USA) προσδιορίστηκαν οι παράμετροι της εξίσωσης.

Πίνακας 11 Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των φωτοχημικών TTI F4 για θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref}=4^{\circ}C$.

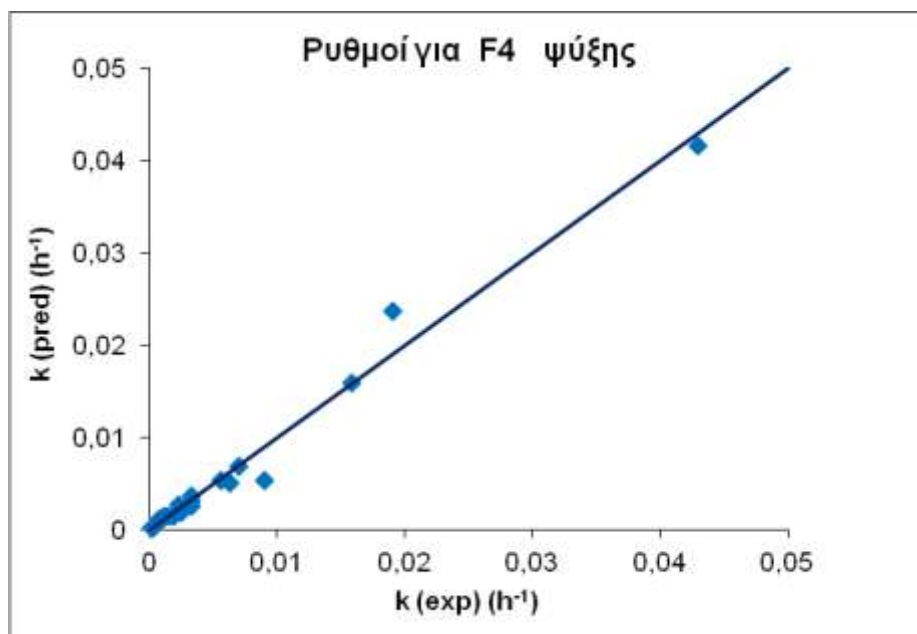
F4	
Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
$k_{ref} (h^{-1})$	0.0026
α	1.588
Ea (kJ/mol)	135.7
R^2	0.981

Πίνακας 12 Εκτίμηση των παραμέτρων του συνολικού μαθηματικού μοντέλου της απόκρισης των φωτοχημικών TTI F4 για θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref}=-10^{\circ}C$.

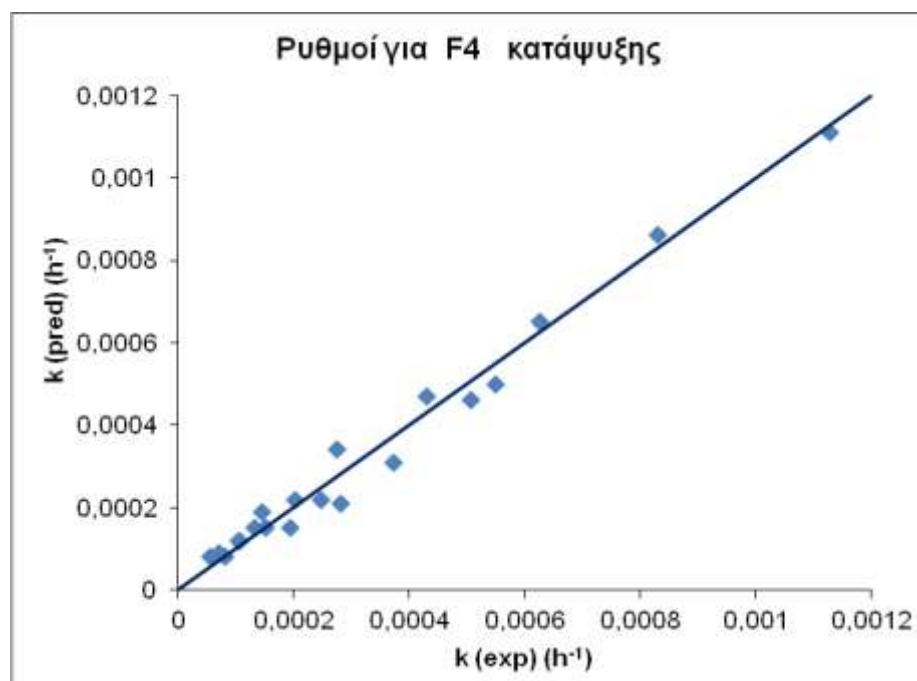
F4	
Παράμετρος	Εκτιμώμενη τιμή
$k_{ref} (h^{-1})$	0.0008
α	0.600
Ea (kJ/mol)	117.9
R^2	0.982

Με τον ίδιο τρόπο που υπολογίστηκαν οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής για τα φωτοχημικά TTI F4, εναλλάσσοντας το χρόνο έκθεσης του TTI στην υπεριώδη ακτινοβολία (t_c) για κάθε θερμοκρασία ψύξης και κατάψυξης και προέκυψαν οι θεωρητικοί χρόνοι ζωής και οι αντίστοιχοι ρυθμοί (k).

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η συσχέτιση των θεωρητικών και πειραματικών τιμών των ρυθμών απόκρισης των δεικτών F4.



Σχήμα 5 Συσχέτιση πειραματικών και θεωρητικών ρυθμών μεταβολής απόκρισης φωτοχημικού TTI τύπου F4 σε θερμοκρασίες ψύξης.



Σχήμα 6 Συσχέτιση πειραματικών και θεωρητικών ρυθμών μεταβολής απόκρισης φωτοχημικού TTI τύπου F4 σε θερμοκρασίες κατάψυξης.

Παρατηρείται ότι οι πειραματικές τιμές των ρυθμών απόκρισης εμφάνισαν πολύ καλή συσχέτιση με τις θεωρητικές τιμές των ρυθμών απόκρισης που προσδιορίστηκαν από το μοντέλο.

Κινητική μελέτη των παραγόντων αλλοίωσης

Ⓜ Νωπά χέλια συσκευασμένα σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP)

Στη συνέχεια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη των παραγόντων αλλοίωσης νωπών χελιών συσκευασμένων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP) με αρχική σύσταση αερίων 1% O₂ / 43% CO₂ / 56% N₂. Πραγματοποιήθηκε μικροβιακός έλεγχος, μέτρηση της οξειδωσης των λιπαρών και της ολικής ποσότητας πτητικών αζωτούχων ενώσεων του δείγματος, μέτρηση pH, καθώς και μέτρηση αέριας σύστασης στη συσκευασία. Στο τέλος, ακολούθησε έψηση των δειγμάτων και οργανοληπτικός τους έλεγχος.

Από την μελέτη προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

Δεν παρατηρήθηκε ανάπτυξη γαλακτικών βακτηρίων σε καμία θερμοκρασία αποθήκευσης καθ' όλη την πειραματική διαδικασία. Η ανάπτυξη των ψευδομονάδων παρεμποδίστηκε πιθανώς λόγω της ελάχιστης ποσότητας οξυγόνου που υπήρχε στη συσκευασία, είτε λόγω της ανάπτυξης ανταγωνιστικής μικροχλωρίδας (π.χ. του μικροοργανισμού *Shewanella* που παράγει όξινα μεταβολικά προϊόντα), αφού παρατηρήθηκε και μείωση του pH στα δείγματα με την πάροδο του χρόνου.

Ο αλλοιογόνος παράγοντας στα νωπά χέλια συσκευασμένα σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP) θεωρήθηκε η ανάπτυξη της ολικής μικροβιακής χλωρίδας. Η ενέργεια ενεργοποίησης για τα νωπά χέλια υπολογίστηκε με βάση την ολική μικροβιακή χλωρίδα και βρέθηκε ίση με **122.5 kJ/mol** και ο ρυθμός ανάπτυξης των TVC k_{ref} ίσος με **0.1479 d⁻¹**

Στη συνέχεια υπολογίστηκε η διάρκεια ζωής των νωπών χελιών σε MAP στις θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C θεωρώντας ως όριο λήξης των δειγμάτων την τιμή της ολικής μικροβιακής χλωρίδας 7 logCFU/g ιχθύος.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ρυθμοί ανάπτυξης της ολικής μικροβιακής χλωρίδας και η διάρκεια ζωής του χελιού σε MAP σε θερμοκρασίες 0, 5, και 10°C.

Πίνακας 13 Ρυθμοί ανάπτυξης της ολικής μικροβιακής χλωρίδας και η διάρκεια ζωής του νωπού χελιού σε MAP

T (°C)	k(d ⁻¹)	Διάρκεια ζωής (days)
0	0.0600	28
5	0.2303	12
10	0.4015	4

Από την κινητική μελέτη των παραγόντων αλλοίωσης των νωπών χελιών σε MAP εξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Οι ιχθύες σε θερμοκρασίες ψύξης εμφάνισαν ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου. Ειδικότερα όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο περισσότερο αυξάνεται ο ρυθμός ανάπτυξης ολικής μικροβιακής χλωρίδας.

📌 Κατεψυγμένα δείγματα γλαυκοκαρχαρία blue - shark

Στη συνέχεια της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκε κινητική μελέτη των παραγόντων αλλοίωσης κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία blue - shark. Μετρήθηκε η ολική μικροβιακή χλωρίδα, η οξείδωση των λιπαρών (TBA) και η ολική ποσότητα πτητικών αζωτούχων ενώσεων (TVB-N) του δείγματος καθώς και το pH. Στο τέλος, ακολούθησε έψηση των δειγμάτων και οργανοληπτικός τους έλεγχος.

Από την μελέτη προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

- 📌 Ο αλλοιογόνος παράγοντας για τα κατεψυγμένα δείγματα γλαυκοκαρχαρία θεωρήθηκε η ολική ποσότητα πτητικών αζωτούχων ενώσεων. Η ενέργεια ενεργοποίησης για τα κατεψυγμένα δείγματα γλαυκοκαρχαρία υπολογισμένη με βάση την ολική ποσότητα πτητικών αζωτούχων ενώσεων βρέθηκε ίση με **91.6 kJ/mol** και ο ρυθμός παραγωγής τους k_{ref} ίσος με **0.0015 d⁻¹**.

Στη συνέχεια υπολογίστηκε η διάρκεια ζωής των κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία blue - shark στις θερμοκρασίες -5, -8, -12 -15 και -18°C θεωρώντας ως όριο λήξης των δειγμάτων την τιμή για την ολική ποσότητα πτητικών αζωτούχων ενώσεων ίση με 12 mgN/100g δειγματος. Για τις θερμοκρασίες -15 και -18 °C υπολογίστηκαν από το μοντέλο Arrhenius.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι ρυθμοί παραγωγής (TVB-N) και η διάρκεια ζωής των δειγμάτων σε θερμοκρασίες -5, -8, -12, -15 και -18°C.

Πίνακας 14 Ρυθμοί οξείδωσης των λιπαρών και διάρκεια ζωής φιλέτων γλαυκοκαρχαρία

T (°C)	k(d ⁻¹)	Διάρκεια ζωής (days)
-5	0.0048	47
-8	0.0031	73
-12	0.0016	141
-15	0.0002	229
-18	0.0001	379

Από την κινητική μελέτη των παραγόντων αλλοίωσης των κατεψυγμένων φιλέτων γλαυκοκαρχαρία εξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- 📌 Οι ιχθύες σε θερμοκρασίες κατάψυξης δεν εμφάνισαν ανάπτυξη μικροβιακού φορτίου.
- 📌 Το pH δεν εμφάνισε ιδιαίτερη μεταβολή καθώς σε θερμοκρασίες κατάψυξης δεν έχουμε ανάπτυξη μικροοργανισμών, η οποία επηρεάζει την τιμή του pH.

Συσχέτιση του χρόνου λήξης τροφίμου με το θεωρητικό χρόνο ζωής των TTI

Για τη συσχέτιση των TTI με τα μελετηθέντα τρόφιμα κατασκευάστηκαν συγκριτικά διαγράμματα του χρόνου ζωής των δεικτών OnVu- B1, F4 και M-τύπου και έγινε σύγκριση της διάρκειας ζωής τους.

🌐 **Νωπά χέλια συσκευασμένα σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP)**

Κατά το τελευταίο μέρος της παρούσας εργασίας έγινε συσχέτιση ανάμεσα στο θεωρητικό χρόνο λήξης των μελετηθέντων TTI και του χρόνου ζωής των δειγμάτων νωπού χελιού σε MAP. Οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης των TTI και των δειγμάτων νωπού χελιού δε διέφεραν σημαντικά οπότε έγινε προσπάθεια εύρεσης κατάλληλου TTI για τις μελετηθείσες θερμοκρασίες του προϊόντος.

🌸 Από τα μελετηθέντα TTI εμφάνισε καλή συσχέτιση με τα δείγματα νωπού χελιού σε MAP μόνο το φωτοχημικό TTI **On-Vu B1- 1s** καθώς δρα προστατευτικά για τον καταναλωτή για θερμοκρασίες ψύξης άνω των 5°C αφού λήγει με μικρή απόκλιση πριν από το χρόνο λήξης του τροφίμου.

🌸 Στην προσπάθεια εύρεσης άλλων κατάλληλων φωτοχημικών TTI για τα δείγματα νωπού χελιού σε MAP έγινε χρήση των συνολικών μοντέλων για τον προσδιορισμό της διάρκειας ζωής δεικτών F4 στις δεδομένες θερμοκρασίες μελέτης αλλά για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης των δεικτών στην υπεριώδη ακτινοβολία, συγκεκριμένα F4 3,5 και 4 s UV. Με βάση τις διάρκειες ζωής των TTI και των δειγμάτων νωπού χελιού σε MAP συμπεραίνεται ότι θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ο δείκτης **F4-3,5 s UV**, ο οποίος εμφανίζει πολύ καλή συσχέτιση.

🌸 Όσον αφορά τα ενζυμικά TTI, επειδή η ενέργεια ενεργοποίησης τους προσεγγίζει την ενέργεια ενεργοποίησης του νωπού χελιού σε MAP, θα μπορούσε να είναι αποτελεσματική η εφαρμογή αυτού του τύπου TTI στο συγκεκριμένο τρόφιμο. Με βάση το συνολικό μαθηματικό μοντέλο για τα ενζυμικά TTI βρέθηκε η διάρκεια ζωής των δεικτών M-38U M-45U, M-50U, M-60U και M-65U και θεωρήθηκε ότι το πιο κατάλληλο TTI για τα δείγματα νωπού χελιού σε MAP σε θερμοκρασίες ψύξης είναι το **M-38U** στις συνήθεις θερμοκρασίες ψύξης.

Παρακάτω φαίνεται η διάρκεια ζωής σε μέρες των ψυγμένων δειγμάτων νωπού χελιού σε MAP και οι χρόνοι απόκρισης του ενζυμικού δείκτη M-38U, του φωτοχημικού δείκτη On-Vu B1-1sUV και του φωτοχημικού δείκτη F4-3,5sUV.

***Πίνακας 15** Διάρκεια ζωής δειγμάτων νωπού χελιού σε MAP και χρόνοι απόκρισης του ενζυμικού δείκτη M-38U, του φωτοχημικού δείκτη On-Vu B1-1sUV και του φωτοχημικού δείκτη F4-3,5sUV*

T(°C)	Χρόνος απόκρισης M-38U(d)	Χρόνος απόκρισης On-Vu B1-1s(d)	Χρόνος απόκρισης F4-3,5s(d)	Διάρκεια ζωής νωπού χελιού σε MAP(d)
0	27	39	32	28
5	12	10	11	12
10	5	4	4	4

🔗 Κατεψυγμένα δείγματα γλαυκοκαρχαρία blue - shark

Επίσης, έγινε συσχέτιση ανάμεσα στο θεωρητικό χρόνο λήξης των μελετηθέντων ΤΤΙ και του χρόνου ζωής των δειγμάτων κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία. Οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης των ΤΤΙ και των δειγμάτων κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία δε διέφεραν σημαντικά οπότε έγινε προσπάθεια εύρεσης κατάλληλου ΤΤΙ για τις μελετηθείσες θερμοκρασίες του προϊόντος.

❖ Κανένα από τα μελετηθέντα ΤΤΙ δεν εμφάνισε καλή συσχέτιση με τα δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασίες κατάψυξης αφού παρατηρήθηκε ότι τα ΤΤΙ εμφάνισαν μεγαλύτερο χρόνο απόκρισης από τη διάρκεια ζωής των δειγμάτων

❖ Στην προσπάθεια εύρεσης άλλων κατάλληλων φωτοχημικών ΤΤΙ για τα δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία έγινε χρήση των συνολικών μοντέλων για τον προσδιορισμό της διάρκειας ζωής δεικτών On-Vu B1 και F4 στις δεδομένες θερμοκρασίες μελέτης αλλά για διαφορετικούς χρόνους έκθεσης των δεικτών στην υπεριώδη ακτινοβολία, συγκεκριμένα On-Vu B1 0,1 ,0,2 και 0,4 καθώς και F4 0,5 , 1 και 1,5 s UV. Με βάση τις διάρκειες ζωής των ΤΤΙ και των δειγμάτων κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία συμπεραίνεται ότι δεν θα μπορούσε να γίνει χρήση των δεικτών On-VuB1 για την παρακολούθηση του χρονοθερμοκρασιακού προφίλ του συγκεκριμένου τροφίμου στην αλυσίδα κατάψυξης, εφόσον θα ήταν δύσκολη η έκθεση του φωτοχημικού ΤΤΙ στην υπεριώδη ακτινοβολία για χρόνο λιγότερο από 0,1 s. Ενώ θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ο δείκτης **F4-1s UV**, ο οποίος εμφανίζει πολύ καλή συσχέτιση.

❖ Όσον αφορά τα ενζυμικά ΤΤΙ, επειδή η ενέργεια ενεργοποίησης τους προσεγγίζει την ενέργεια ενεργοποίησης του κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία , θα ήταν αποτελεσματική η εφαρμογή αυτού του τύπου ΤΤΙ στο συγκεκριμένο τρόφιμο. Με βάση το συνολικό μαθηματικό μοντέλο για τα ενζυμικά ΤΤΙ βρέθηκε η διάρκεια ζωής των δεικτών M-80U, M-90U και M-110U και θεωρήθηκε ότι το πιο κατάλληλο ΤΤΙ για τα δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία σε θερμοκρασίες κατάψυξης είναι το **M-80U**.

Παρακάτω φαίνεται η διάρκεια ζωής σε μέρες των κατεψυγμένων δειγμάτων κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία και οι χρόνοι απόκρισης του ενζυμικού δείκτη M-80U και του φωτοχημικού δείκτη F4-1sUV.

Πίνακας 16 Διάρκεια ζωής δειγμάτων κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία και χρόνοι απόκρισης του ενζυμικού δείκτη M-110U και του φωτοχημικού δείκτη F4-1sUV

T(°C)	Χρόνος απόκρισης M-80U (d)	Χρόνος απόκρισης F4-1s (d)	Διάρκεια ζωής κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία (d)
-5	55	32	47
-8	83	58	73
-12	147	132	141
-15	227	247	229
-18	355	-	379

Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι τα ακόλουθα:

- Από την κινητική μελέτη των χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών (TTI) αποδεικνύεται ότι για τους ενζυμικούς δείκτες τύπου M, με αύξηση της συγκέντρωσης του ενζύμου (Units), σημειώνεται μείωση της διάρκειας ζωής του δείκτη, ενώ για τα φωτοχημικά TTI, τύπου On-Vu B1 ή F4, με αύξηση του χρόνου έκθεσης του δείκτη (charging time) στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV) παρατηρείται αύξηση του χρόνου απόκρισης του.
- Για κάθε ένα από τα μελετηθέντα TTI πραγματοποιήθηκαν 5 πειραματικές επαναλήψεις (μελέτη 5 ετικετών ανά τύπο TTI για κάθε θερμοκρασιακή συνθήκη). Μεταξύ των μετρήσεων των 5 όμοιων ετικετών σε κάθε χρονο-θερμοκρασιακή συνθήκη εμφανίστηκε πολύ καλή επαναληψιμότητα.
- Ο ενζυμικός δείκτης τύπου M-10U που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί δείκτη νέας παρτίδας από τον δείκτη M-10U που μελετήθηκε σε προηγούμενη διπλωματική εργασία (Τσατσαράγκου, 2010). Από σύγκριση των δεικτών παρατηρήθηκε, ότι ο χρόνος λήξης του ενζυμικού TTI M-10U της παρούσας μελέτης, διέφερε σημαντικά από τον χρόνο λήξης που είχε προσδιοριστεί στην προηγούμενη μελέτη.
- Βασικό κριτήριο για την εύρεση του κατάλληλου χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη κάθε τροφίμου είναι τα κινητικά χαρακτηριστικά των παραγόντων αλλοίωσης του να σχετίζονται με τα αντίστοιχα κινητικά χαρακτηριστικά του δείκτη ($E_a \text{ τροφίμου} = E_a \text{ TTI}$, $k_{\text{ref}} \text{ τροφίμου} = k_{\text{ref}} \text{ TTI}$).
- Έπειτα, από την κινητική μελέτη παραγόντων αλλοίωσης των μελετηθέντων τροφίμων προκύπτει ότι στη περίπτωση ενός ψυγμένου τροφίμου με σχετικά μικρή διάρκεια ζωής προτιμάται ένας χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης με μικρό χρόνο απόκρισης (σε μέρες) (μικρό χρόνο έκθεσης για τα φωτοχημικά TTIs στην υπεριώδη ακτινοβολία ή μεγάλη συγκέντρωση ενζύμου για τα ενζυμικά TTIs), ενώ όταν πρόκειται για κατεψυγμένο τρόφιμο συνίσταται ένα TTI με αρκετά μεγάλο χρόνο ζωής (σε μήνες) (μεγάλο χρόνο έκθεσης για τα φωτοχημικά TTIs στην υπεριώδη ακτινοβολία ή μικρή συγκέντρωση ενζύμου για τα ενζυμικά TTIs).
- Σε περίπτωση που εμφανιστεί κάποιου βαθμού απόκλιση μεταξύ των ενεργειών ενεργοποίησης του παράγοντα αλλοίωσης του τροφίμου και του δείκτη, για την καλύτερη συσχέτιση του χρόνου ζωής ενός ψυγμένου ή ενός κατεψυγμένου τροφίμου με τον χρόνο απόκρισης ενός χρονο-θερμοκρασιακού δείκτη, επιλέγουμε εκείνο το TTI του οποίου ο χρόνος ζωής θα ταιριάζει απόλυτα με αυτόν του τροφίμου στις συνήθεις θερμοκρασίες ψύξης ή κατάψυξης αντίστοιχα. Ενώ στις κρίσιμες θερμοκρασιακές περιοχές ($>5^{\circ}\text{C}$ για την ψύξη και $>-5^{\circ}\text{C}$ για την κατάψυξη) συνίσταται να επιλέγεται χρονο-θερμοκρασιακός δείκτης που δρα συντηρητικά για την προστασία του καταναλωτή.

Προτάσεις

Ολοκληρώνοντας την παρούσα μελέτη με θέμα «**Μελέτη της κινητικής απόκρισης Χρονοθερμοκρασιακών Δεικτών ΤΤΙ και εφαρμογή για τον έλεγχο ποιότητας ψυγμένων και κατεψυγμένων τροφίμων στη ψυκτική αλυσίδα**» διατυπώνονται οι παρακάτω προτάσεις.

- Ⓢ Προτείνεται επανάληψη των πειραμάτων για τους ήδη μελετηθέντες δείκτες και συγκεκριμένα για τον ενζυμικό δείκτη M-10U, ώστε να εξακριβωθούν τα ακριβή κινητικά χαρακτηριστικά του κι επομένως ο ακριβής χρόνος λήξης τους.
- Ⓢ Η πραγματοποίηση πειραμάτων σε μη ισοθερμοκρασιακές συνθήκες αποθήκευσης ώστε να διαπιστωθεί η αξιοπιστία των συγκεκριμένων ΤΤΙ και σε μεταβαλλόμενο θερμοκρασιακά περιβάλλον.

Βιβλιογραφία

- ❖ Aitken, A., Mackie, I. M., Merritt, J. H., and M. I. Windsor 1982. Fish handling and processing. HMSO Books. Her Majesty's Stationery Office. Edinburgh.
- ❖ Anonymous, 1987. Computerized indicator systems assure Californians of quality. Prepared Foods, 91.
- ❖ Anonymous, 1989. Time-Temperature indicators Packaging Strategies.
- ❖ Anonymous, 1991. Time-temperature indicators: Research into consumer attitudes and behaviour. Ministry of Agriculture. Fisheries and Food National Consumer Council. MAFF-Publications, London.
- ❖ Baranyi J., Roberts T.A. & McClure P., 1993, A non-autonomous Differential Equation to Model Bacterial Growth, Food Microbiology, 10, 43-59.
- ❖ Bengtsson N., Liljemark A., Olsson P., Nilsson B., 1972. An attempt to Systemize Time-Temperature Tolerance Data as a Basis for the Development of Time-Temperature Indicators. Intl. Inst. Refrig. Bull. Suppl. 2: 303-311.
- ❖ Borderias, J. A., 1994. Fish protein characteristics. Agro – UETP Seminar. Surimi and minced fish products from underutilized and pelagic fish. November 1-4. Athens, Greece.
- ❖ Borgstrom, G. 1962. Fish as food. Vol.II. Nutrition, Sanitation and Utilization, Academic Press. New York and London. p. 40-45.
- ❖ Botta J.R. (1995). Evaluation of Seafood Freshness Quality, Library of Congress, USA.
- ❖ Burst, J.R., and Hardy, R. 1992. Composition and deterioration of pelagic fish. In: Pelagic Fish, .Burst, J.R., Hardy, R., whittle, K.J. (eds). Fishing News Books. p.115-141.
- ❖ Byrne C.H., 1976. Temperature Indicators - the state of the art. Food Technol 30(6):66-68.
- ❖ Cambell L.A., 1986. Use of a time-temperature indicator in monitoring quality of refrigerated salads. M. S. Thesis. Michigan State University.
- ❖ Chapman & Hall (1993 & 1998) Principles and applications of M.A.P. Blackie Academic & Professional, London.
- ❖ Chen J.H. and Zall R.R., 1987a. Packaged milk, cream and cottage cheese can be monitored for freshness using polymer indicator labels. Dairy Food Sanitation. 7 (8) 402-5.

- ❖ Chen J.H. and Zall R.R., 1987b. Refrigerated Orange Juice can be monitored for freshness using a polymer indicator label. *Dairy Food Sanitation*, 7 280-3.
- ❖ Ciani, G, and A. Salerni 1964. The technology of fish utilization (Ed. by R. Kreuzer). Fishing News Books, London.
- ❖ Connell, J.J., Control of fish quality. Fishing News Books 1990. p. 140-144.
- ❖ Cook R., 1990. Marketing food safety: A double - edged sword. *Perishable Handling* (Univ. of California - Davis). 69.
- ❖ Christofilogiannis P. 2009. FAO. 2006-2009. National Aquaculture Sector Overview. Greece. In: FAO Fisheries and Aquaculture Department, Rome.
- ❖ Dolan K.D., Singh R.P., Wells J.H., 1985. Evaluation of time-temperature related quality changes in ice cream during storage. *J. Food Proc. Preserv.*, (9) 253-71.
- ❖ Eklund, M.W. (1982a) Effect of CO₂ - modified atmospheres and vacuum packaging on *Clostridium botulinum* and spoilage organisms of fishery products, in *Proceedings of the First National Conference on Seafood Packaging and Shipping* (ed R.E Martin) The National Fisheries Institute, Washington DC, p. 298-331.
- ❖ Els Bobelyn, Maarten L.A.T.M. Hertog, Bart M. Nicolai, 2006. Applicability of an enzymatic time temperature integrator as a quality for mushrooms in the distribution chain. *Postharvest Biology and Technology*. Volume 42. Issue 1. p. 104-114.
- ❖ Fields S.C. and Prusik T., 1986. Shelf life estimation of beverage and food products using bar coded time - temperature indicator labels. In: *The Shelf Life of Foods and Beverages*. G.Charalambous (ed). Elsevier Science Publishers. Amsterdam. 23.
- ❖ Flechtenmahr, W., 1969, In: *Freezing and irradiation of fish*. Kreuzer R. (ed). Fishing News Books, London.
- ❖ Galagan Y. and Su W.-F, 2008. Fodable ink for time-temperature control of food freshness: Novel new time-temperature indicator. *Food Research International* 41 (2008) 653-657.
- ❖ Garthwaite, G. A., 1992. Chilling and freezing of fish. In: *Fishing processing technology*. Hall, G. M. (ed). Blackie Academic and professional. p. 82-112.
- ❖ Giannakourou M., Koutsoumanis K., Nychas G-J, Taoukis P.S., 2001. Development and assessment of an intelligent shelf life decision system for quality optimization of the food chill chain. *J Food Protection* 64(7). 1051-1057.

- ❖ Giannakourou M. and Taoukis P.S., 2003a. Application of a TTI-based distribution management system for quality optimisation of frozen vegetables at the consumer end. *J.Food Sci.* 68(1), 201-209.
- ❖ Giannakourou M. and Taoukis P.S., 2003b. Kinetic modelling of Vitamin C loss in frozen green vegetables at variable storage conditions. *Food Chemistry*, 83, 33-4.
- ❖ Gould, G.M. (1995). *New Methods of Food Preservation*, Blackie Academic and Professional, Chapman & Hall, London. p. 304-318.
- ❖ Graham, J., 1982. In: *Fish handling and processing*. Aitken A., Mackie, I. M., Merritt, J. H. and M. I. Windsor (eds). Edinburg.
- ❖ Grisius R., Wells J. H, Barret E. L., Singh R. P., 1897. Correlation of time-temperature response with microbial growth in pasteurized milk. *J. Food Proc. Preserv.*, 11 309-324.
- ❖ Groniger, 1980. Αναφέρεται από Martin et al. 1982.
- ❖ Guadagni D.G., 1963. Time-Temperature Indicator: a laboratory evaluation, *Frosted Food Field* 36(4): 42-44
- ❖ Hansen, P., 1980. In: *Advances in fish science and technology*. Ed. by Connell, J.J., Fishing News Books Ltd. Farnham, Surrey, England.
- ❖ Hall, G.M. 1977. *Fish Processing Technology*. Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall. 2nd edition. London. p. 95-98, 200-220.
- ❖ Halver, J.E., and K.Tiews (eds), 1979. *Finfish nutrition and feed technology*, Berlin.
- ❖ Hayakawa Kan-Ichi and Yeong F. Wong, 1974. *ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) Journal*, p/823-827.
- ❖ Hills, C.G. Jr., Grieger-Block, R.A., 1980. Kinetic Data: generation, interpretation and use. *Food Technology* 34 : 56-66
- ❖ Hu K.H., 1972. Time-Temperature Indicating System "writes" Status of Product Shelf-Life, *Food Technol.*, 26(8): 56-58, 60, 62.
- ❖ Hultin, H. O., 1992. Biochemical deterioration in fish muscle. In: *Assurance in the fish industry*. Huss, H. H., Jakobsen, M. and Liston, J. (eds), Elsevier, p. 125-137.
- ❖ Huss, H.H. (1995), *Quality and quality changes in fresh fish*. FAQ Fisheries Technical Paper No 348. FAO, Rome.
- ❖ Jarenback, L. and A. Liljemark 1975. Ultrastructural changes during frozen storage of cod (*Gadus morhua L.*). I. Structure of myofibrilis as revealed by freeze etching preparation. *J. Fd. Technol.*, 10, 229-239.
- ❖ Jones, N. R., 1963. *Proc. 11th Intl. Congr. Refrig.*

- ❖ Katz E.E. and Labuza T.P., 1981. Effect of water activity on the sensory crispness and mechanical deformation of snack food products. *Journal of Food Science* 46, p. 403–409.
- ❖ Koutsoumanis K. and Nychas, G-J. E., 2000. Application of systematic experimental procedure to develop a microbial model for rapid fish shelf-life procedure. *Int J Food Microb.* 60, 171-84.
- ❖ Koutsoumani K., Taoukis P. S., Drosimos E. and Nychas G-j. E., 2000. Applicability of an Arrhenius model for the combined effect of temperature and CO₂ packaging on the spoilage microflora of fish. *Appl Env Microbiol.* 73: 375-82.
- ❖ Krammer A. and Farquhar J.W., 1976. Testing of Time-Temperature Indicating and Defrost Devices, *Food Technol.*, 32(2): 50, 53, 56.
- ❖ Kreuzer, R., 1971. *Fish inspection and quality control.* London.
- ❖ Labuza T.P., 1980. The effect of water activity on reactions kinetics of food deterioration. *Food Technol.* 34 (4): 36-41.
- ❖ Labuza T.P. and Contreras-Medellin R., 1981. Prediction of Moisture Protection Requirements for Foods, *Cereal Foods World* 26: 335-34.
- ❖ Labuza T.P., 1982. *Shelf Life Dating of Foods*, Food & Nutrition Press, Westport, CT.
- ❖ Labuza T.P. and Riboh D., 1982. Theory and Application of Arrhenius Kinetics to the Prediction of Nutrient Losses in Food, *Food Technol.* 36 : 66-74.
- ❖ Labuza T.P. and Kamman J., 1983. Reaction Kinetics and Accelerated Tests Simulation as a Function of Temperature, In: *Applications of Computers in Food Research.* Saguy, I., (Ed). Marcel Dekker, New York, chap.4.
- ❖ Labuza T.P., Fu B., Taoukis P.S., 1992. Prediction for Shelf Life and Safety of Minimally Processed CAP/MAP Chilled Foods: A Review, *Journal of Food Protection*, 55:741-750.
- ❖ Lee, C. M., and R. T. Toledo, 1976. Factors affecting textural characteristics of cooked comminuted fish muscle. *J. Fd. Sci.* 41, 391.
- ❖ Lenz M.K. and Lund D.B., 1980. Experimental procedures for determining destruction kinetics of food components. *Food Technology*, 34, p. 51-55.
- ❖ Liston J., *Microbiology in Fishery Science*, In J.J. Connell (ed). *Advances in Fishery Science and Technology.* Fishing New Books. Farnham, England 1980. p. 138-157.
- ❖ Martin, E.R., Flick, G. R., Hebard, C. E., and D. R. Ward, 1982. *Chemistry and biochemistry of marine food products.* AVI Publishing Company, Westport, Connecticut, USA.

- ❖ Mistry V.V and Kosikowski F.V., 1983. Use of time – temperature indicators as quality control devices for market milk. *J. Food Protection*, 46 (1) 52-57.
- ❖ Munro, A.L.S. 1970. Measurement and control of pH values. In *methods of Microbiology Vol. 2*. Norris, J.R. and D.W. Ribbons (eds). Academic Press, New York.
- ❖ Nickelson R. II, McCarthy S. and G. Finne, 2001. Fish, Crustaceans and precooked seafoods, In: *Compendium of methods of the microbiological examination of foods*. Downes F.P., Ito K., (eds). American Public Health Association. 4th edition. p.497-499.
- ❖ Ooraikul, Stilles, (1991). *Modified Atmosphere Packaging of Food*. Ellis Horwood. p. 18-24/ 261-277
- ❖ OTA Open Shelf life Dating of food, 1979. Office of Technology Assessment, Congress of the U.S., Library of Congress Cat. No 79-600128.
- ❖ Patel G.N., Preziosi A.F., Baugham R.H., 1977. Time Temperature indicators. U.S. Patent 3,999,946.
- ❖ Patel G.N. and Yee K.C., 1980. Diacetylene time-temperature indicators. U.S. Patent 4,228,126.
- ❖ Patel G.N. and Yang N, 1983. "Polydiacetylenes: An ideal system for teaching polymer science", *J. Chem. (ed)*, 60(3) 185-5.
- ❖ Ranken, M. B. F.,1969. In: *Freezing and irradiation of fish*. R. Kreuzer(ed). Fishing News Books, London.
- ❖ Regenstein J.M., Regenstain C.E. (1991). *Introduction to Fish Technology*, Van Nostand Reinhold (Ed.), NY,, USA.
- ❖ Renier J.J. and Morin W.T., 1962. Time-Temperature Indicators, *Intl. Inst. Refrig. Bull. Annex*, 1: 425-435.
- ❖ Rodriguez and Zaritzki, 1983. Development of time temperature integrator for frozen beef, *J. Food Sci.* 48 (1983). p. 1526–1531.
- ❖ Ronnow P., Simpson R., Otwell S., 1999. The use of an enzymatic TTI to monitor time-temperature exposure in distribution of chilled seafood. In: *Predictive Microbiology Applied to chilled Food Preservation*. C.M. Bourgeois, and T. A Roberts (eds.) *Refrigeration Science and Technology Proceedings Series*, International Institute of Refrigeration(IIR), Paris, France, 308-315.
- ❖ Sherlock , M., Fu B., Taoukis P.S., Labuza T.P., 1991. A systematic evaluation of Time Temperature Indicators for use as consumer tags. *Journal of Food Protection*, 54(11):885-889.

- ❖ Sherlock M. and Labuza T.P., 1992. Consumers' perceptions of consumer type time-temperature indicators for use on refrigerated dairy foods. *J. Food Distrib. Res.*
- ❖ Schoen H.M. and Byrne C.H., 1972. Defrost indicators: many designs have been patented yet there is no ideal indicator. *Food Technol.* 26(10): 46-50.
- ❖ Shellammer T.H and Singh R.P., 1991. Monitoring chemical and microbial changes of cottage cheese using a full history time – temperature indicator. *J. Food Sci.*, 56 402-405.
- ❖ Singh R.P. and Wells J.H., 1985. Use of time-temperature indicators to monitor quality of frozen hamburger. *Food Technology*, 39 (12) 42-5.
- ❖ Sikorski, Z. E., Gildberg, A. and Ruitter, A. 1995. Fish proteins. In: *Fish and fishery products*. Ruitter, A. (ed), CAB International, p.. 319-322.
- ❖ Sorensen, N. K., and Mjelde, A., Preservation of pelagic fish, quality for further processing on board and ashore. In: *Pelagic Fish*, Burt, J. R., Hardy, R., and K. J. Whittle (eds), Fishing News Books 1992, p. 38-54.
- ❖ Spinelli, J., and J. A. Dassow, 1982. Fish proteins, Their modification and potential uses in the food industry. AVI Publishing Company. Westport, Connecticut, USA.
- ❖ Stoforos N. G. and Taoukis P. S., 1998. A theoretical procedure for using multiple response time-temperature integrators for the design and evaluation of thermal processes. *Food Control.* 9 (5) 279-87.
- ❖ Steinberg, M. A. 1980. Past, present, and future of fish technology. In: *Advances in fish science and technology*. Ed. by Connell, J. J. and Torry Research Station. Fishing News Books Ltd. Farnham, Surrey, England.
- ❖ Stickland, N. C., 1983. Growth and development of muscle fibres in the rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *J. Anat.*, 137, 323-333.
- ❖ Stumbo, C. R. 1973. *Thermobacteriology in food processing*. Academic Press. New York, San Francisco, London.
- ❖ Suyama, M., and H. Suzuki, 1975. *Bull. Jzp. Sci. Fish.*, 41, 787-790.
- ❖ Taoukis P.S., El Meskine A., Labuza T.P., 1988. Moisture Transfer and Shelf Life of Packaged Foods, in *Food and Packaging Interactions*, Hotchkiss, J.H., Ed., ACS Symposium Series, No.365, 243-261.
- ❖ Taoukis P.S, 1989. Time - Temperature Indicators as Shelf Life Monitors of Food Products, Ph.D. Thesis, University of Minnesota, p.227.
- ❖ Taoukis P.S. and Labuza T.P., 1989a. Applicability of Time Temperature Indicators as shelf-life monitors of food products. *J. Food Sci.*, 54(4) 737-8.

- ❖ Taoukis P.S. and Labuza T.P., 1989b. Reliability of Time-Temperature Indicators as Food Quality Monitors Under Non Isothermal Conditions, *Journal of Food Science*. 54(4): 789-792
- ❖ Taoukis P.S., Reineccius G.A., Labuza T.P., 1990. Application of Time-Temperature Indicators to Monitor Quality of Flavoured Products.
- ❖ Taoukis P.S., Fu B., Labuza T.P., 1991. Time-Temperature Indicators, *Food Technology*, 45(10):70-82.
- ❖ Taoukis P.S., Bili M., Gianakourou M., 1998. Application of shelf life modelling of chilled salad products to a TTI based distribution and stock rotation system. *Acta Horticulturae 476*, International Society for Horticultural Science (ISHS), Leiden, Netherlands, p. 131-140.
- ❖ Taoukis P.S. and Labuza T.P., 1999. Chemical Time-Temperature Integrators as Quality Monitors in the Chill Chain. *Predictive Microbiology Applied to Chilled Food Preservation (Proc. of the International Symposium, Quimper, France. June 16-18, 1997)*. C.M. Bourgeois and T.A. Roberts. (eds). Refrigeration Science and Technology Proceedings.Series, International Institute of Refrigeration (IIR). Paris, France, 291-300.
- ❖ Taoukis P.S., Koutsoumanis K., Nychas G.J.E., 1999a. Use of time temperature integrators and predictive modelling for shelf life control of chilled fish under dynamic storage conditions, *International Journal of Food Microbiology* 53 (1999), p. 21–31.
- ❖ Taoukis P.S., Koutsoumanis K., Nychas G.J.E., 1999b. Applicability of Time-Temperature Indicators as quality monitors of MAP chilled fish stored in variable conditions, presented at the Institute Food Technologists (IFT) 59 Annual Meeting, Chicago, IL.
- ❖ Taoukis P.S., 2001. Modelling the use of time-temperature indicators in distribution and stock rotation. In: *Food Process Modelling*. Tijkskens LMM, Hertog MLATM, Nicolai BM, editors. Washington DC: CRC Press.Ch 19. p. 401-431.
- ❖ Taoukis P.S. and Labuza T.P., 2003. Time-Temperature Indicators (TTIs). In: *Novel Food Packaging Techniques*. R. Ahvenainen, editor. Woodhead Publishing Limited, UK. Ch 6. p. 103-126.
- ❖ Taub I., Irwin A., Sighn I., Paul R., 1998. Food Storage Stability, U.S.A. p. 2-31, 353-355, 414-416.
- ❖ Tinker J.H., Slavin J.W., Learson R.J., Empola V.G., 1985. Evaluation of automated time-temperature monitoring system in measuring for freshness of chilled fish. IIF-IIR Commissions C2, D3 4 286-90.

- ❖ Tiffney, P. and Mills, A. (1982) *Storage trials of controlled atmosphere packaged fish products. Technical Report No 191*. Sea Fish Industry Authority, Edinburgh.
- ❖ Tsironi T., Dermesonlouoglou E., Giannakourou M., Taoukis P. 2009. Shelf life modelling of frozen shrimp at variable temperature conditions. *LWT-Food Science and Technology*, 42, 664–671.
- ❖ Tsironi T., Gogou E., Velliou E., Taoukis P.S. 2008. Application and validation of the TTI based chill chain management system SMAS (Safety Monitoring and Assurance System) on shelf life optimization of vacuum packed chilled tuna. *International Journal of Food Microbiology* 128(1), 108-115.
- ❖ Tsironi T., Stamatiou A., Giannoglou M., Velliou E., Taoukis P.S. 2011. Predictive modelling and selection of Time Temperature Integrators for monitoring the shelf life of modified atmosphere packed gilthead seabream fillets *LWT - Food Science and Technology* 44 (2011), 1156-1163.
- ❖ Turin, L. and A. Warner 1977. *Nature* 270, 56.
- ❖ Vaikousi Hariklia, Biliaderis Costas G., Koutsoumanis K., 2009. Applicability of a microbial Time Temperature Indicator (TTI) for monitoring spoilage of modified atmosphere packed minced meat. *International Journal of Food Microbiology* 133 (2009) 272–278.
- ❖ Veranth, M. F. and K. Robe 1979. *Food Process.* 40, 76.
- ❖ Ward, D.R., Hackney- Cameron R. 1991. *Microbiology of Marine Food Products*, Van Nostrand, N.York. p. 373-390.
- ❖ Wells J.H., Singh R.P., Nobel A.C., 1987. A graphical interpretation of Time-Temperature related quality changes in frozen foods, *J. Food Sci.*, 52:436.
- ❖ Wells J.H and Singh R.P., 1988. Application of time-temperature indicators in monitoring changes in quality attributes of perishable and semi- perishable foods. *J. Food Sci.*, 53 148-152.
- ❖ Wendin K, Broberg A. and Borch E., 2005. Consumer attitudes on the use of TTI for monitoring fresh meat. Swedish Institute for Food and Biotechnology.
- ❖ Wendle L.C., Indrawati A.M., Van L., E.H. Marc, 2003. Review: are intrinsic TTIs for thermally processed milk applicable for high-pressure processing assessment?, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 4 (2003). p. 1–14.
- ❖ Wistreich, H. E., Morse, R. and L. J. Kenyon 1959. *Food Technol.*13, 441-443.

- ❖ Yoon S.H., C.H. Lee, D.Y. Kim, J.W. Kim and K.H. Park, 1994. Time-temperature indicator using phospholipid-phospholipase system and application to storage of frozen pork, *J. Food Sci.* 59, p. 490-493.
- ❖ Zall R.R., Chen J., Fields S.C., 1986. Evaluation of automated time-temperature monitoring systems in measuring freshness of UHT milk. *Dairy and Food Sanitation.* 6 (7) 285-90.
- ❖ Giannoglou M. N., Loukianou M., Tsatsaragou K., Tsironi T. and Taoukis P.S. 2011 Optimization of shelf life distribution of frozen fish products based on modeling and TTI monitoring, *iCEF 2011 Athens*
- ❖ Γεωργάκης, Σ., *Τεχνολογία τροφίμων ζωικής προελεύσεως. Γενική τεχνολογία τροφίμων. Θεσσαλονίκη 1982.*
- ❖ Γεωργάκης, Σ. 2002. *Τεχνολογία τροφίμων ζωικής προέλευσης. Εκδόσεις σύγχρονη παιδεία. 2^η έκδοση. Θεσσαλονίκη. σελ.525 – 578.*
- ❖ Κατσανίδης Ε., *Τεχνολογία Αλιευμάτων, 2009 Εργαστήριο Επεξεργασίας και Μηχανικής Τροφίμων Τομέας Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων Γεωπονική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.*
- ❖ Κατσαρού Ε., Κολίντζα Σ., Λουγκοβόης Β. 2002. Συσκευασία ιχθυηρών σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα – Ανασκόπηση. In: *CAFT-EM2002: 1-9, (Jun 2002)*
- ❖ Λουγκοβόης, Β. 1997. *Σημειώσεις Τεχνολογίας Αλιευμάτων (Θεωρία). ΤΕΙ Αθήνας.*
- ❖ Μπαλατσούρας, Γ. Δ., 1969. *Μέθοδοι συντήρησης των τροφίμων. Αθήνα.*
- ❖ Μπαλατσούρας Γ.Δ., 1993. *Μικροβιολογία Τροφίμων, Αθήνα.*
- ❖ Μπλούκας, Ι. Γ., 2004. *Επεξεργασία και συντήρηση τροφίμων, εκδόσεις Σταμούλης. Αθήνα. σελ.25.*
- ❖ Μεταξά Η., 2009. *Μελέτη νέων χρονο-θερμοκρασιακών δεικτών (TTI) για τη διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας: Εφαρμογή σε προϊόντα κρέατος. Διπλωματική Εργασία. Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων. Αθήνα.*
- ❖ Πανέτσος, Α., 1978. *Υγιεινή Τροφίμων Ζωικής Προελεύσεως, Τομ.Α. Θεσσαλονίκη.*
- ❖ Παπαναστασίου Δ.Π., 1990, *Τεχνολογία και Ποιητικός έλεγχος αλιευμάτων, τόμος Α, Εκδόσεις Ίων, Αθήνα*
- ❖ Παπούτσογλου, Ε. Σ., 2008. *Διατροφή ιχθύων. εκδόσεις Σταμούλης Α.Ε.. Αθήνα. σελ. 481 - 490, 804 - 806.*
- ❖ Παπούτσογλου, Ε. Σ., 1997. *Εισαγωγή στις υδατοκαλλιέργειες, εκδόσεις Σταμούλης Α.Ε., Αθήνα. σελ. 17, 57-59, 160.*

- ❖ Παπούτσογλου, Ε. Σ., 1994. Μαθήματα εφαρμοσμένης υδροβιολογίας, Ειδικό μέρος: εκτροφές υδρόβιων οργανισμών, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- ❖ Πατσιούρα Ε., 2009. Επιθεώρηση αλιευμάτων (ιχθύων) σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Ένωση, Πτυχιακή εργασία, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, Τμήμα Ζωικής Παραγωγής
- ❖ Πνευματικάκος, Γ. Η., 1996. Ιχθυοτροφία και Ιχθυοπαθολογία, Θεσσαλονίκη-Αθήνα, εκδόσεις αδερφοί Κυριακίδη Α.Ε., Αθήνα.
- ❖ Πνευματικάκος, Γ. Η., 1970. Κριτήρια νωπότητας των ιχθύων, Δελτ. Ελλ. Κτην. Εταιρ., 21. σελ.252-261.
- ❖ Ταούκης Π.Σ., 2005. Έλεγχος και διαχείριση της ψυκτικής αλυσίδας με χρονοθερμοκρασιακούς δείκτες-SMAS. Ημερίδα: 'Η Ιχνηλασιμότητα στα τρόφιμα'. Αθήνα, Νοέμβριος 2005: 28-32.
- ❖ Ταούκης Π.Σ., Ωραιοπούλου Β., 2006. Εφαρμοσμένη Μικροβιολογία Χημεία και Μηχανική Διεργασιών των τροφίμων, Επιστήμη και Μηχανική Βιολογικών Συστημάτων και Προϊόντων. Εκδόσεις Ε.Μ.Π.. Αθήνα.σελ. 66-80.
- ❖ Τζιά Κ., Ταούκης Π., Ωραιοπούλου Β., 2009. Επιστήμη και Μηχανική Τροφίμων. Εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα. σελ.9, 185 – 188.
- ❖ Τζιά Κ., Ωραιοπούλου Β., 2010. Σχεδιασμός Βιομηχανιών Τροφίμων – Επεξεργασία και Συντήρηση Τροφίμων. Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2008.σελ. 213-221.
- ❖ Τσιρώνη Ν. Θεοφανία, (2010), Μελέτη μη θερμικών προκατεργασιών για την βελτίωση της διατηρησιμότητας ιχθυρών, διδακτορική διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- ❖ Χώτος Γ, Ρογδάκης Ι.,(1992), Υδατοκαλλιέργειες ευρύαλων ψαριών. Εκδόσεις Ίων, Αθήνα.

Δικτυακοί τόποι

- © <http://www.fao.org/fishery/en>
- © <http://www.packworld.com>
- © <http://www.vitsab.com>
- © <http://www.freshcheck.com>
- © <http://www.temptimecorp.com>
- © <http://www.freshpoint-tti.com>
- © <http://www.smas.chemeng.ntua.gr>

Παράρτημα Ι

ΕΝΤΥΠΟ ΟΡΓΑΝΟΛΗΠΤΙΚΗΣ ΔΟΚΙΜΗΣ ΦΙΛΕΤΩΝ ΤΣΙΠΟΥΡΑΣ

Ημερομηνία:/...../.....

Όνοματεπώνυμο:

.....

Δείγμα 1:

Δείγμα 2:

Δείγμα 3:

Οργανοληπτική εξέταση νοπών δειγμάτων

Χρώμα :



<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Παρατηρήσεις:.....

...

Άρωμα :



<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Παρατηρήσεις:.....

Οργανοληπτική εξέταση μαγειρεμένων δειγμάτων

Χρώμα :



<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Παρατηρήσεις:.....
 ...

Άρωμα :



<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Παρατηρήσεις:.....

Υφή :



<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Παρατηρήσεις:.....

Γεύση :



<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Παρατηρήσεις:.....

Μετάγευση :



<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Παρατηρήσεις:.....

Συνολική εντύπωση προϊόντος :



<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Παρατηρήσεις:.....

Παράρτημα II

Πίνακας 1 Τιμές οργανοληπτικής εξέτασης σε δείγματα νωπού χελιού συσκευασμένου σε συνθήκες MAP των 0°C για χρόνο $t = 20$ days

Δοκιμαστές	Οργανοληπτική εξέταση νωπών δειγμάτων		Οργανοληπτική εξέταση Μαγειρεμένων δειγμάτων					Συνολική Εντύπωση προϊόντος
	Χρώμα	Άρωμα	Χρώμα	Άρωμα	Υφή	Γεύση	Μετάγευση	
Δοκιμαστής 1	5	5,5	5	4	4	3,5	4	4
Δοκιμαστής 2	4	5	4,5	4	4,5	3,5	3,5	3,5
Δοκιμαστής 3	5,5	4	4	4,5	4	4	3,5	3,5
Δοκιμαστής 4	4	4,5	4,5	4	4,5	4	4	4

Αποτελέσματα από την επεξεργασία με την εφαρμογή ANOVA του προγράμματος Excel για τον παραπάνω πίνακα.

Anova: Two-Factor Without Replication						
SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
Row 1	8	35	4,375	0,482143		
Row 2	8	32,5	4,0625	0,316964		
Row 3	8	33	4,125	0,410714		
Row 4	8	33,5	4,1875	0,066964		
Column 1	4	18,5	4,625	0,5625		
Column 2	4	19	4,75	0,416667		
Column 3	4	18	4,5	0,166667		
Column 4	4	16,5	4,125	0,0625		
Column 5	4	17	4,25	0,083333		
Column 6	4	15	3,75	0,083333		
Column 7	4	15	3,75	0,083333		
Column 8	4	15	3,75	0,083333		
ANOVA						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	0,4375	3	0,145833	0,731343	0,544838	3,072467
Columns	4,75	7	0,678571	3,402985	0,013719	2,487578
Error	4,1875	21	0,199405			
Total	9,375	31				

Πίνακας 2 Τιμές οργανοληπτικής εξέτασης σε δείγματα νοπού χελιού συσκευασμένου σε συνθήκες MAP των 5°C για χρόνο $t = 12$ days

Δοκιμαστές	Οργανοληπτική εξέταση νοπών δειγμάτων		Οργανοληπτική εξέταση Μαγειρεμένων δειγμάτων					Συνολική Εντύπωση προϊόντος
	Χρώμα	Άρωμα	Χρώμα	Άρωμα	Υφή	Γεύση	Μετάγευση	
Δοκιμαστής 1	5	5	4,5	4	4	4	3,5	4
Δοκιμαστής 2	5,5	5,5	4	4,5	4,5	5,5	4,5	4,5
Δοκιμαστής 3	5	5	4	4	4,5	5	4,5	4
Δοκιμαστής 4	6	6	3,5	4	4	4,5	4	4

Αποτελέσματα από την επεξεργασία με την εφαρμογή ANOVA του προγράμματος Excel για τον παραπάνω πίνακα.

Anova: Two-Factor Without Replication						
SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
Row 1	8	34	4,25	0,285714		
Row 2	8	38,5	4,8125	0,352679		
Row 3	8	36	4,5	0,214286		
Row 4	8	36	4,5	0,928571		
Column 1	4	21,5	5,375	0,229167		
Column 2	4	21,5	5,375	0,229167		
Column 3	4	16	4	0,166667		
Column 4	4	16,5	4,125	0,0625		
Column 5	4	17	4,25	0,083333		
Column 6	4	19	4,75	0,416667		
Column 7	4	16,5	4,125	0,229167		
Column 8	4	16,5	4,125	0,0625		
ANOVA						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	1,273438	3	0,424479	2,817284	0,063942	3,072467
Columns	9,304688	7	1,329241	8,822222	4,55E-05	2,487578
Error	3,164063	21	0,15067			
Total	13,74219	31				

Πίνακας 3 Τιμές οργανοληπτικής εξέτασης σε δείγματα νοπού χελιού συσκευασμένου σε συνθήκες MAP των 10°C για χρόνο $t = 5$ days

Δοκιμαστές	Οργανοληπτική εξέταση νοπών δειγμάτων		Οργανοληπτική εξέταση Μαγειρεμένων δειγμάτων					
	Χρώμα	Αρωμα	Χρώμα	Αρωμα	Υφή	Γεύση	Μετάγευση	Συνολική Εντύπωση προϊόντος
Δοκιμαστής 1	5	5	4	4	3,5	4	4	4
Δοκιμαστής 2	4	4,5	5	4	4	3,5	3,5	4
Δοκιμαστής 3	4,5	4	5	4,5	4,5	4,5	4	4,5
Δοκιμαστής 4	5	4	4,5	3,5	4,5	4	3,5	3,5

Αποτελέσματα από την επεξεργασία με την εφαρμογή ANOVA του προγράμματος Excel για τον παραπάνω πίνακα.

ANOVA: Two-Factor Without Replication						
SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
Row 1	8	33,5	4,1875	0,28125		
Row 2	8	32,5	4,0625	0,245536		
Row 3	8	35,5	4,4375	0,102679		
Row 4	8	32,5	4,0625	0,316964		
Column 1	4	18,5	4,625	0,229167		
Column 2	4	17,5	4,375	0,229167		
Column 3	4	18,5	4,625	0,229167		
Column 4	4	16	4	0,166667		
Column 5	4	16,5	4,125	0,229167		
Column 6	4	16	4	0,166667		
Column 7	4	15	3,75	0,083333		
Column 8	4	16	4	0,166667		
ANOVA						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	0,75	3	0,25	1,4	0,270593	3,072467
Columns	2,875	7	0,410714	2,3	0,065999	2,487578
Error	3,75	21	0,178571			
Total	7,375	31				

Πίνακας 4 Τιμές οργανοληπτικής εξέτασης σε δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία -blue shark των -5°C για χρόνο $t = 60$ days

Δοκιμαστές	Οργανοληπτική εξέταση Μαγειρεμένων δειγμάτων				
	Εμφάνιση	Άρωμα	Υφή	Γεύση	Συνολική Εντύπωση προϊόντος
Δοκιμαστής 1	4	4,5	5	4,5	4
Δοκιμαστής 2	4	4,5	5,5	4,5	4,5
Δοκιμαστής 3	3,5	5	5,5	4,5	4
Δοκιμαστής 4	4	5	6	4,5	4

Αποτελέσματα από την επεξεργασία με την εφαρμογή ANOVA του προγράμματος Excel για τον παραπάνω πίνακα.

Anova: Two-Factor Without Replication						
SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
Row 1	5	22	4,4	0,175		
Row 2	5	23	4,6	0,3		
Row 3	5	22,5	4,5	0,625		
Row 4	5	23,5	4,7	0,7		
Column 1	4	15,5	3,875	0,0625		
Column 2	4	19	4,75	0,083333		
Column 3	4	22	5,5	0,166667		
Column 4	4	18	4,5	0		
Column 5	4	16,5	4,125	0,0625		
ANOVA						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	0,25	3	0,083333	1,142857	0,371331	3,490295
Columns	6,325	4	1,58125	21,68571	2,02E-05	3,259167
Error	0,875	12	0,072917			
Total	7,45	19				

Πίνακας 5 Τιμές οργανοληπτικής εξέτασης σε δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία -blue shark των -8°C για χρόνο $t = 105$ days

Δοκιμαστές	Οργανοληπτική εξέταση Μαγειρεμένων δειγμάτων				
	Εμφάνιση	Άρωμα	Υφή	Γεύση	Συνολική Εντύπωση προϊόντος
Δοκιμαστής 1	4	5,5	5,5	4,5	4,5
Δοκιμαστής 2	4	5	5,5	4	4
Δοκιμαστής 3	4	5	6	5	5
Δοκιμαστής 4	4	5	6	4,5	4,5

Αποτελέσματα από την επεξεργασία με την εφαρμογή ANOVA του προγράμματος Excel για τον παραπάνω πίνακα.

Anova: Two-Factor Without Replication						
SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
Row 1	5	24	4,8	0,45		
Row 2	5	22,5	4,5	0,5		
Row 3	5	25	5	0,5		
Row 4	5	24	4,8	0,575		
Column 1	4	16	4	0		
Column 2	4	20,5	5,125	0,0625		
Column 3	4	23	5,75	0,083333		
Column 4	4	18	4,5	0,166667		
Column 5	4	18	4,5	0,166667		
ANOVA						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	0,6375	3	0,2125	3,1875	0,06288 5,95E-06	3,490295
Columns	7,3	4	1,825	27,375		3,259167
Error	0,8	12	0,066667			
Total	8,7375	19				

Πίνακας 6 Τιμές οργανοληπτικής εξέτασης σε δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία -blue shark των -12° C για χρόνο $t = 106$ days

Οργανοληπτική εξέταση Μαγειρεμένων δειγμάτων					
Δοκιμαστές	Εμφάνιση	Αρωμα	Υφή	Γεύση	Συνολική Εντύπωση προϊόντος
Δοκιμαστής 1	5,5	6	6,5	6,5	6,5
Δοκιμαστής 2	6	5,5	6,5	6	6
Δοκιμαστής 3	6	6	7	6,5	6
Δοκιμαστής 4	6	6	7	6,5	6

Αποτελέσματα από την επεξεργασία με την εφαρμογή ANOVA του προγράμματος Excel για τον παραπάνω πίνακα.

Anova: Two-Factor Without Replication						
SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
Row 1	5	31	6,2	0,2		
Row 2	5	30	6	0,125		
Row 3	5	31,5	6,3	0,2		
Row 4	5	31,5	6,3	0,2		
Column 1	4	23,5	5,875	0,0625		
Column 2	4	23,5	5,875	0,0625		
Column 3	4	27	6,75	0,083333		
Column 4	4	25,5	6,375	0,0625		
Column 5	4	24,5	6,125	0,0625		
ANOVA						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	0,3	3	0,1	1,714286	0,217046	3,490295
Columns	2,2	4	0,55	9,428571	0,001098	3,259167
Error	0,7	12	0,058333			
Total	3,2	19				

Πίνακας 7 Τιμές οργανοληπτικής εξέτασης σε δείγματα κατεψυγμένου γλαυκοκαρχαρία -blue shark των -15°C για χρόνο $t = 105$ days

Δοκιμαστές	Οργανοληπτική εξέταση Μαγειρεμένων δειγμάτων				
	Εμφάνιση	Αρωμα	Υφή	Γεύση	Συνολική Εντύπωση προϊόντος
Δοκιμαστής 1	7,5	8	8,5	8	8
Δοκιμαστής 2	8	8	8,5	8,5	8,5
Δοκιμαστής 3	8	8	8,5	8	8
Δοκιμαστής 4	8	7,5	8,5	8	8

Αποτελέσματα από την επεξεργασία με την εφαρμογή ANOVA του προγράμματος Excel για τον παραπάνω πίνακα.

Anova: Two-Factor Without Replication						
SUMMARY	Count	Sum	Average	Variance		
Row 1	5	40	8	0,125		
Row 2	5	41,5	8,3	0,075		
Row 3	5	40,5	8,1	0,05		
Row 4	5	40	8	0,125		
Column 1	4	31,5	7,875	0,0625		
Column 2	4	31,5	7,875	0,0625		
Column 3	4	34	8,5	0		
Column 4	4	32,5	8,125	0,0625		
Column 5	4	32,5	8,125	0,0625		
ANOVA						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Rows	0,3	3	0,1	2,666667	0,095099	3,490295
Columns	1,05	4	0,2625	7	0,003791	3,259167
Error	0,45	12	0,0375			
Total	1,8	19				