ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

Διπλωματική εργασία

Βελτιστοποίηση και εφαρμογή εδώδιμων επικαλύψεων με στόχο την βελτίωση της ποιότητας και της διάρκειας ζωής διαφόρων τροφίμων

Ζωή Τσακίρη-Μαντζώρου

Επιβλέπουσα καθηγήτρια: Μαγδαληνή Κροκίδα

Αθήνα, Φεβρουάριος 2023

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, στο Εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών, κατά τη χρονική περίοδο 2022-2023, υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας κ. Μαγδαληνής Κροκίδα. Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας αποτελεί η ανάπτυξη προϊόντων τεμαχισμένων πατατών με αυξημένη διάρκεια ζωής μέσω της εφαρμογής εδώδιμων επικαλύψεων. Μελετάται επίσης η δυνατότητα αξιοποίησης παραπροϊόντων βιομηχανίας επεξεργασίας πατάτας, με τη χρήση φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων, για την ανάκτηση αμύλου και τη μετέπειτα αξιοποίηση του στις εδώδιμες επικαλύψεις, στα πλαίσια της βιοκυκλικής οικονομίας. Ακόμη, διερευνάται η εφαρμογή της τεχνολογίας εδώδιμων επικαλύψεων με ενσωματωμένους εγκλεισμένους ή μη αντιμικροβιακούς και αντιοξειδωτικούς παράγοντες μέσω της καινοτόμου μεθόδου εγκλεισμού, του ηλεκτροστατικού ψεκασμού, και της ξήρανσης με ψεκασμό. Τα τελικά προϊόντα αξιολογούνται ως προς τα ποιοτικά και οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά καθώς και τη διάρκεια ζωής τους.

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στην υλοποίηση της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κ. Μαγδαληνή Κροκίδα για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, το οποίο αποτέλεσε κίνητρο για πιθανή μελλοντική ενασχόληση με το συγκεκριμένο τομέα, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθ’ όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στη μεταδιδάκτορα Χριστίνα Δρόσου για τη συνεχή καθοδήγηση και τις πολύτιμες συμβουλές της στην οργάνωση και εκτέλεση των πειραμάτων, καθώς και στην αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Κυρίως όμως, την ευχαριστώ για τη διαρκή στήριξη και συμπαράσταση και το ενδιαφέρον που μου έδειχνε καθημερινώς. Η προθυμία της να λύσει οποιαδήποτε απορία μου και η συνολική της βοήθεια υπήρξαν καθοριστικοί παράγοντες για την πραγματοποίηση της εργασίας μου.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω την υποψήφια Διδάκτορα Νάντια Λαϊνά την οποία ευχαριστώ για την ανεκτίμητη βοήθεια και στήριξη που μου προσέφερε καθημερινά και τον χρόνο που αφιέρωσε σε μένα, σε ένα μέρος των πειραματικών μου μετρήσεων, αλλά και για την παρέα της η οποία έκανε την παραμονή μου στο εργαστήριο πολύ πιο ευχάριστη. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τις υποψήφιες Διδάκτορες Μαργαρίτα Παναγιωτοπούλου και Αλεξάνδρα Μάρη, τη μεταδιδάκτορα Μαρίνα Στραμάρκου καθώς και όλα τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών για το ευχάριστο και φιλικό κλίμα στο εργαστήριο και την προθυμία τους να με βοηθήσουν σε οποιαδήποτε δυσκολία παρουσιαζόταν.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω εξίσου την εταιρεία μεταποίησης πατάτας Σκληράκης Ιωάννης-Γιακούμης Ιάκωβος Ο.Ε στη Νάξο, για την αποστολή προμήθειας πατατών.

Ακόμη, ευχαριστώ πολύ τον κ. Πέτρο Σχοινά για την πολυτίμη βοήθεια του στη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, SEM, καθώς και τη Δρ. Λαμπρινή-Αρετή Τσακανίκα για την διεξαγωγή των μετρήσεων ATR-FTIR.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο και ιδιαίτερο ευχαριστώ στην οικογένεια και τους φίλους μου, για την αγάπη και τη στήριξη που μου προσέφεραν, τόσο κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου αλλά και για όλα τα χρόνια των σπουδών μου, συμβάλλοντας σημαντικά στην ολοκλήρωση αυτού του κύκλου της ζωής μου.

Περιεχόμενα

1 Εισαγωγή 1

1.1 Εισαγωγικά στοιχεία 1

1.2 Στόχος 2

2 Πατάτα 3

2.1 Γενικά 3

2.1.1 Ορισμός 3

2.1.2 Ιστορικά στοιχεία 3

2.1.3 Χημική Σύσταση 5

2.1.4 Διατροφική Αξία 6

2.1.5 Αλλοίωση πατάτας 8

3 Μέθοδοι Μεταποίησης Πατάτας 11

3.1 Στάδια βιομηχανικής επεξεργασίας πατάτας 12

3.2 Παραπροϊόντα μεταποίησης πατάτας 14

3.3 Σύσταση παραπροϊόντων 16

4 Ανάκτηση ωφέλιμων συστατικών από παραπροϊόντα μεταποιημένης πατάτας 22

4.1 Εκχύλιση-Γενικές αρχές 23

4.2 Μέθοδοι Εκχύλισης 24

4.2.1 Απλή συμβατική μέθοδος (Conventional Extraction, CE) 24

4.2.2 Υποβοηθούμενη με μικροκύματα μέθοδος εκχύλιση (Microwave Assisted Extraction, MAE) 25

4.2.3 Υποβοηθούμενη με υπερήχους μέθοδος εκχύλιση (Ultrasound Assisted Extraction,UAE) 28

4.2.4 Συνδυαστική εκχύλιση με μικροκύματα και υπερήχους (UMAE) 30

4.3 Παράμετροι εκχύλισης 30

4.3.1 Μέγεθος των στερεών σωματιδίων-Κοκκομετρία 31

4.3.2 Επιλογή του κατάλληλου διαλύτη 31

4.3.3 Χρόνος Εκχύλισης 33

4.3.4 Αναλογία στερεού: διαλύτη 33

4.3.5 Θερμοκρασία 33

4.3.6 Ισχύς των μικροκυμάτων 34

4.3.7 Ισχύς των υπερήχων 34

5 Τεχνολογία εδώδιμων μεμβρανών 35
5.1 Εισαγωγή & Ορισμός 35
5.2 Ιστορική Αναδρομή 36
5.3 Ιδιότητες εδώδιμων επικαλύψεων 37
5.4 Σύνθεση εδώδιμων επικαλύψεων 39
5.4.1 Υδροκολλοειδή 39
5.4.2 Λιπίδια 45
5.4.3 Σύνθετες και διστρωματικές μεμβράνες 46
5.5 Πρόσθετα εδώδιμων επικαλύψεων 46
5.5.1 Πλαστικοποιητές 47
5.5.2 Γαλακτωματοποιητές 47
5.5.3 Βιοδραστικές Ουσίες 47
5.6 Τεχνικές εφαρμογής εδώδιμων επικαλύψεων 51
6 Εγκλεισμός 52
6.1 Ορισμός εγκλεισμού 52
6.2 Σκοποί εφαρμογής εγκλεισμού 53
6.3 Επιλεγμένοι φορείς εγκλεισμού 54
6.3.1 Πρωτεΐνη ορού γάλακτος 55
6.3.2 Πουλλουλάνη 56
6.4 Μέθοδοι εγκλεισμού 57
6.4.1 Ξήρανση με ψεκασμό (Spray Drying) 57
6.4.2 Ηλεκτροστατική Ινοποίηση (Electrospinning) 59
7 Πειραματικό μέρος 62
7.1 Σκοπός 62
7.2 Υλικά 62
7.2.1 Πρώτη ύλη 62
7.2.2 Υλικά εδώδιμων επικαλύψεων και εγκλεισμού 62
7.2.3 Χημικά αντιδραστήρια 62
7.3 Πειραματική διαδικασία 63
7.3.1 Ανάκτηση αμύλου από φλούδες πατάτας 63
7.3.2 Εγκλεισμός αιθέριου έλαιου δεντρολίβανου 69
7.3.3 Εδώδιμη επικάλυψη 73

7.3.4 Προσδιορισμός ποιοτικών χαρακτηριστικών δειγμάτων 78
8 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ 83
8.1 Αποτελέσματα εκχύλισης..... 83
8.1.1 Ποσοτικός προσδιορισμός αμύλου..... 83
8.1.2 Αριστοποίηση εκχύλισης..... 85
8.2 Αποτελέσματα εγκλεισμού 91
8.2.1 Απόδοση εγκλεισμού αιθέριου ελαίου δετρολίβανου..... 91
8.2.2 Χαρακτηρισμός δομής-Μορφολογία των προϊόντων εγκλεισμού αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου 92
8.2.3 Εφαρμογή της τεχνικής ATR-FTIR για επιβεβαίωση του εγκλεισμού 94
8.3 Αξιολόγηση των εδώδιμων επικαλύψεων 96
8.3.1 Μελέτη ιδιοτήτων πατάτας με την εφαρμογή εδώδιμων επικαλύψεων..... 96
8.3.2 Μελέτη διατηρησιμότητας επικαλυμμένων δειγμάτων..... 100
9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ 125
9.1 Συμπεράσματα 125
9.2 Μελλοντικές προτάσεις..... 129
10 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 131

Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 8.1.1-1 Καμπύλη αναφοράς για το διαλυτό άμυλο 83
Διάγραμμα 8.1.2-1 Επίδραση της έντασης των μικροκυμάτων (MW) στην απόδοση της εκχύλισης 86
Διάγραμμα 8.1.2-2 Επίδραση της έντασης των υπερήχων (UW) στην απόδοση της εκχύλισης . 87
Διάγραμμα 8.1.2-3 Επίδραση της αναλογίας στερεού : υγρού στην απόδοση της εκχύλισης 88
Διάγραμμα 8.1.2-4 Επίδραση του χρόνου στην απόδοση της εκχύλισης 89
Διάγραμμα 8.1.2-5 Γραφήματα αποκριτικής επιφάνειας που δείχνουν τις επιδράσεις της ισχύος των υπερήχων, του λόγου στερεού προς υγρό, του χρόνου εκχύλισης στην ανάκτηση αμύλου από φλούδες πατάτας (mg αμυλόζης/φλούδα πατάτας). (Πάνω) αναλογία στερεού:υγρού σε συνάρτηση με την ισχύ των υπερήχων (ισχύς μικροκυμάτων: 200 W, χρόνος εκχύλισης: 10 λεπτά)- (Κάτω) χρόνος εκχύλισης σε συνάρτηση με την ισχύ των υπερήχων (ισχύς μικροκυμάτων: 200 W, αναλογία στερεού:υγρού: 0,05 g/mL) 90
Διάγραμμα 8.2.3-1 Φάσματα ATR-FTIR του αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου (α), των δομών WPI:PUL (80:20) (β) και των δομών WPI:PUL (80:20) με εγκλεισμένο μέσω spray drying αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου (γ) 95
Διάγραμμα 8.2.3-2 Φάσματα ATR-FTIR του αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου (α), των δομών WPI:PUL (30:70) (β) και των δομών WPI:PUL (30:70) με εγκλεισμένο μέσω electrospinning αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου (γ) 95
Διάγραμμα 8.3.1-1 Επίδραση κάθε εξεταζόμενης επικάλυψης στη χρωματική παράμετρο *L* της πατάτας 97
Διάγραμμα 8.3.1-2 Επίδραση κάθε εξεταζόμενης επικάλυψης στη χρωματική παράμετρο *α* της πατάτας 97
Διάγραμμα 8.3.1-3 Επίδραση κάθε εξεταζόμενης επικάλυψης στη χρωματική παράμετρο *b* της πατάτας 98
Διάγραμμα 8.3.1-4 Επίδραση της εφαρμογής κάθε επικάλυψης στην υφή της πατάτας 99
Διάγραμμα 8.3.2-1 Απώλεια βάρους των επικαλυμμένων και μη δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου 103
Διάγραμμα 8.3.2-2 Μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου *L* των επικαλυμμένων και μη δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου 104
Διάγραμμα 8.3.2-3 Μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου *α* των επικαλυμμένων και μη δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου 105
Διάγραμμα 8.3.2-4 Μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου *b* των επικαλυμμένων και μη δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου 105
Διάγραμμα 8.3.2-5 Μεταβολή της υφής των επικαλυμμένων και μη δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου 107
Διάγραμμα 8.3.2-6 Καμπύλη υπολογισμού ενεργότητας PPO 109
Διάγραμμα 8.3.2-7 Μεταβολή της ενεργότητας της PPO των επικαλυμμένων και μη δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου 109
Διάγραμμα 8.3.2-8 Απώλεια βάρους των επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου 116

Διάγραμμα 8.3.2-9 Μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου *L* των επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου 118
Διάγραμμα 8.3.2-10 Μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου *α* των επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου 118
Διάγραμμα 8.3.2-11 Μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου *b* των επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου 119
Διάγραμμα 8.3.2-12 Μεταβολή της υφής των επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου 120
Διάγραμμα 8.3.2-13 Μεταβολή της ενεργότητας της PPO των επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου 122

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 2.1.2-1 Χώρες με την υψηλότερη παραγωγή πατάτας το 2019. 3
Πίνακας 2.1.3-1 Χημική σύσταση των κονδύλων της πατάτας..... 5
Πίνακας 2.1.4-1 Διατροφική αξία ωμής, λευκής πατάτας ανά 100 g 7
Πίνακας 2.1.5-1 Χημική σύνθεση ακατέργαστης φλούδας πατάτας..... 17
Πίνακας 7.3.1-1 Συνθήκες εκχύλισης αμύλου από φλούδες πατάτας 64
Πίνακας 7.3.1-2 Πειραματικός σχεδιασμός εκχύλισης αμύλου από φλούδες πατάτας 65
Πίνακας 7.3.3-1 Κωδικοποίηση δειγμάτων επικαλυμμένης πατάτας και συστατικά των επικαλύψεων..... 73
Πίνακας 8.1.1-1 Συγκέντρωση αμυλόζης στα μετρούμενα δείγματα (mg/g πρώτης ύλης)..... 84
Πίνακας 8.1.2-1 Συνθήκες λειτουργίας βέλτιστου δείγματος εκχύλισης 85
Πίνακας 8.2.1-1 Υπολογισμό ποσοστού εγκλεισμού αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου..... 92
Πίνακας 8.3.2-1 Απεικόνιση των επικαλυμμένων και μη πατατών στη διάρκεια του χρόνου .. 101
Πίνακας 8.3.2-2 Απεικόνιση των αποικιών των μικροοργανισμών σε κάθε τρυβλίο 110
Πίνακας 8.3.2-3 Μικροβιακό φορτίο επικαλυμμένων και μη δειγμάτων την 7η μέρα αποθήκευσης στους 4°C (log (cfu / g πατάτας))..... 111
Πίνακας 8.3.2-4 Μικροβιακό φορτίο επικαλυμμένων και μη δειγμάτων τη 14η μέρα αποθήκευσης στους 4°C (log (cfu / g πατάτας))..... 111
Πίνακας 8.3.2-5 Απεικόνιση των επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου 114
Πίνακας 8.3.2-6 Μικροβιακό φορτίο επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων την 14η μέρα αποθήκευσης στους 4°C (log (cfu / g πατάτας)) 123
Πίνακας 8.3.2-7 Μικροβιακό φορτίο επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων την 14η μέρα αποθήκευσης στους 4°C (log (cfu / g πατάτας)) 123

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 2.1.5-1 Αντιδράσεις ενζυμικού μαυρίσματος 9
Εικόνα 2.1.5-1 Στάδια επεξεργασίας για την παραγωγή κατεψυγμένων, προτηγανισμένων πατατών (αριστερά) και τσιπς (δεξιά) 14
Εικόνα 2.1.5-1 Σχηματική απεικόνιση των φαινομένων μεταφοράς μάζας κατά την εκχύλιση στερεού-υγρού [50] 24
Εικόνα 4.2.2-1 Φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας και μάζας κατά την εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα [57] 27
Εικόνα 4.2.3-1 Μηχανισμός εκχύλισης υποβοηθούμενης από υπερήχους σε φυτικό κύτταρο[58] 29
Εικόνα 5.5.3-1 Δράση ασκορβικού οξέος στο ενζυμικό μαύρισμα 50
Εικόνα 6.4.1-1 Τυπική διάταξη ξήρανσης με ψεκασμό [93] 59
Εικόνα 6.4.2-1 Τυπική διάταξη ηλεκτροστατικής ινοποίησης με ομοαξονική λειτουργία[93] 60
Εικόνα 7.3.1-1 Φούρνος ξήρασνης υπό κενό 63
Εικόνα 7.3.1-2 Φλούδες πατάτας έπειτα από ξήρανση 64
Εικόνα 7.3.1-3 Μείγμα νερού-σκόνης φλούδας μέσα στο δοχείο εκχύλισης τοποθετημένο μέσα στο θάλαμο εκχύλισης 67
Εικόνα 7.3.1-4 Διάταξη εκχύλισης UMAE, I) Συσκευή MAE II)Συσκευή UAE 67
Εικόνα 7.3.1-5 Αριστερά: Τυφλό διάλυμα , Μέση: Διάλυμα ιώδιο-δείγματος , Δεξιά: Διάλυμα ιωδίου-δείγματος με μικρότερη συγκέντρωση σε αμυλόζη από το μεσαίο 69
Εικόνα 7.3.2-1 Συσκευή ξήρανσης με ψεκασμό (spray drying) 70
Εικόνα 7.3.2-2 Εγκλεισμένο μέσω spray drying αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου σε πολυμερική μήτρα σε μορφή σκόνης 70
Εικόνα 7.3.2-3 Συσκευή Ομοαξονικής Ηλεκτροστατικής Ινοποίησης (electrospinning) 71
Εικόνα 7.3.2-4 Εγκλεισμένο μέσω electrospinning αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου σε πολυμερική μήτρα σε μορφή σκόνης 72
Εικόνα 7.3.3-1 Διάλυμα αμύλου-πηκτίνης (P-S-PE) 74
Εικόνα 7.3.3-2 Διάλυμα αμύλου-χιτοζάνης (P-S-CH) 75
Εικόνα 7.3.3-3 Διάλυμα $CaCl_2$ 75
Εικόνα 7.3.3-4 Αριστερά:Δημιουργία γαλακτώματος με ομογενοποιητή Δεξιά: Διάλυμα αμύλου-πηκτίνης με ελεύθερο RO (P-S-PE-F) 76
Εικόνα 7.3.3-5 Αριστερά: Διάλυμα αμύλου-πηκτίνης με εγκλεισμένο μέσω spray drying RO (P-S-PE-SP) Δεξιά: Διάλυμα αμύλου-πηκτίνης με εγκλεισμένο μέσω electrospinning RO (P-S-PE-EL) 77
Εικόνα 7.3.3-6 Επικαλυμμένες πατάτες 78
Εικόνα 7.3.4-1 Φωτόμετρο MiniScan XE (Hunter Associates Laboratory Inc, Reston, Virginia) ... 79
Εικόνα 7.3.4-2 Πάνω: Συσκευή μηχανικών δοκιμών Κάτω: Πατάτα πριν και μετά τη μηχανική συμπίεση 80
Εικόνα 7.3.4-3 Απαγωγός μικροβιακής ανάλυσης 81
Εικόνα 7.3.4-4 Τεχνική διαδοχικών αραιώσεων 81

Εικόνα 8.2.2-1 Μορφολογία δομών εγκλεισμού RO μέσω spray drying σε κλίμακα 10μm(πάνω αριστερά),20μm(πάνω δεξιά) και50μm(κάτω)..... 93
Εικόνα 8.2.2-2 Μορφολογία δομών εγκλεισμού RO μέσω electrospinning σε κλίμακα 10μm(πάνω αριστερά),20μm(πάνω δεξιά) και50μm(κάτω)..... 94

Περίληψη

Τον τελευταίο καιρό, το επιστημονικό ενδιαφέρον στη βιομηχανία τροφίμων έγκειται στην ανάπτυξη λειτουργικών τροφίμων με ανώτερα ποιοτικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και παρατεταμένη διάρκεια ζωής. Μια αγορά σε αυτόν τον τομέα που παρουσιάζει αυξημένη ζήτηση από τους καταναλωτές χάρη στην ευκολία χρήσης τους και την υψηλή θρεπτική τους αξία, είναι αυτή των προσυσκευασμένων, φρεσκοκομμένων φρούτων και λαχανικών. Ένα από τα πιο δημοφιλή τρόφιμα παγκόσμιας ζήτησης της κατηγορίας αυτής είναι οι τεμαχισμένες πατάτες. Ωστόσο, δεδομένου ότι οι κομμένες πατάτες συνιστούν ζωντανούς ιστούς υφίστανται υποβάθμιση της ποιότητας τους όταν απομακρύνεται η φυσική τους προστασία και προκαλείται φυσική βλάβη, εξαιτίας μιας σειράς φαινομένων που λαμβάνουν χώρα όπως είναι το ενζυμικό μαύρισμα, η απώλεια υφής και η αυξημένη ευαισθησία σε μικροβιακές αλλοιώσεις, με αποτέλεσμα τη μειωμένη διάρκεια ζωής τους και τη δυσχέρεια μεταφοράς τους σε μεγάλες αποστάσεις. Επομένως, αποτελεί επιτακτική ανάγκη η εφαρμογή καινοτόμων, φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων προ-επεξεργασίας της πατάτας για την μακροπρόθεσμη συντήρηση της, διατηρώντας ταυτόχρονα τα ποιοτικά της χαρακτηριστικά. Έτσι, στόχος αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη προϊόντων τεμαχισμένης πατάτας με αυξημένη διάρκεια ζωής χρησιμοποιώντας την τεχνολογία των εδώδιμων επικαλύψεων με ή χωρίς την ενσωμάτωση εγκλεισμένων και μη αντιοξειδωτικών και αντιμικροβιακών ουσιών.

Η πατάτα καλλιεργείται ευρεία σε όλο τον Ελλαδικό χώρο, με αποτέλεσμα τόσο η αγορά της φρέσκιας πατάτας όσο και της μεταποιημένης να έχει σημειώσει ραγδαία ανάπτυξη. Η ανάπτυξη των βιομηχανιών επεξεργασίας πατάτας συνεπάγεταιτην αύξηση των παραπροϊόντών της όπως οι φλούδες πατάτας, και συνεπώς υπάρχει έντονο ενδιαφέρον για την αξιοποίηση τους σε προϊόντα προστιθέμενης αξίας. Έτσι, στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εξετάστηκε επίσης η αξιοποίηση παραπροϊόντων της βιομηχανικής επεξεργασίας πατάτας, με σκοπό την ανάκτηση χρήσιμων συστατικών. Συγκεκριμένα, φλούδες πατάτας χρησιμοποιήθηκαν ως πρώτη ύλη για την ανάκτηση αμύλου με σκοπό τη μετέπειτα χρήση του στις εδώδιμες μεμβράνες, συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στη μείωση του περιβαλλοντικού αντίκτυπου και επιφέροντας οικονομικά οφέλη, στο πλαίσιο του μοντέλου της κυκλικής οικονομίας.

Πιο αναλυτικά, στο πρώτο μέρος της διπλωματικής, χρησιμοποιήθηκαν ξηραμένες φλούδες που προέκυψαν από τη γραμμή παραγωγής πατατών Νάξου για την ανάκτηση αμύλου μέσω καινοτόμων μεθόδων εκχύλισης. Συγκεκριμένα, η ανάκτηση του αμύλου πραγματοποιήθηκε με χρήση νερού ως διαλύτη και μέσω πράσινων μεθόδων εκχύλισης με μικροκύματα (MAE) ή/και υπερήχους (UAE). Οι συνθήκες εκχύλισης του αμύλου αριστοποιήθηκαν με κριτήριο την απόδοση των εκχυλισμάτων σε αμυλόζη ανά g φλούδας και οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν η ένταση των μικροκυμάτων, η ένταση των υπερήχων, η αναλογία στερεού : υγρού και ο χρόνος εκχύλισης με χρήση πειραματικού σχεδιασμού κεντρικού σημείου. Με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων προέκυψε ότι το βέλτιστο δείγμα περιέχει 216,55 mg αμυλόζης/ g φλούδας και επιτεύχθηκε στις ακόλουθες συνθήκες: ένταση μικροκυμάτων ίση με 0 W, ένταση υπερήχων ίση με 700 W, αναλογία στερεού: υγρού ίση με 1:30 w/v και διάρκεια 5 min. Παρατηρήθηκε πως η χρήση μικροκυμάτων, η χρήση πυκνών ως προς το στερεό διαλυμάτων και

η παρατεταμένη διάρκεια εκχύλισης δεν ευνοήσαν τη διεργασία. Ακόμη, με βάση τη μεθοδολογία αποκριτικής επιφάνειας, βρέθηκε ότι η αναλογία στερεού: υγρού και ο χρόνος εκχύλισης σε συνδυασμό με την ένταση των υπερήχων παρουσίασαν τη μεγαλύτερη επίδραση στην απόδοση της εκχύλισης.

Στο δεύτερο μέρος της διπλωματικής, η τεχνολογία των εδώδιμων επικαλύψεων σε δείγματα τεμαχισμένων πατατών μελετήθηκε με σκοπό την ανάσχεση του ενζυμικού μαυρίσματος και την αύξηση της διατηρισιμότητας των ποιοτικών τους χαρακτηριστικών. Συγκεκριμένα, σε δείγματα κομμένων πατατών εφαρμόστηκαν με τη μέθοδο της εμβάπτισης, δύο εδώδιμες, σύνθετες επικαλύψεις, μία με άμυλο και πηκτίνη σε αναλογίες 1% και 2% w/v ως προς το επικαλυπτικό διάλυμα (Α-Π) και μία με άμυλο και χιτοζάνης σε αναλογίες 1% και 1% w/v (Α-Χ) ως προς το επικαλυπτικό διάλυμα. Το διάστημα αποθήκευσης των δειγμάτων χωρίς την εφαρμογή των εδώδιμων επικαλύψεων (C) και των επικαλυμμένων δειγμάτων που μελετήθηκε ήταν οι 14 ημέρες στους 4°C και η δειγματοληψία γινόταν ανά 2 μέρες. Τα δείγματα αξιολογήθηκαν ως προς τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά (εμφάνιση, απώλεια βάρους, χρώμα, υφή, μικροβιολογικό φορτίο) καθώς και την ενεργότητα του ενζύμου πολυφαινολική οξειδάση (PPO), το οποίο είναι υπεύθυνο για την ενζυμική αμαύρωση της πατάτας. Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων, η επικάλυψη της πηκτίνης οδήγησε σε πιο εμφανίσιμα δείγματα που διατήρησαν καλύτερα το χρώμα, το βάρος και την υφή τους σε σχέση με τα δείγματα που επικαλύφθηκαν με χιτοζάνη, τα οποία οδήγησαν σε μη αποδεκτές εμφανισιακά πατάτες με έντονα σκούρα στίγματα από τις αρχικές μέρες αποθήκευσης. Η επικάλυψη της πηκτίνης σημείωσε αυξημένη διατήρηση όλων των ποιοτικών χαρακτηριστικών που μελετήθηκαν συγκριτικά με τα δείγματα χωρίς επεξεργασία, φανερώνοντας την αποτελεσματικότητα της βρώσιμης επικάλυψης ως τεχνολογία επεξεργασίας των τεμαχισμένων πατατών. Ωστόσο, οι μικροβιακοί έλεγχοι δεν έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα, ενώ η παρεμπόδιση του ενζυμικού μαυρίσματος φάνηκε να φθίνει στις τελευταίες μέρες αποθήκευσης.

Για την ενίσχυση της δράσης των μεμβρανών αμύλου-πηκτίνης, επιλέχθηκαν ως πρόσθετα το ασκορβικό οξύ και το αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου τα οποία είναι γνωστά για τις αντιοξειδωτικές και αντιμικροβιακές τους ικανότητες. Το αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου εγκλείστηκε σε πολυμερική μήτρα πρωτεΐνης ορού γάλακτος : πουλλουλάνης (WPI:PUL) με δύο τεχνικές εγκλεισμού, της ευρέως χρησιμοποιούμενης ξήρανσης με ψεκασμό (SP) (spray drying) και της καινοτόμου μεθόδου της ηλεκτροστατικής ινοποίησης (EL) (electrospinning). Οι αποδόσεις εγκλεισμού για κάθε τεχνική υπολογίστηκαν έμμεσα μέσω του προσδιορισμού του ολικού φαινολικού περιεχομένου (TPC) μέσω της μεθόδου Folin-Ciocalteu και υπολογίστηκαν ίσες με 87% και 83% αντίστοιχα. Στη συνέχεια, τα προϊόντα εγκλεισμού που προέκυψαν μελετήθηκαν ως προς τη μορφολογία τους με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), ενώ επιβεβαιώθηκε η παρουσία των επιλεγμένων ουσιών στις δομές εγκλεισμού μέσω της φασματοσκοπίας σάρωσης μειωμένης ολικής ανάκλασης (ATR-FTIR).

Μετά τις διαδικασίες εγκλεισμού, προέκυψαν τρία νέα διαλύματα επικάλυψης αμύλου-πηκτίνης με πρόσθετα, ένα όπου το έλαιο βρισκόταν σε ελεύθερη μορφή (Α-Π-Ε) και άλλα δύο όπου βρισκόταν σε εγκλεισμένη μορφή μέσω spray drying (Α-Π-SP) και electrospinning (Α-Π-EL). Το

ασκορβικό οξύ και το αιθέριο έλαιο προστέθηκαν στην επικάλυψη σε περιεκτικότητα 0,5% και 0,75 %w/v, αντίστοιχα. Τα δείγματα εξετάστηκαν εκ νέου ως προς τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά και την ενζυμική ενεργότητα. Το δείγμα Α-Π-Ε απέτρεψε σε μεγαλύτερο βαθμό την απώλεια βάρους σε σχέση με όλα τα δείγματα. Ωστόσο, όλα τα δείγματα παρουσίασαν μειωμένες τιμές σκληρότητας σε σχέση με τα Α-Π και τα C δείγματα. Επιπλέον, τα αποτελέσματα των μετρήσεων απέδειξαν τη δράση των αντιοξειδωτικών παραγόντων έναντι του ενζυμικού μαυρίσματος, καθώς διατηρήσαν καλύτερα το χρώμα τους και παρεμπόδισαν σε μεγάλο βαθμό την αύξηση της δραστικότητας του PPO. Ιδιαίτερα τα δείγματα με το εγκλεισμένο έλαιο και κυρίως το Α-Π-EL, φάνηκε να παρεμποδίζουν αποτελεσματικά την ενζυμική αμαύρωση έως και την τελευταία μέρα αποθήκευσης, αποδεικνύοντας την επιτυχή ελεγχόμενη αποδέσμευση του εγκλεισμένου συστατικού. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από τους μικροβιακούς ελέγχους οι οποίοι έδειξαν ότι όλα τα δείγματα ήταν βρώσιμα μέχρι και το τέλος της αποθήκευσης, ενώ οι πατάτες με το εγκλεισμένο έλαιο παρουσίασαν χαμηλότερο μικροβιακό φορτίο χάρη στη σταδιακή αποδέσμευση του αντιμικροβιακού ελαίου.

Από την παρούσα διπλωματική εργασία, συμπεραίνεται αρχικά ότι οι φλούδες πατάτας συνιστούν σημαντική πηγή αξιοποίησης αμύλου, το οποίο είναι εφικτό να ανακτηθεί μέσω πράσινων τεχνολογιών εκχύλισης. Επιπλέον, αποδείχθηκε πως οι εδώδιμες επικαλύψεις συνιστούν μια αποτελεσματική τεχνολογία αύξησης της διατηρησιμότητας των ποιοτικών χαρακτηριστικών τεμαχισμένων πατατών και ανάσχεσης του ενζυμικού μαυρίσματος. Τέλος, η ύπαρξη αντιοξειδωτικών και αντιμικροβιακών ουσιών ενίσχυσε την αποτελεσματικότητα της τεχνολογίας των εδώδιμων επικαλύψεων, ειδικότερα κατά την ενσωμάτωση των συστατικών σε εγκλεισμένη μορφή.

Abstract

Recently, scientific interest in the food industry has been focused on the development of functional foods with superior quality and organoleptic characteristics and extended shelf life. One market in this sector that is experiencing increased consumer demand due to its ease of use and high nutritional value is that of pre-packaged, freshly cut fruits and vegetables. One of the most popular foods in global demand in this category is fresh-cut potatoes. However, since cut potatoes are living tissues, their quality deteriorates when their natural protection is removed and physical damage occurs due to a number of phenomena such as enzymatic browning, loss of texture and increased susceptibility to microbial spoilage, resulting in a reduced shelf life and difficulty in transporting them over long distances. Therefore, it is imperative to apply innovative, environmentally friendly pre-treatment methods for the long-term preservation of potatoes, while maintaining their quality characteristics. Thus, the aim of this thesis is to develop fresh-cut potato products with increased shelf life using the technology of edible coatings with or without the incorporation of encapsulated and non-encapsulated antioxidant and antimicrobial substances.

Potatoes are widely cultivated throughout Greece, resulting in rapid growth in both the fresh and processed potato market. The development of potato processing industries implies an increase in potato by-products such as potato peels and there is therefore a strong interest in their utilisation in value-added products. Thus, in the context of this thesis, the utilization of by-products of industrial potato processing was also examined in order to recover useful components. Specifically, potato peels were used as a raw material for starch recovery for subsequent use in edible membranes, thus contributing to the reduction of environmental impact and bringing economic benefits, in the context of the circular economy model.

More specifically, in the first part of the thesis, dried peels obtained from the Naxos potato production line were used for starch recovery through innovative extraction methods. Specifically, starch recovery was carried out using water as solvent, through green microwave extraction (MAE) and/or ultrasonic extraction (UAE) methods. The starch extraction conditions were optimized based on the yield of amylose extracts per g of peel and the parameters studied were microwave intensity, ultrasonic intensity, solid: liquid ratio and extraction time using an experimental center-point design. Based on the results of the experiments it was found that the optimal sample contains 216.55 mg amylose/g peel and was achieved under the following conditions: microwave intensity equal to 0 W, ultrasonic intensity equal to 700 W, solid: liquid ratio equal to 1:30 w/v and duration of 5 min. It was observed that the use of microwaves, the use of dense solid solutions and prolonged extraction time did not favour the process. Furthermore, based on the surface response methodology, it was found that the solid:liquid ratio and extraction time in combination with ultrasonic intensity had the greatest effect on extraction efficiency.

In the second part of the thesis, the technology of edible coatings on samples of chopped potatoes was studied in order to inhibit enzymatic browning and increase the shelf life of their quality

characteristics. Specifically, two edible, composite coatings were applied to cut potato samples by immersion method, one with starch and pectin in 1% and 2% w/v ratios to the coating solution (A-P) and one with starch and chitosan in 1% and 1% w/v ratios (A-X) to the coating solution. The storage period of the samples without the application of edible coatings (C) and the coated samples studied was 14 days at 4°C and sampling was done every 2 days. The samples were evaluated for their quality characteristics (appearance, weight loss, colour, texture, microbiological load) and the activity of the enzyme polyphenolate oxidase (PPO), which is responsible for the enzymatic browning of potatoes. Based on the results of the measurements, the pectin coating resulted in more visible samples that retained their colour, weight and texture better than the chitosan-coated samples, which resulted in unacceptable appearance potatoes with strong dark spots from the initial days of storage. The pectin coating showed increased retention of all quality characteristics studied compared to the untreated samples, revealing the effectiveness of edible coating as a processing technology for shredded potatoes. However, the microbial controls did not give satisfactory results, while the inhibition of enzymatic browning seemed to fade in the last days of storage.

To enhance the action of the starch-pectin membranes, ascorbic acid and rosemary essential oil, which are known for their antioxidant and antimicrobial abilities, were chosen as additives. Rosemary essential oil was encapsulated in a whey protein: pullulan polymer matrix (WPI: PUL) by two encapsulation techniques, the widely used spray drying (SP) method and the innovative electrospinning (EL) method. The inclusion efficiencies for each technique were calculated indirectly through the determination of total phenolic content (TPC) via the Folin-Ciocalteu method and were calculated to be equal to 87% and 83% respectively. Subsequently, the resulting inclusion products were studied for their morphology using scanning electron microscopy (SEM), and the presence of the selected substances in the inclusion structures was confirmed by reduced total reflectance scanning spectroscopy (ATR-FTIR).

After the encapsulation procedures, three new additive-coated starch-pectin solutions were obtained, one where the oil was in free form (A-P-E) and two others where it was in encapsulated form via spray drying (A-P-SP) and electrospinning (A-P-EL). Ascorbic acid and essential oil were added to the coating at 0.5% and 0.75% w/v, respectively. The samples were re-examined for their qualitative characteristics and enzyme activity. The A-P-E sample prevented weight loss to a greater extent than all samples. However, all samples showed reduced hardness values compared to the A-P and C samples. Moreover, the results of the measurements demonstrated the action of antioxidant agents against enzymatic tanning, as they better preserved their colour and largely inhibited the increase in PPO activity. In particular, the samples with the encapsulated oil, and especially A-P-EL, appeared to effectively inhibit enzyme amarification up to the last day of storage, demonstrating the successful controlled release of the encapsulated component. Similar results were obtained from the microbial tests which showed that all samples were edible until the end of storage, while the potatoes with the encapsulated oil showed a lower microbial load due to the gradual release of the antimicrobial oil.

From this thesis, it is firstly concluded that potato peels constitute an important source of starch utilization, which can be recovered through green extraction technologies. Furthermore, it was shown that edible coatings constitute an effective technology to increase the shelf life of quality characteristics of sliced potatoes and to inhibit enzymatic browning. Finally, the presence of antioxidants and antimicrobials enhanced the effectiveness of the edible coating technology, especially when incorporating the components in encapsulated form.

1 Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Τα τελευταία χρόνια, οι καταναλωτές διαθέτουν λιγότερο χρόνο για την προετοιμασία του φαγητού και έτσι καταφεύγουν ολοένα και περισσότερα στην αγορά «έτοιμων» προϊόντων, τα οποία απαιτούν μηδενική ή ελάχιστη επεξεργασία πριν καταναλωθούν. Παράλληλα όμως, πλέον το καταναλωτικό κοινό διαθέτει μεγαλύτερη επίγνωση της σημασίας των υγιεινών διατροφικών συνηθειών. Προκειμένου να ικανοποιηθούν οι καταναλωτικές ανάγκες του αγοραστικού κοινού, η βιομηχανία τροφίμων έχει αναπτύξει την αγορά συσκευασμένων, ελάχιστα επεξεργασμένων φρούτων και λαχανικών, η οποία αναπτύσσεται συνεχώς με ραγδαίους ρυθμούς. Με τον όρο ελάχιστα επεξεργασμένα εννοούνται συνήθως τα φρούτα και τα λαχανικά που έχουν περάσει από διαδικασίες πλυσίματος, αποφλοίωσης και τεμαχισμού, παραμένοντας όμως σε φρέσκια κατάσταση.

Ένα από τα δημοφιλέστερα προϊόντα παγκοσμίως της κατηγορίας αυτής με υψηλή καταναλωτική ζήτηση αποτελούν οι τεμαχισμένες πατάτες. Όμως, η αφαίρεση της φλούδας της πατάτας και ο τεμαχισμός της κατά τη μεταποίηση της, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διάρκειας ζωής της καθώς η σάρκα της πατάτας εκτίθεται στο εξωτερικό περιβάλλον και υφίσταται αλλαγές που υποβαθμίζουν την ποιότητα της. Επομένως, κρίνεται αναγκαία η ανάπτυξη νέων και φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων για την παράταση του χρόνου ζωής τους, διατηρώντας παράλληλα τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά. Κάποιες τέτοιες, πολλά υποσχόμενες τεχνικές αποτελούν η ωσμωτική αφυδάτωση, η συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας, τα παλμικά ηλεκτρικά πεδία και η εφαρμογή εδώδιμων επικαλύψεων, οι οποίες μελετώνται στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής.

Οι βιομηχανίες επεξεργασίας πατάτας, εκτός από τις φρέσκιες κομμένες πατάτες, παράγουν και ποίκιλλα άλλα προϊόντα, με αυξημένη ζήτηση και δημοφιλία παγκοσμίως, όπως είναι οι κατεψυγμένες προτηγανισμένες πατάτες, τα τσιπς και πολλά άλλα. Είναι φυσικό επακόλουθο η αύξηση των βιομηχανιών μεταποίησης πατάτας να επιφέρει και αύξηση των παραπροϊόντων και αποβλήτων όπως οι φλούδες, δημιουργώντας προβλήματα στον τρόπο και το κόστος διαχείρισης τους. Η ισχύουσα πρακτική για τη διαχείριση των φλουδών πατάτας, προβλέπει την αξιοποίηση τους ως ζωοτροφές και λιπάσματα χαμηλής ποιότητας. Ωστόσο, η αξιοποίηση των παραπροϊόντων ενός τροφίμου χαμηλής οικονομικής αξίας, όπως η πατάτα, παρουσιάζει μεγάλο οικολογικό και οικονομικό ενδιαφέρον προς την παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Συγκεκριμένα, η προτεινόμενη προσέγγιση αξιοποίησης των παραπροϊόντων αυτών βασίζεται στην ανάκτηση χρήσιμων συστατικών, όπως είναι οι πολυσακχαρίτες, με χρήση «πράσινων» τεχνολογιών εκχύλισης που στηρίζονται στην χρήση μικροκυμάτων και υπερήχων. Τα ανακτώμενα συστατικά έχουν τη δυνατότητα να αξιοποιηθούν από την ίδια τη βιομηχανία προς όφελος της, για τη βελτίωση των ήδη παραγόμενων προϊόντων, στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας.

1.2 Στόχος

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάπτυξη προϊόντων τεμαχισμένων πατατών με αυξημένη διάρκεια ζωής και υψηλή διατροφική αξία, μέσω της εφαρμογής εδώδιμων επικαλύψεων. Για τη σύνθεση των εδώδιμων επικαλύψεων, χρησιμοποιήθηκε άμυλο, το οποίο ανακτήθηκε από παραπροϊόντα βιομηχανίας πατάτας, συγκεκριμένα φλούδες, με τη χρήση τεχνολογιών εκχύλισης υποβοηθούμενη με μικροκύματα ή/και υπερήχους. Η διεργασία βελτιστοποιήθηκε ως προς την απόδοση των εκχυλισμάτων σε αμυλόζη. Επίσης, μελετήθηκε η εφαρμογή της τεχνολογίας εδώδιμων επικαλύψεων με ενσωματωμένους εγκλεισμένους ή μη αντιμικροβιακούς και αντιοξειδωτικούς παράγοντες μέσω της καινοτόμου μεθόδου εγκλεισμού, του ηλεκτροστατικού ψεκασμού, και της ξήρανσης με ψεκασμό. Τα τελικά προϊόντα αξιολογήθηκαν ως προς τα ποιοτικά και οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά καθώς και τη διάρκεια ζωής τους.

2 Πατάτα

2.1 Γενικά

2.1.1 Ορισμός

Η πατάτα, γνωστή και ως γεώμηλο, είναι ένα ετήσιο, ποώδες φυτό που ανήκει στην οικογένεια Solanaceae. Η καλλιεργούμενη πατάτα (*Solanum tuberosum)* παράγει υπόγειους κόνδυλους, πλούσιους σε άμυλο, οι οποίοι αποτελούν και το εδώδιμο , από τον άνθρωπο, τμήμα του φυτού [1, 2].

2.1.2 Ιστορικά στοιχεία

Η πατάτα προέρχεται από τις Άνδεις , πιθανότατα, κάπου στο σημερινό Περού ή τη Βολιβία, στη Νότια Αμερική. Θεωρείται ότι η καλλιέργεια της πατάτας ξεκίνησε πριν από περίπου 7.000 χρόνια από τη φυλή των Ίνκας, συνιστώντας σημαντικό μέρος της διατροφής τους και όχι μόνο, καθώς έβρισκε και ιατρική χρήση στη θεραπεία τραυματισμών [3, 4]. Η πατάτα δεν ήταν γνωστή στην Ευρώπη μέχρι και τον 16^{ο} αιώνα, και συγκεκριμένα το 1537, όπου Ισπανοί θαλασσοπόροι κατακτητές ανακάλυψαν την ύπαρξη της, κατά την επιδρομή σε ένα χωριό της Νότιας Αμερικής και την έφεραν στην Ισπανία. Μέχρι και τα μέσα του αιώνα είχε διαδοθεί στην υπόλοιπη Ευρώπη, ωστόσο δεν έγινε αμέσως αποδεκτή στη διατροφή του ανθρώπου και έτσι αξιοποιούταν μόνο ως τροφή για ζώα. Με την πάροδο των χρόνων, χάρη στη σχετικά φτηνή και γρήγορη της καλλιέργεια, την προσαρμογή της στα χαρακτηριστικά του ευρωπαϊκού κλίματος και συνεπώς την ανάπτυξη διάφορων ποικιλιών πατάτας με βελτιωμένα χαρακτηριστικά εισήχθη στη διατροφή των Ευρωπαίων, και ιδιαίτερα των Ιρλανδών. Σήμερα, υπάρχουν πάνω από 1.000 είδη πατάτας συνιστώντας αναπόσπαστο κομμάτι της διατροφής του ανθρώπου [5, 6].

Η υψηλή της δημοφιλία και κατανάλωση οδήγησε στην καλλιέργεια της σε μεγάλες ποσότητες και σε κάθε ήπειρο. Έτσι, κατατάσσεται πλέον ως η τρίτη μεγαλύτερη σοδειά παγκοσμίως, μετά το ρύζι και το σιτάρι [1]. Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας (Food and Agriculture Organization, FAO), το 2019 η παγκόσμια παραγωγή πατάτας έφτασε τους 370 εκατομμύρια τόνους., με την Κίνα να αποτελεί την κυρίαρχη χώρα παραγωγής της, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα με τις κορυφαίες 10 χώρες παραγωγής πατάτας για την ίδια χρονιά (Πίνακας 2.1.2-1) [7]

Πίνακας 2.1.2-1 Χώρες με την υψηλότερη παραγωγή πατάτας το 2019.

Θέση	Χώρα	Παραγωγή πατάτας 2019(τόνοι)
1	Κίνα	91.818.950
2	Ινδία	50.190.000
3	Ρωσία	22.074.874
4	Ουκρανία	20.269.190

5	Ηνωμένες Πολιτείας Αμερικής (ΗΠΑ)	19.181.970
6	Γερμανία	10.602.200
7	Μπαγκλαντές	9.655.082
8	Γαλλία	8.560.410
9	Ολλανδία	6.961.230
10	Πολωνία	6.481.620

Η εισαγωγή της πατάτας στην Ελλάδα έγινε αργότερα από την υπόλοιπη Ευρώπη και συγκεκριμένα μετά το τέλος της επανάστασης του 1821, από τον εκάστοτε κυβερνήτη της χώρας Ιωάννη Καποδίστρια. Ο ίδιος είχε δοκιμάσει την πατάτα, κατά τη διάρκεια των ταξιδιών του στην Ευρώπη και θεώρησε πως ήταν η ιδανική τροφή για τον ελληνικό λαό των μετά-επαναστατικών χρόνων. Ούτε στην Ελλάδα έγινε κατευθείαν αποδεκτή από το καταναλωτικό κοινό, ωστόσο στη συνέχεια, η καλλιέργεια της πατάτας αποδείχθηκε ουσιώδης στα δύσκολα χρόνια των παγκοσμίων πολέμων [8, 9]. Πλέον, θεωρείται βασικό συστατικό της ελληνικής και ευρύτερα της μεσογειακής διατροφής, γι' αυτό και συμμετέχει στο εμπόριο της ελληνικής αγοράς (εισαγωγή και εξαγωγή). Η καλλιεργήσιμη έκταση πατάτας στην Ελλάδα ανήλθε το 2020 σε 106.000 στρέμματα με μερίδιο 0.6% επί του συνολικού ευρωπαϊκού. Η παραγωγή ανήλθε σε 316.400 τόνους, που αντιστοιχεί στο 0.6% της συνολικής ευρωπαϊκής παραγωγής [10].

Σε όλο τον Ελλαδικό χώρο η καλλιέργεια της είναι ευρεία, όμως η πατάτα Νάξου έχει καταφέρει να ξεχωρίσει χάρη στην ποιότητα και τη γεύση της. Αυτό συμβαίνει χάρη στο έδαφος του τόπου, το οποίο περιέχει μεγάλες ποσότητες νερού (υπέργειο και υπόγειο) αλλά και στο ευνοϊκό κλίμα της. Έτσι, σήμερα η Νάξος παράγει γύρω στους 8 τόνους πατάτες ετησίως , ενώ ταυτόχρονα διαθέτει και το μοναδικό σποροπαραγωγικό κέντρο πατάτας στην Ελλάδα, δηλαδή εκεί παράγονται όλοι οι σπόροι που καλλιεργούνται σε οποιαδήποτε περιοχή της Ελλάδας [11]. Οι πατάτες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ναξιώτικης παραγωγής.

Οι πατάτες αποτελούν πλέον σημαντικό μέρος της διατροφής σε πολλές χώρες, ειδικά στη Βόρεια Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική, και περιλαμβάνονται σε πολλά από τα εθνικά τους πιάτα και τα πιο δημοφιλή πιάτα [3]. Η δημοφιλία τους οφείλεται στη προσιτή, σε σχέση με άλλα τρόφιμα, τιμή τους σε συνδυασμό με τη γεύση και τους πολλαπλούς τρόπους μαγειρέματος. Μπορεί να καταναλωθεί είτε με τη μορφή πουρέ, είτε ψητή, βραστή, τηγανητή , με τη φλούδα ή χωρίς συχνά ως συνοδευτικό αλλά και πολλές φορές ως κυρίως γεύμα. Εξίσου δημοφιλή είναι και τα προϊόντα επεξεργασμένης πατάτας με χαρακτηριστικό παράδειγμα τα τσιπς, γνωστά και ως «πατατάκια» στην Ελλάδα [12].

Ωστόσο, οι πατάτες δε χρησιμοποιούνται μόνο ως ένα λαχανικό στη μαγειρική. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κτηνοτροφία ως ζωοτροφή, αλλά και ως πρώτη ύλη βιομηχανιών. Ειδικότερα, το αλεύρι πατάτας , ένα αφυδατωμένο προϊόν, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων ως πηκτικό σε σάλτσες και σούπες. Εξαιρετικής σημασίας είναι και το άμυλο που ανακτάται από την πατάτα, το οποίο είναι άγευστο αλλά παρουσιάζει μεγαλύτερο ιξώδες από τα άμυλα σίτου και αραβοσίτου, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται ως πυκνωτικό σε σάλτσες και μαγειρευτά και ως συνδετικό σε μείγματα κέικ, ζύμες, μπισκότα και παγωτά. Χρήση βρίσκει επίσης και στη φαρμακευτική, την κλωστοϋφαντουργία, τη βιομηχανία ξύλου και χαρτιού ως συγκολλητικό, συνδετικό, παράγοντα υφής και πληρωτικό. Τέλος, στην Ανατολική Ευρώπη και τη Σκανδιναβία, οι θρυμματισμένες πατάτες θερμαίνονται για να μετατραπεί το άμυλο τους σε ζυμώσιμα σάκχαρα που χρησιμοποιούνται στην απόσταξη αλκοολούχων ποτών, όπως η βότκα [13].

2.1.3 Χημική Σύσταση

Η χημική σύσταση της πατάτας εξαρτάται από πολλά στοιχεία, όπως τα γενετικά χαρακτηριστικά, η ηλικία και η ωριμότητα, καθώς και οι περιβαλλοντικές συνθήκες, δηλαδή το κλίμα και η μορφολογία του εδάφους, οι καιρικές συνθήκες και οι συνθήκες καλλιέργειας, όπως η λίπανση, τα φυτοφάρμακα, οι ασθένειες κλπ. [14]. Έναν ακόμη παράγονταν αποτελούν και οι συνθήκες αποθήκευσης της πατάτας μετά τη συγκομιδή της.

Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται οι χημικές ουσίες που περιέχονται σε έναν κόνδυλο πατάτας εκφραζόμενες σε ποσοστά% [15].

Πίνακας 2.1.3-1 Χημική σύσταση των κονδύλων της πατάτας

Συστατικό	**Περιεκτικότητα (%)**	
	Εύρος	Μέσος Όρος
Ξηρή Μάζα	13,1-36,8	23,7
Άμυλο	8,0-29,4	17,5
Αναγωγικά σάκχαρα	0,0-5,0	0,3
Ολικά σάκχαρα	0.05-8,0	0,5
Ακατέργαστες ίνες	0.17-3,48	0,71
Πηκτικές ουσίες	0,2-1,5	-
Ολικό άζωτο	0,11-0,74	0,32
Ακατέργαστη πρωτεΐνη	0,69-4,63	2,00

Πρωτεϊνικό άζωτο	27,3-73,4	54,7
Αμίδια	0,029-0,052	-
Αμινοξέα	0,065-0,098	-
Νιτρικά άλατα	0,0-0,05	-
Λιπίδια	0,02-0,2	0,12
Τέφρα	0,44-1,87	1,1
Οργανικά οξέα	0,4-1,0	0,6
Ασκορβικό και δευδροασκορβικό οξύ(mg/100g)	1-54	10-25
Γλυκοαλκαλοειδή(mg/100g)	0,2-41	3-10
Φαινολικά(mg/100g)	5-30	-

2.1.4 Διατροφική Αξία

Η πατάτα κατατάσσεται ως η τέταρτη πιο σημαντική τροφή στον κόσμο μετά το σιτάρι το ρύζι και τον αραβοσίτο (καλαμπόκι) λόγω της μεγάλης παραγωγής και της υψηλής διατροφικής αξίας [16]. Συνιστούν μια εξαιρετική τροφή παρέχοντας υδατάνθρακες (με κυριότερη μορφή το άμυλο), πρωτεΐνες, βιταμίνες (κυρίως βιταμίνη C και B6) και μέταλλα (κυρίως σίδηρο και κάλιο). Είναι χαμηλές σε θερμίδες και δεν περιέχουν σχεδόν καθόλου λίπος [3].

Παρά την χαμηλή περιεκτικότητα των πρωτεϊνών στην πατάτα (1,7%), αποτελούν τη δεύτερη μεγαλύτερη καλλιέργεια που παρέχει πρωτεΐνες μετά το σιτάρι. Οι πρωτεΐνες της πατάτας ταξινομούνται σε τρεις ομάδες, την πατατίνη, τους αναστολείς πρωτεασών και τις πρωτεΐνες υψηλού μοριακού βάρους. Έχει βρεθεί ότι συνδέονται με διάφορα οφέλη για την υγεία όπως αντιμικροβιακές επιδράσεις, ρύθμιση της αρτηριακής πίεσης, έλεγχο της χοληστερόλης και αντικαρκινική συμπεριφορά. Μεταξύ αυτών των οφελών για την υγεία είναι και διάφορα άλλα λειτουργικά χαρακτηριστικά όπως η γαλακτωματοποίηση και οι ικανότητες αφρισμού, που μπορούν να βρουν εφαρμογή σε ποίκιλλες βιομηχανίες όπως η βιομηχανία τροφίμων [17].

Η βιταμίνη C, η οποία εμφανίζεται στην πατάτα με τη μορφή του ασκορβικού οξέος, περιέχεται στη πατάτα σε μεγαλύτερη ποσότητα σε σχέση με τις άλλες βιταμίνες. Η περιεκτικότητα σε C είναι ίση με 19,7 mg /100 g πατάτας [18]. Αν μια μεσαίου μεγέθους πατάτα (150 g) καταναλωθεί με την φλούδα, η πρόσληψη σε βιταμίνη C είναι περίπου η μισή από τη συνιστάμενη ημερήσια πρόσληψη ενός ενήλικα (100 mg) [5]. Όσο μεγαλύτερος ο χρόνος αποθήκευσης μιας πατάτας, τόσο μειώνεται η περιεκτικότητα της σε βιταμίνη C. Ειδικότερα, μετά από εξάμηνη αποθήκευση πατάτας η περιεκτικότητα σε βιταμίνη C πέφτει στα 8 mg/ 100 g πατάτας. Επίσης, η C συμβάλλει

και στην καλύτερη απορρόφηση του σιδήρου, βασικού μετάλλου της πατάτας. Ως βιταμίνες Β συναντώνται το φολικό οξύ, η νιασίνη, η ριβοφλαβίνη, η θειαμίνη η πυριδοξίνη και η Β6 ενώ η βιταμίνη Α ,η οποία περιέχεται σε ελάχιστη ποσότητα, εμφανίζεται με τη μορφή των καροτονοειδών, τα οποία παρουσιάζουν αντιοξειδωτική δράση. Αξίζει να σημειωθεί ότι το ποσοστό των βιταμινών μειώνεται όσο περισσότερο επεξεργάζεται ή μεταποιείται η πατάτα [18].

Η φλούδα της πατάτας είναι εξίσου θρεπτική καθώς περιέχει διαιτητικές ίνες που συμβάλλουν στον έλεγχο της διατήρησης του βάρους [16] ενώ όταν μαγειρεύονται με τη φλούδα διατηρούνται περισσότερες βιταμίνες και μέταλλα [3].

Οι πατάτες αποτελούν σημαντική πηγή διαφόρων μετάλλων. Η πατάτα αναφέρεται ότι παρέχει 18% της συνιστάμενης ημερήσιας δόσης σε κάλιο, 6% σε σίδηρο, φώσφορο και μαγνήσιο και 2% σε ασβέστιο και ψευδάργυρο. Το ψήσιμο μιας πατάτας με τη φλούδα είναι μια καλή μέθοδος μαγειρέματος για τη διατήρηση των μετάλλων [19].Η περιεκτικότητα σε κάλιο και μαγνήσιο σε συνδυασμό με τη χαμηλή περιεκτικότητα σε νάτριο, συμβάλλει στη διατήρηση της αρτηριακής πίεσης σε χαμηλά επίπεδα [3].

Είναι γνωστό ότι οι πατάτες (ιδιαίτερα σε μορφή πουρέ) παρουσιάζουν έναν υψηλό γλυκαιμικό δείκτη (ρυθμός με τον οποίο ένα τρόφιμο αυξάνει τα επίπεδα του σακχάρου στο αίμα), γι' αυτό και δε συνίσταται σε πολλές δίαιτες. Ωστόσο, νέες πατάτες καλλιεργούνται με στόχο να έχουν χαμηλότερο γλυκαιμικό δείκτη αλλά και υψηλότερα ποσοστά βιταμίνης C [3].

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται αναλυτικά η διατροφική αξία μιας λευκής, ωμής πατάτας με τη φλούδα της (100 g) [19].

Πίνακας 2.1.4-1 Διατροφική αξία ωμής, λευκής πατάτας ανά 100 g

Κατηγορία	**Θρεπτικό Συστατικό**	**Μονάδα μέτρησης**	**Διατροφική αξία σε 100 g**
Βασικά θρεπτικά συστατικά	Ενέργεια	kcal	69
	Υδατάνθρακες	g	15,7
	Πρωτεΐνες	g	1,68
	Ολικά λιπαρά	g	0,1
	Ολικά σάκχαρα	g	1,15
	Διαιτητικές Ίνες	g	2,4
Μέταλλα	Νάτριο	mg	6
	Κάλιο	mg	407
	Μαγνήσιο	mg	21
	Φώσφορος	mg	62
	Ασβέστιο	mg	9
	Σίδηρος	mg	0,52
Βιταμίνες	Βιταμίνη C	mg	19,7
	Θειαμίνη	mg	0,071
	Ριβοφλαμίνη	mg	0,034
	Νιασίνη	mg	1,066
	Βιταμίνη A	IU	8

Ο τρόπος και οι συνθήκες αποθήκευσης της πατάτας παίζουν μεγάλο ρόλο στη διατήρηση των θρεπτικών ιδιοτήτων της. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι αυτό της σολανίνης. Η σολανίνη είναι μια τοξική ουσία η οποία παράγεται φυσικά από την πατάτα σε ποσοστό 0,02%. Η συγκέντρωση αυτή ωστόσο, αυξάνεται επικίνδυνα όταν η πατάτα εκτίθεται σε φως καθιστώντας την ακατάλληλη για κατανάλωση. Οπτικά αυτό φαίνεται από το πρασίνισμα της πατάτας και τη δημιουργία φυτρών [18].

2.1.5 Αλλοίωση πατάτας

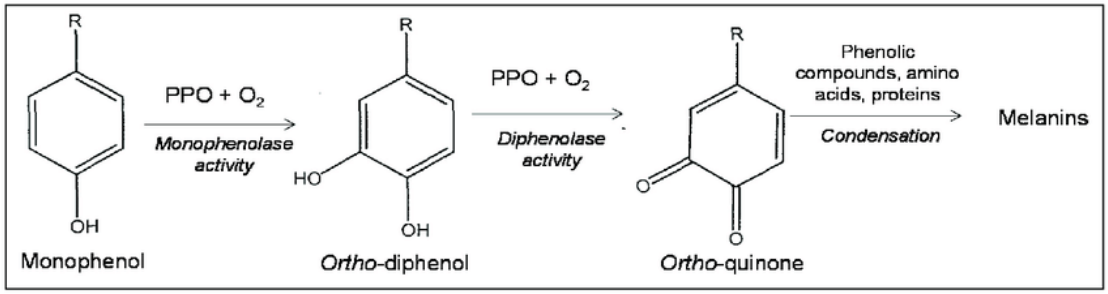
Οι πατάτες που προορίζονται για κατανάλωση συνήθως αποφλοιώνονται, κόβονται και τεμαχίζονται, είτε άμεσα από τον καταναλωτή, είτε από βιομηχανίες που χρησιμοποιούν την πατάτα. Κατά τη διάρκεια των διαδικασιών αυτών, η μηχανική καταπόνηση την οποία υφίστανται οι φυτικοί ιστοί της πατάτας, οδηγούν σε υποβάθμιση της ποιότητας τους και σε μείωση του χρόνου ζωής τους στο ράφι, με αποτέλεσμα να πρέπει να καταναλωθούν σε σύντομο χρονικό διάστημα [20]. Με τις διαδικασίες αυτές, αφαιρείται η φλούδα των λαχανικών η οποία αποτελεί τη φυσική προστασία τους από το εξωτερικό περιβάλλον [21]. Η διαδικασία της βλάβης μπορεί να διαχωριστεί σε δύο βασικά πρότυπα: τη φυσιολογική αλλοίωση η οποία προκαλείται λόγω της μεταβολικής και ενζυμικής δραστηριότητας του φυτικού ιστού και τη μικροβιακή αλλοίωση που προκαλείται λόγω του πολλαπλασιασμού των μικροοργανισμών [22].

Έτσι, οι ξεφλουδισμένοι και κομμένοι κόνδυλοι έχουν πολύ μικρή διάρκεια ζωής 5-7 ημερών στους 4-5°C. Συγκριτικά, μια πατάτα έχει διάρκεια ζωής 3-5 εβδομάδες σε θερμοκρασία δωματίου και 3-4 μήνες στο ψυγείο [23].

Συγκεκριμένα, η αλλοίωση των φρεσκοκομμένων πατατών οφείλεται στα φαινόμενα που αναφέρονται παρακάτω.

2.1.5.1 Ενζυμικό μαύρισμα

Το ενζυμικό μαύρισμα αποτελεί μια από τις πιο διαδεδομένες αιτίες μείωσης της ποιότητας σε φρεσκοκομμένα λαχανικά, όπως στην πατάτα, επηρεάζοντας αρνητικά τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και τη θρεπτική αξία της [20]. Το ξεφλουδίσμα και ο τεμαχισμός των κονδύλων προκαλούν κυτταρική διαταραχή η οποία οδηγεί σε αποδιαμερισματοποίηση των υποστρωμάτων και των ενζύμων με αποτέλεσμα να απελευθερώνεται ένα ένζυμο από τα μιτοχόνδρια, η πολυφαινολική οξειδάση (Polyphenol Oxidase, PPO) [24]. Το ένζυμο ενεργοποιείται όταν η επιφάνεια κοπής έρχεται σε επαφή με το οξυγόνο [25]. Οι PPO δρουν ως καταλύτες σε 2 διαφορετικές αντιδράσεις: την υδροξυλίωση των μονοφαινολών σε ορθό-διφαινόλες και την οξείδωση των ορθο-διφαινολών σε ορθο-κινόνες. Με τη σειρά τους αυτές ως υψηλώς αντιδραστικά μόρια υφίστανται μη ενζυμικό πολυμερισμό σχηματίζοντας σκούρες, υψηλού μοριακού βάρους χρωστικές στην επιφάνεια των φυτών, όπως η μελανίνη. Έχει αποδειχθεί ότι ο ρυθμός σχηματισμού της χρωστικής είναι ανάλογος της δραστικότητας του ενζύμου[26]. Τα ένζυμα που είναι υπεύθυνα για το ενζυμικό μαύρισμα είναι συχνά ενεργά και υπό χαμηλές θερμοκρασίες αποθήκευσης [27].



Εικόνα 2.1.5-1 Αντιδράσεις ενζυμικού μαυρίσματος

2.1.5.2 Μικροβιακή αλλοίωση

Οι συνθήκες στην επιφάνεια κοπής των νωπών προϊόντων, με την παρουσία νερού και ενώσεων που μπορούν να χρησιμέψουν για θρέψη των μικροβίων , είναι ιδανικές για την ανάπτυξη των τελευταίων [28]. Ακόμη, κατά τη διάρκεια αποφλοίωσης και τεμαχισμού η επιφάνεια του προϊόντος είναι ήδη εκτεθειμένη στον αέρα, ελλοχεύοντας κίνδυνο επιμόλυνσης από βακτήρια, ζύμες και μούχλες [29]. Οι μικροοργανισμοί αυτοί μπορούν να αποδειχθούν παθογόνοι αν ξεπεράσουν τα όρια ασφάλειας, προκαλώντας δηλητηρίαση και τροφικές λοιμώξεις όταν καταναλώνονται. Αξίζει να σημειωθεί πως ένας μικροβιακός πληθυσμός ο οποίος είναι ανεπαρκής για να προκαλέσει αλλοίωση των τροφίμων, είναι πιθανό να επαρκεί για να προκαλέσει ασθένειες στον άνθρωπο κατά την κατανάλωση φρέσκων προϊόντων [22].

Ακόμα και με την αποθήκευση σε χαμηλές θερμοκρασίες κάποιοι παθογόνοι, ψυχοτροπικοί μικροοργανισμοί όπως *Listeria monocytogenes*, *Yersinia enterocolitica*, *Salmonella spp*. και *Aeromonas hydrophila* είναι ικανοί να επιβιώσουν αλλά και να πολλαπλασιαστούν. Το ίδιο ισχύει και για διατήρηση σε αναερόβιες συνθήκες στις οποίες ευνοείται η ανάπτυξη των *Clostridium botulinum*, *Listeria monocytogenes*, *Bacillus cereus*, *Salmonella typhimurium* και *Staphilococcus aureus*. Εξίσου επικίνδυνη για την υγεία του ανθρώπου είναι και η παραγωγή τοξινών από τους αναπτυσσόμενους μικροοργανισμούς , η οποία μπορεί να λάβει χώρα πριν το προϊόν κριθεί μικροβιακά αλλοιωμένο και συνεπώς ακατάλληλο για κατανάλωση [26].

2.1.5.3 Αύξηση του ρυθμού αναπνοής

Γενικά, στα περισσότερα τεμαχισμένα λαχανικά, ισχύει ότι ο ρυθμός αναπνοής τους είναι 3 με 5 φορές μεγαλύτερος σε σχέση με το άθικτο λαχανικό. Ο ρυθμός αυτός αυξάνεται ακόμη περισσότερο (25 φορές μεγαλύτερος από το άθικτο) όσο αυξάνεται και η ηλικία του κομμένου λαχανικού. Συγκεκριμένα στις πατάτες, έχει βρεθεί ότι ο ρυθμός αναπνοής τους σε κανονική μορφή είναι ίσος με 1,22 mL CO_2 kg^{-1} h^{-1}, ενώ σε τεμαχισμένη μορφή ισούται με 6,1 mL CO_2 kg^{-1} h^{-1}. Η αύξηση του ρυθμού αναπνοής συσχετίζεται με μικρότερη διάρκεια ζωής του τροφίμου, εξαιτίας της πρόωρης ωρίμανσης που επιφέρει. Η αύξηση του ρυθμού αναπνοής σε κομμένα φρούτα και λαχανικά συνήθως αποδίδεται στην αυξημένη παραγωγή αιθυλενίου, μιας ορμόνης που είναι απαραίτητη για την ωρίμανση του λαχανικού και άρα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προκαλεί υπερωρίμανση του, αλλοιώνοντας τα ποιοτικά χαρακτηριστικά. Ωστόσο, η παραγωγή αιθυλενίου στην πατάτα έχει βρεθεί χαμηλή: 1-8 μL kg^{-1} h^{-1} στους 7,2^{o}C σε 2,5% O_2. Στην πατάτα,

η αύξηση αυτή είναι εν μέρει αποτέλεσμα της α-οξείδωσης των λιπαρών οξέων μακράς αλυσίδας η οποία συμπίπτει με τις διεργασίες φθοράς των μεμβρανών. Επίσης, ο αυξημένος ρυθμός αναπνοής έχει συσχετιστεί με την ενισχυμένη αερόβια αναπνοή των μιτοχονδρίων η οποία οφείλεται στον πολλαπλασιασμό τους και τις δομικές αλλαγές που υφίστανται εξαιτίας του τραυματισμού των κυττάρων [26].

2.1.5.4 Απώλεια νερού

Η απώλεια νερού της πατάτας καθορίζεται από πολλούς παράγοντες, με σημαντικότερο ίσως την αντίσταση του εξωτερικού περιδέρματος (φλούδα) στη διαπνευστική κίνηση των υδρατμών. Η αφαίρεση του προστατευτικού περιδέρματος και η μείωση του όγκου των ιστών (δηλαδή η αύξηση της αναλογίας επιφάνειας προς όγκο) λόγω της αποφλοίωσης και της κοπής, προκαλούν αύξηση της απώλειας νερού στο προϊόν [26]. Η απώλεια νερού αποτελεί βασική αιτία για τις δομικές αλλαγές των φρεσκοκομμένων λαχανικών καθώς επηρεάζει την υφή τους, όπως θα αναφερθεί παρακάτω.

Τα φαινόμενα αυτά έχουν μεγάλη επίδραση, όπως αναφέρθηκε, στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά της πατάτας (εμφάνιση, υφή, γεύση, θρεπτική αξία) και συνεπώς στην γενικότερη αποδοχή της από τους καταναλωτές. Αναλυτικότερα:

<u>Εμφάνιση</u>: Στην προσπάθεια επούλωσης των τραυματισμών του ιστού, βιοσυνθετικά γεγονότα λαμβάνουν χώρα οδηγώντας σε αυξημένη μεταβολική δραστηριότητα. Ειδικότερα, τα κύτταρα κοντά στο σημείο της πληγής προσπαθούν να ενδυναμώσουν τα κυτταρικά τοιχώματα εκκρίνοντας δομικά, πολυμερή συστατικά γι' αυτά όπως λιγνίνη και σουβερίνη. Αυτά χρησιμεύουν ως δομικά υλικά για την δημιουργία ενός προστατευτικού στρώματος κάτω από το κατεστραμμένο σημείο, ώστε να εμποδίσει φαινόμενα αφυδάτωσης και εισβολή από παθογόνους μικροοργανισμούς. Η διεργασία αυτή σε συνδυασμό με την αφυδάτωση, γίνεται αντιληπτή στις κομμένες πατάτες με τη δημιουργία ενός άσπρου υλικού στην επιφάνεια τους. Ως αποτέλεσμα, υποβαθμίζεται η εικόνα του προϊόντος και η αποδοχή του, καθώς οι καταναλωτές συσχετίζουν το άσπρο αυτό υλικό με την παρουσία μούχλας. Ακόμη, ως αντίδραση στον τραυματισμό και σε συνεργασία με την έκκριση σουβερίνης οι φυτικοί ιστοί παράγουν περισσότερο οξυγόνο σε διάφορες μορφές όπως υπεροξείδιο (O^{-2}), υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) και ρίζες υδροξυλίου (OH) [26].

<u>Υφή</u>: Αφού οι πατάτες υποβληθούν σε μηχανική κοπή, η δομή του επιδερμικού κυτταρικού τοιχώματος καταστρέφεται, η δομή των κυττάρων μεταξύ των στρωμάτων αλλάζει και το υλικό του κυτταρικού τοιχώματος αποικοδομείται, με αποτέλεσμα να μαλακώνουν οι ιστοί [23]. Συγκεκριμένα, η απώλεια νερού προάγει την απώλεια της σπαργής των κυττάρων. Με τον όρο σπαργή εννοείται η διόγκωση του κυτταροπλάσματος και των χυμοτοπίων ενός φυτικού κυττάρου που προκαλείται με τη διείσδυση νερού στο εσωτερικό τους. Ως αποτέλεσμα της απώλειας σπαργής, εμφανίζονται «ξεφουσκωμένα» κύτταρα οδηγώντας σε μια πολτώδη υφή. Επιπλέον, οι αλλαγές στο κυτταρικό τοίχωμα επιφέρουν την απελευθέρωση ενζύμων υπεύθυνα για το μαλάκωμα των ιστών, τα οποία αντιδρούν με υποστρώματα επιταχύνοντας τη διαδικασία

αυτή. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η πηκτινεστεράση, πολυγαλακτονουράση και β-γαλακτοζιδάση. Ωστόσο μερικές φορές συμβαίνει το αντίθετο αποτέλεσμα δηλαδή οι ιστοί σκληραίνουν εξαιτίας του φαινομένου έκκρισης σουβερίνης που συζητήθηκε προηγουμένως. Το μαλάκωμα και η απώλεια χυμού των ιστών είναι σημαντικός παράγοντας υποβάθμισης της ποιότητας και αποδοχής από το κοινό [26].

Γεύση: Οι αλλοιώσεις της γεύσης των φρεσκοκομμένων πατατών κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης μπορούν να προκληθούν από τη συσσώρευση πτητικών ενώσεων που σχετίζονται με τον ενδογενή μεταβολισμό της ζύμωσης, όπως η ακεταλδεΰδη, η αιθανόλη και ο οξικός αιθυλεστέρας. Μετά τη διάσπαση της κυτταρίνης, η ενζυμική και οξειδωτική επίθεση στα εγγενή λιπίδια οδηγεί σε μια τεράστια ποικιλία ακόρεστων και κορεσμένων αλδεϋδών και αλκοολών, ορισμένες από τις οποίες έχουν εξαιρετικά χαμηλό όριο οσμής, μη αποδεκτό ενδεχομένως από το καταναλωτικό κοινό [26].

Θρεπτική αξία: Επιπλέον, οι φρεσκοκομμένες πατάτες καταναλώνουν τα ίδια τα θρεπτικά συστατικά τους, για να διατηρήσουν τη μεταβολική τους δραστηριότητα, γεγονός που οδηγεί σε συνεχή υποβάθμιση της εμφάνισης, του χρώματος και της ποιότητάς τους [24].

3 Μέθοδοι Μεταποίησης Πατάτας

Οι γρήγοροι ρυθμοί ζωής έχουν αλλάξει τις διατροφικές συνήθειες των καταναλωτών, καθοδηγώντας τους σε πιο εύκολες και γρήγορες επιλογές, όπως τα σνακ, το γρήγορο φαγητό (fast food) και τα έτοιμα γεύματα στο σπίτι με αποτέλεσμα τη ραγδαία ανάπτυξη της αγοράς μεταποιημένων προϊόντων όπως της πατάτας. Στις ανεπτυγμένες χώρες, έως και το 60% της πατάτας στην καθημερινή διατροφή καταναλώνεται σε επεξεργασμένη μορφή. Μερικά από τα δημοφιλέστερα προϊόντα μεταποιημένης πατάτας αποτελούν τα παρακάτω:

- **Τσιπς πατάτας**: Τα τσιπς πατάτας είναι πατάτες σε λεπτές φέτες που τηγανίζονται βαθιά, με τελική συγκέντρωση υγρασίας 1,3-1,5%. Τηγανίζονται σε διάφορους τύπους φυτικών ελαίων, με διάφορες πρόσθετες γεύσεις, π.χ. αλάτι, αλάτι και ξύδι, πάπρικα κτλ. Πωλούνται σε μερίδες των 25-400 γραμμαρίων, με διάρκεια ζωής 12-14 εβδομάδες. Η φρεσκάδα τους διατηρείται όσο το δυνατόν περισσότερο σε ατμόσφαιρα αζώτου μέσα σε σφραγισμένες πολυμερείς σακούλες.
- **Προτηγανισμένες κατεψυγμένες πατάτες**: Οι τηγανητές πατάτες φτιάχνονται από πατάτες που έχουν κοπεί σε λεπτές λωρίδες, έχουν πλυθεί για λίγο σε κρύο νερό, έχουν εν μέρει στεγνώσει για να αφαιρεθεί η επιφανειακή υγρασία και έχουν τηγανιστεί σε φυτικό λάδι μέχρι να αποκτήσουν ένα ελαφρύ χρυσαφί χρώμα. Οι παραγωγοί κατεψυγμένων τηγανητών πατατών αποστέλλουν τα προϊόντα τους ωμά, παρατηγανισμένα ή μερικώς μαγειρεμένα και πασπαλισμένα με λάδι (για ψήσιμο), ανάλογα με τον τελικό χρήστη. Το στυλ κοπής ποικίλλει και ο καταναλωτής ή το εστιατόριο επιλέγει ένα προϊόν ανάλογα με την τελική μέθοδο μαγειρέματος. Τα εστιατόρια χρησιμοποιούν γενικά τηγάνισμα σε βαθύ λίπος και οι προτιμήσεις στο σπίτι περιλαμβάνουν το ψήσιμο και τον φούρνο μικροκυμάτων [29].

- **Κονσερβοποιημένες πατάτες**: Οι κονσερβοποιημένες πατάτες φέρονται στο εμπόριο σαν κύβοι, φέτες ή ολόκληρες. Κατά την κονσερβοποίηση τους, οι φρεσκο-αποφλοιωμένες και φρεσκο-τεμαχισμένες πατάτες τοποθετούνται σε κονσέρβες με βραστό νερό ή άλμη ή κάποιο άλλο διάλυμα αλάτων [30].
- **Αφυδατωμένες πατάτες**: Οι νιφάδες πατάτας αποτελούν αφυδατωμένες πολτοποιημένες πατάτες και βρίσκουν χρήση στον έτοιμο στιγμιαίο πουρέ πατάτας αλλά και ως συστατικά σε σνακ, όπως κράκερ και τσιπς ακόμα και ως συμπλήρωμα διατροφής [13].

3.1 Στάδια βιομηχανικής επεξεργασίας πατάτας

Κάθε βιομηχανία επεξεργασίας πατάτας, ακολουθεί μία διαδικασία για την επεξεργασία της πρώτης ύλης και την παραγωγή προϊόντων, η οποία αν και μπορεί να διαφέρει σε ορισμένα σημεία, παρουσιάζει γενικά κάποια κοινά βασικά στοιχεία για όλες τις βιομηχανίες.

Πρώτο βασικό βήμα για κάθε τέτοια βιομηχανία είναι η διαλογή της πρώτης ύλης. Οι πατάτες παραλαμβάνονται κυρίως από την αποθήκη εντός της μονάδας επεξεργασίας ή από προμηθευτές και αγρότες που παραδίδουν φορτία φορτηγών σε σάκους και κιβώτια στα εργοστάσια. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αφαιρούνται οι πράσινοι, παραμορφωμένοι, υπερβολικά βλαστάνοντες και σάπιοι, μηχανικά κατεστραμμένοι κόνδυλοι. Στις συνεχείς εργασίες του εργοστασίου, οι κόνδυλοι μεταφέρονται κατά μήκος ενός ιμάντα επιθεώρησης, όπου οι ελαττωματικοί κόνδυλοι αφαιρούνται με το χέρι.

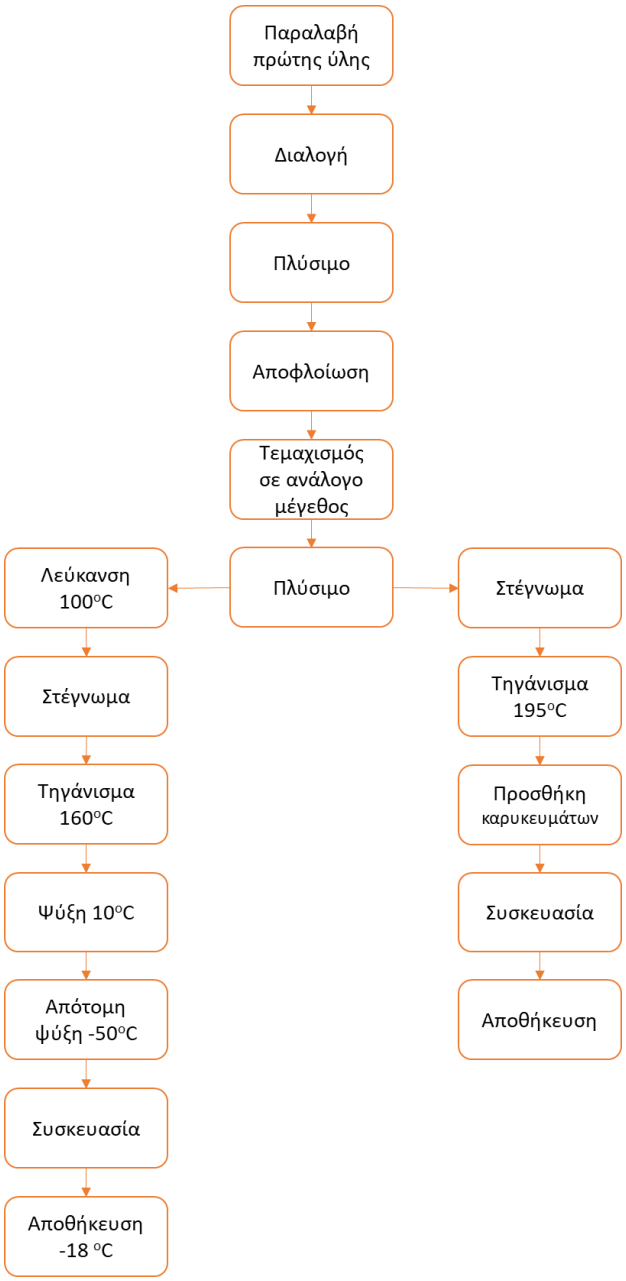
Δεύτερο βήμα αποτελεί το καλό πλύσιμο των πατατών με νερό. Παρόλο που η επιθεώρηση που γίνεται στο προηγούμενο βήμα διευκολύνει την ανίχνευση ελαττωμάτων, οι βρώμικες πατάτες πρέπει να πλένονται για να απομακρυνθεί το χώμα κατά βάση και έπειτα τυχόν ξένα σώματα όπως βλαστάρια, έντομα και πέτρες. Το πλύσιμο μπορεί να γίνει με λάστιχο, με μηχανή πλύσης ή με χειροκίνητο πλύσιμο.[31] Οι ιμάντες μεταφοράς της πρώτης ύλης στο στάδιο αυτό είναι διάτρητοι για να επιτευχθεί στράγγισμα της περίσσειας νερού [30].

Το επόμενο στάδιο είναι η αποφλοίωση των κονδύλων, με εξαίρεση τα προϊόντα πατάτας στα οποία είναι επιθυμητή η φλούδα στο τελικό αποτέλεσμα. Το ξεφλούδισμα μπορεί να γίνει με μηχανή, με στρογγυλές βούρτσες ή με το χέρι. Μερικές φορές χρησιμοποιείται ζεστός ατμός για να μαλακώσει τη φλούδα και να αφαιρεθεί με μεγαλύτερη ευκολία. Το μηχανικό ξεφλούδισμα λειτουργεί με τρίψιμο των κονδύλων γύρω από μια (τραχιά) επιφάνεια καρβουνίου. Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι οι αυξημένες απώλειες αποφλοίωσης και η δυσκολία αποφλοίωσης κονδύλων με ανομοιόμορφο σχήμα. Για τα πατατάκια, ωστόσο, μικρά κομμάτια φλούδας μπορούν να γίνουν αποδεκτά στο τελικό προϊόν. Οι απώλειες απολέπισης κυμαίνονται μεταξύ 10 και 15% και εξαρτώνται από την απόδοση του εξοπλισμού, το μέγεθος και το σχήμα των πατατών, το βάθος των ματιών και το βάθος του ξεφλουδίσματος. Εκτός από την τριβή, το ξεφλούδισμα μπορεί να γίνει και με αποφλοιωτικές μηχανές που διαθέτουν λειαντικούς κυλίνδρους. Οι αποφλοιωμένες και πλυμένες πατάτες ελέγχονται για την απομάκρυνση των υποβαθμισμένων κονδύλων, ενώ οι πατάτες με μικρά, ορατά ελαττώματα απομακρύνονται από τον ιμάντα μεταφοράς τους από τους χειριστές [31].

Ο τεμαχισμός των κονδύλων που ακολουθεί στη γενική διαδικασία, συνιστά πολύ σημαντικό στάδιο για την παραγωγή τσιπς και των τεμαχισμένων κατεψυγμένων ή φρέσκων πατατών (προτηγανισμένων ή μη). Σε βιομηχανικό επίπεδο, η διαδικασία αυτή απαιτεί ηλεκτρικές μηχανές κοπής [31]. Για τα τσιπς έχουν επικρατήσει οι μηχανές φυγοκεντρικού τύπου, στις οποίες οι πατάτες τοποθετούνται σε ένα περιστρεφόμενο τύμπανο στο οποίο περιμετρικά εφάπτονται λεπίδες [30]. Το μέγεθος καθορίζεται ανάλογα με το τελικό προϊόν π.χ. στα πατατάκια το πάχος της φέτας μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 1,2-2,0 mm [31].

Ακολουθεί ένα ακόμη πλύσιμο στις τεμαχισμένες φέτες πατάτας, με σκοπό να απομακρυνθεί το άμυλο και άλλα υλικά που εξέρχονται από τα κύτταρα, στις επιφάνειες τους, τα οποία τείνουν να συγκολλάνε τις φέτες μεταξύ τους οδηγώντας σε ανομοιόμορφο μαγείρεμα και χρώμα [31]. Τέλος, μέσω θερμαινόμενων ιμάντων απομακρύνεται όσο το δυνατόν μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας από το προϊόν το οποίο είναι πλέον έτοιμο για περαιτέρω επεξεργασία ανάλογα με το επιθυμητό τελικό αποτέλεσμα [30].

Στην επόμενη εικόνα, φαίνεται διαγραμματικά η διαδικασία που ακολουθείται για την παραγωγή κατεψυγμένων, τηγανητών πατατών (αριστερά) και για τα πατατάκια (δεξιά) [32, 33].



Εικόνα 2.1.5-1 Στάδια επεξεργασίας για την παραγωγή κατεψυγμένων, προτηγανισμένων πατατών (αριστερά) και τσιπς (δεξιά)

3.2 Παραπροϊόντα μεταποίησης πατάτας

Τεράστιες ποσότητες οργανικών αποβλήτων παράγονται από τις βιομηχανίες επεξεργασίας λαχανικών. Μόνο στην Ευρώπη, η ποσότητα αυτή ξεπερνά τους 30 εκατομμύρια τόνους ετησίως [34]. Για μεγάλο μέρος των υπολειμμάτων αυτών ευθύνεται η βιομηχανία πατάτας, η οποία παράγει μεγάλες ποσότητες στερεών αλλά και υγρών αποβλήτων.

Η μέση τιμή των στερεών αποβλήτων από βιομηχανίες πατάτας κυμαίνεται στο 3-5% της αρχικής πρώτης ύλης. Ο κύριος όγκος τους προκύπτει από τα στάδια πλυσίματος και αποφλοίωσης της

πατάτας, καθώς και από κατεργασίες εκπλύσεως του αμύλου. Συγκεκριμένα, κατά το πλύσιμο της πρώτης ύλης προκύπτουν ανεπιθύμητα στερεά (κυρίως ανόργανα υλικά, όπως χώμα και πέτρες), που συμπαρασύρονται με το νερό. Κατά τη διαδικασία εκπλύσεως του αμύλου, δημιουργούνται νέα υγρά ρεύματα πλούσια σε άμυλο, το οποίο διαχωρίζεται στη συνέχεια. Μια κλασική μονάδα επεξεργασίας πατάτας, παράγει κατά μέσο όρο 90 kg στερεά απόβλητα για κάθε τόνο εισερχόμενης πατάτας από τα οποία, τα 50 kg συνιστούν τις φλούδες, τα 30 το άμυλο και τα 10 άλλα αδρανή υλικά [35].

Τα βαριά σωματίδια του εδάφους, που συγκεντρώνονται μετά από το αρχικό πλύσιμο ολόκληρου του κονδύλου της πατάτας, δηλαδή πέτρες και χώμα κατά βάση, καθιζάνουν πολύ γρήγορα και απορρίπτονται ως υλικό υγειονομικής ταφής [36].

Οι φλούδες αντιπροσωπεύουν έως και το 10% των συνολικών αποβλήτων πατάτας και μεταξύ 15 και 40% των καρπών, ανάλογα με τον τρόπο αποφλοίωσης που επιλέγεται στη βιομηχανική διαδικασία (ατμός, τριβή κλπ.) [37]. Κάθε χρόνο, παράγονται περίπου, 70 έως 140 χιλιάδες τόνοι φλούδας παγκοσμίως [38]. Το γεγονός ότι οι φλούδες περιέχουν υψηλό επίπεδο υγρής, οργανικής ύλης, η οποία είναι επιρρεπής σε ταχεία μικροβιακή αλλοίωση, δυσχεραίνει το χειρισμό και τη διάθεση τους από τις βιομηχανίες μεταποίησης πατάτας, καθιστώντας τες ένα βιοαπόβλητο με μηδενική ή ακόμα και αρνητική αξία γι’ αυτές, ιδιαίτερα σε τόσο μεγάλες ποσότητες [39, 40]. Είναι σαφές λοιπόν, ότι δεν είναι δυνατή η απλή εναπόθεση τόσων συσσωρευμένων τόνων ανά έτος στο περιβάλλον λόγω μικροβιακής αλλοίωσης και συνεπώς ρύπανσης, επομένως οι περισσότερες βιομηχανίες έχουν προβεί σε άλλες λύσεις. Παραδοσιακά, τα απόβλητα φλοιών πατάτας χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή ζωοτροφών χαμηλής ποιότητας και έπειτα πιο σπάνια για λιπάσματα ή πρώτη ύλη βιοαερίου. Η τιμή που επιτυγχάνεται για τις φλούδες είναι πολύ χαμηλή (3 δολάρια /τόνο και μεταφορά) και τα απόβλητα αυτά θεωρούνται πρόβλημα διάθεσης παρά περιουσιακό στοιχείο. Παρόλο που κάποιες φορές χρησιμοποιούνται ως ζωοτροφή σε χοίρους και άλλα ζώα, δεν προτιμώνται καθώς περιέχουν πολλές ίνες με αποτέλεσμα να είναι αδύνατη η αφομοίωση τους από μη μηρυκαστικά ζώα, απαιτώντας έτσι περαιτέρω επεξεργασία [36]. Θα μπορούσαν όμως να συνιστούσαν μια ενδιαφέρουσα πρώτη ύλη χάρη στην υψηλή προστιθέμενη αξία τους (άμυλο, πρωτεΐνες, φαινολικές ενώσεις, άλλοι πολυσακχαρίτες) [41] και τις αντιοξειδωτικές, αντιβακτηριακές, αποπτωτικές, χημειοπροληπτικές και αντιφλεγμονώδεις ιδιότητες των θρεπτικών συστατικών της [37]. Η φλούδα πατάτας έχει ακόμη,αξιοποιηθεί ως λιγνοκυτταρινικό απόβλητο για την παραγωγή βιοαιθανόλης και βιοβουτανόλης [42].

Ο πολτός πατάτας (potato slurry) ή κέικ φίλτρου (potato filter cake) είναι ένα ακατέργαστο υποπροϊόν που αποτελείται από λεπτά σωματίδια πατάτας που αντλούνται από δεξαμενές καθίζησης ή διαύγασης για την απομάκρυνση μέρους του νερού. Έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε ξηρή μάζα (12% έως 15%) και το 6% έως 75% αυτής είναι άμυλο. Λόγω της περιεκτικότητάς του σε άμυλο, ο πολτός πατάτας είναι ένα ασταθές προϊόν σε αερόβιες συνθήκες. Το άμυλο μπορεί να υποστεί ταχεία ζύμωση κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης: αποδίδει απλά σάκχαρα κατάλληλα για την ανάπτυξη βακτηρίων, επέρχεται οξίνιση και απελευθερώνεται CO_2, που αντιπροσωπεύει τις απώλειες πεπτικής ενέργειας. Τα βακτήρια είναι κατά το ήμισυ αερόβιες και

κατά το ήμισυ προαιρετικά αναερόβιες ομάδες. Εάν η αποθήκευση δεν γίνεται επαρκώς, ορισμένα από αυτά τα βακτήρια και τις μούχλες μπορούν να παράγουν τοξίνες ή να αναπτυχθούν παθογόνα βακτήρια και να αποτελέσουν πρόβλημα για την υγεία των ζώων που τρέφονται με πολτό πατάτας [43].

Όσον αφορά τα υγρά απόβλητα, οι βιομηχανίες μεταποίησης πατάτας παράγουν μεγάλους όγκους αφού καταναλώνουν μεγάλες ποσότητες νερού κατά την παραγωγική διαδικασία σε πολλά στάδια, πέρα από τις ποσότητες που απαιτούνται σε κάθε εργοστάσιο για γενική καθαριότητα του χώρου και των μηχανημάτων [35]. Ο τεμαχισμός και το πλύσιμο των πατατών πριν από την τελική επεξεργασία παράγει νερό πλύσης πλούσιο σε άμυλο και διαλυτές πρωτεΐνες και σάκχαρα. Αυτό το νερό, το οποίο έχει υψηλό BOD και περιέχει κατά μέσο όρο 2.5% της αρχικής πατάτας ως αιωρούμενα στερεά, αποτελεί σημαντικό πρόβλημα διάθεσης του για τη βιομηχανία κρίνοντας απαραίτητες κάποιες εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού μεγάλης κλίμακας ώστε να αποφευχθεί ένα σημαντικό πρόβλημα ρύπανσης [36].

Μετά την τελική πλύση, οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται και τα απόβλητα που προκύπτουν διαφέρουν από προϊόν σε προϊόν. Ειδικότερα, σε βιομηχανίες παραγωγής chips , χαρακτηριστικό των υγρών αποβλήτων είναι η μεγάλη περιεκτικότητα σε αιωρούμενους κόκκους αμύλου αλλά και διαλυμένες πρωτεϊνικές ενώσεις και άμυλο σε μικρότερη όμως ποσότητα. Ακόμη, τα απόβλητα αυτά διαθέτουν, σε σημαντικές ποσότητες, λίπη και έλαια από διαρροές των λαδιών που χρησιμοποιούνται στο τηγάνισμα [35]. Κατά την παρασκευή chips, παράγονται επιπλέον στερεά απόβλητα με τη μορφή σκουπιδιών, που ουσιαστικά περιλαμβάνουν υπερβολικά ή λίγο ψημένα πατατάκια. Η βιομηχανία κατεψυγμένων τηγανητών πατατών παράγει ένα επιπλέον υγρό απόβλητο κατά το στάδιο του blanching (λεύκανση). Το νερό αυτό είναι πλούσιο σε άμυλο όπως και πριν, αλλά περιέχει μεγαλύτερο ποσοστό σακχάρων και πρωτεϊνών. Παράγονται επίσης στερεά απόβλητα διεργασιών και πωλούνται ως ζωοτροφές, όπου η τιμή τους όμως είναι υψηλότερη από τα απόβλητα φλούδας (6-10 δολάρια / τόνο). Τόσο η κονσερβοποίηση πατάτας όσο και η παραγωγή αφυδατωμένων πατατών, παράγουν ένα ρεύμα υγρών αποβλήτων που περιέχει θραύσματα μαγειρεμένης πατάτας και ζελατινοποιημένο άμυλο, καθώς και διαλυτά σάκχαρα [36].

3.3 Σύσταση παραπροϊόντων

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι φλούδες αποτελούν ένα από τα κυριότερα παραπροϊόντα των βιομηχανιών μεταποίησης πατάτας, που συναντώνται, σε μεγάλη ποσότητα, σε καθεμιά από αυτές ανεξαρτήτως του τελικού επεξεργασμένου προϊόντος. Παρά την αρνητική τους αξία για τις βιομηχανίες στην αγορά, αποτελούν ένα φθηνό παραπροϊόν και μια ενδιαφέρουσα πηγή πολυμερικών υδατανθράκων, φυσικών αντιοξειδωτικών, διαιτητικών ινών και γλυκαλκαλοειδών με τη δυνατότητα να μπορούν να κατεργαστούν σε πιο πολύτιμα προϊόντα [39]. Έτσι, είναι εφικτή η επεξεργασία τους με φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες για τη δημιουργία μορίων με ευεργετικές ιδιότητες για την ανθρώπινη υγεία και ποίκιλες βιομηχανικές εφαρμογές. Συνοπτικά, μπορούν να αξιοποιηθούν για την ανάκτηση των πολύτιμων αυτών συστατικών, αλλά και στον βιοτεχνολογικό τομέα σε διεργασίες ζύμωσης, για διατροφικούς ή μη σκοπούς [44].

Όπως και με το κόνδυλο της πατάτας, η χημική σύσταση της φλούδας μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τις γεωγραφικές περιοχές καλλιέργειας, τη σύνθεση, την ποικιλία, το χρώμα και την ποικιλία της πατάτας. Η φλούδα περιλαμβάνει ποίκιλλες πολυφαινόλες και φαινολικά οξέα υπεύθυνα για τις αντιοξειδωτικές τους ικανότητες αλλά και πρωτεΐνες και λιπίδια που προσδίδουν αντιβακτηριακές ικανότητες. Σε ξηρή βάση, ο φλοιός συνιστάται ακόμη από άμυλο (25%), μη αμυλούχους πολυσακχαρίτες (30%) , πρωτείνη (18%), λιγνίνη (20%), λιπίδια (1%) και τέφρα (6%). Το λιπιδικό κλάσμα περιλαμβάνει λιπαρά οξέα μακράς αλυσίδας, αλκοόλες, τριγλυκερίδια και εστέρες στερολών. Παρόλο που η φλούδα είναι πλούσια σε άμυλο (52% ξηρό βάρος), η περιεκτικότητα της σε ζυμώσιμη αναγωγική ζάχαρη είναι περιορισμένη (0,6% ξηρό βάρος), καθιστώντας τη ζύμωση της πρακτικά αδύνατη χωρίς αρχική υδρόλυση (όξινη ή ενζυματική) των υδατανθράκων. Η στοιχειακή ανάλυση της φλούδας της πατάτας δείχνει ότι περιέχει (σε % ξηρή βάση): C (43,78 ± 0,15), H (5,96 ± 0,12), N (4,06 ± 0,01) και O (46,21 ± 0,28). Η αναλογία C/N της φλούδας της πατάτας είναι 10,7 και το pH της 6,5. Η θερμιδική αξία της φλούδας της πατάτας είναι 17,37 ± 0,38 (MJ/kg). Διάφορα φαινολικά οξέα όπως γαλλικό οξύ (58,6–63,0 mg/100 g), πρωτοκατεχουϊκό οξύ (216,0–256,0 mg/100 g), βανιλικό οξύ (43,0–48,0 mg/100 g), καφεϊκό οξύ (278,0–296,0 mg/1). g), χλωρογενικό οξύ (753,0–821,3 mg/100 g), π-υδροξυβενζοϊκό οξύ (82,0–87,0 mg/100 g) και π-κουμαρικό οξύ (41,8–45,6 mg/100 g) βρίσκονται στο εκχύλισμα φλούδας πατάτας.

Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζεται περιληπτικά η χημική σύνθεση ακατέργαστης φλούδας πατάτας [45].

Πίνακας 2.1.5-1 Χημική σύνθεση ακατέργαστης φλούδας πατάτας

Χημική Ένωση	Ελάχιστες και μέγιστες τιμές (g /100 g φλούδας)
Νερό	83,3-85,1
Πρωτείνη	1,2-2,3
Ολικά λιπίδια	0,1-0,4
Ολικοί υδατάνθρακες	8,7-12,4
Άμυλο	7,8
Ολικές διαιτητικές ίνες	2,5
Τέφρα	0,9-1,6
Ολικό φαινολικό περιεχόμενο	1,02-2,92
Ολικά φλαβονοειδή	0,51-0,96

Οι φαινολικές ενώσεις είναι δευτερογενείς μεταβολίτες των φυτών που παρατηρούνται σε διάφορα είδη, συμπεριλαμβανομένων εκείνων της οικογένειας Solanaceae. Στην περίπτωση της πατάτας, περίπου το 50% των φαινολικών ενώσεων βρέθηκε στη φλούδα και στους παρακείμενους ιστούς, ενώ το ποσοστό αυτό μειώθηκε προς το κέντρο της πατάτας. Η παρουσία των πολυφαινόλων στο φλοιό παίζουν σημαντικό ρόλο στον αμυντικό μηχανισμό κατά φυτοπαθογόνων, καθώς οι ενώσεις αυτές είναι υπεύθυνες για λειτουργίες όπως η προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία, ο χρωματισμός, η αντίσταση στις ασθένειες και η άμυνα των φυτών κατά των παθογόνων εισβολέων. Στη φλούδα της πατάτας, οι φαινολικές ενώσεις μπορούν να βρεθούν σε ελεύθερη, διαλυτή (εστεροποιημένη) ή αδιάλυτη δεσμευμένη μορφή. Αν και οι περισσότερες μελέτες επικεντρώνονται μόνο στις ελεύθερες φαινολικές ενώσεις, η μεγάλη συμβολή των εστεροποιημένων και δεσμευμένων φαινολών στο σύνολο των φαινολικών ενώσεων αυξάνει τη σημασία τους. Οι φαινολικές ενώσεις μπορούν επίσης να ταξινομηθούν σε φαινολικά οξέα και φλαβονοειδή. Τα φαινολικά οξέα είναι οι κύριες φαινολικές ενώσεις που υπάρχουν στη φλούδα πατάτας, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 3,43% του υδατικού εκχυλίσματος. Περιλαμβάνουν παράγωγα υδροξυκινναμωμικών οξέων, όπως το χλωρογενικό οξύ, το καφεϊκό οξύ, το p-κουμαρικό οξύ, το φερουλικό οξύ, και παράγωγα υδροξυβενζοϊκών οξέων, όπως το βανιλικό οξύ, το πρωτοκατεχικό οξύ, το γαλλικό οξύ και το p-υδροξυβενζοϊκό. Μεταξύ αυτών, το επικρατέστερο είναι το χλωρογενικό οξύ (49-61% των συνολικών φαινολών), ακολουθούμενο από το καφεϊκό (2,3-19,9%), το γαλλικό (7,8%) και το πρωτοκατεχικό (0,21%) οξύ. Το μεγάλο εύρος που αναφέρεται για αυτά τα συστατικά θα μπορούσε να οφείλεται στην επίδραση της θερμοκρασίας αποθήκευσης ή της έκθεσης στο φως που προκαλεί τη μετατροπή του χλωρογενικού οξέος σε καφεϊκό οξύ και κινικό οξύ. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το βανιλικό και το φερουλικό οξύ, μεταξύ άλλων, βρέθηκαν στο δέρμα σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από ότι στη σάρκα. Τα φλαβονοειδή, η πιο κοινή ομάδα φαινολών στα φυτά, είναι υπεύθυνα για τη γεύση και το χρώμα. Ταυτοποιήθηκαν ως η δεύτερη οικογένεια φαινολικών ενώσεων στη φλούδα της πατάτας, που είναι κυρίως φλαβονόλες και ανθοκυανίνες.

Οι φαινολικές ενώσεις είναι γνωστές για τις βιολογικές τους δραστηριότητες που προάγουν την υγεία, καθώς διαθέτουν αντιμεταλλαξιγόνες, αντιμικροβιακές, αντικαρκινικές, αντιγλυκαιμικές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες . Οι μελέτες για τις φλούδες πατάτας επικεντρώνονται κυρίως στον προσδιορισμό της αντιοξειδωτικής δράσης [37]. Οι πολυφαινόλες της φλούδας της πατάτας μπορούν να επιτύχουν σχεδόν τρεις φορές μεγαλύτερη αντιοξειδωτική δράση από τους άλλους φυτικούς ιστούς. Επιπλέον, οι φαινόλες της φλούδας, τόσο σε ελεύθερη όσο και σε δεσμευμένη μορφή, παρουσιάζουν υψηλότερη δραστικότητα απορρόφησης ριζών από τις φαινόλες της σάρκας της πατάτας [44]. Μια θετική συσχέτιση μεταξύ των ολικών φαινολικών ενώσεων και της αντιοξειδωτικής δράσης έχει αναφερθεί στο παρελθόν σε εκχυλίσματα φλούδας πατάτας. Συγκεκριμένα, η παρουσία καφεϊκού και χλωρογενικού οξέος στα εκχυλίσματα συσχετίστηκε με υψηλές αντιοξειδωτικές δραστηριότητες. Ως εκ τούτου, το χλωρογενικό οξύ και τα παράγωγά του έχουν κερδίσει πρόσφατα την προσοχή στον τομέα της διατροφής λόγω της πρόληψης ή του ελέγχου του σχηματισμού ελεύθερων ριζών. Επιπλέον, έχει αναφερθεί ότι το χλωρογενικό οξύ θα μπορούσε να διαμορφώσει το μεταβολισμό των λιπιδίων και της γλυκόζης, επομένως θα μπορούσε να βελτιώσει πολλές διαταραχές, όπως η ηπατική στεάτωση, οι καρδιαγγειακές

παθήσεις και ο διαβήτης, καθώς και η παχυσαρκία. Έχει επίσης προταθεί ότι το χλωρογενικό οξύ παίζει σημαντικό ρόλο ως αντιυπερτασικός παράγοντας. Όσον αφορά το καφεϊκό οξύ, αρκετές μελέτες in vitro και in vivo έχουν αναδείξει τη δράση του κατά του ηπατοκαρκινώματος. Τα φλαβονοειδή, όπως η ρουτίνη, που βρίσκεται επίσης στη φλούδα της πατάτας, παρουσιάζουν αντιμικροβιακές, αντιμυκητιασικές και αντιαλλεργικές δραστηριότητες. Επιπλέον, τα φλαβονοειδή παρουσιάζουν επίσης φαρμακολογικά οφέλη για τη θεραπεία διαφόρων χρόνιων ασθενειών, όπως ο καρκίνος, ο διαβήτης, η υπέρταση και η υπερχοληστερολαιμία. Η μεγάλη περιεκτικότητα σε ανθοκυανίνες, στις πορφυρές και κόκκινες ποικιλίες πατάτας, τους παρέχει υψηλότερες αντιοξειδωτικές, αντικαρκινογόνες και αντιφλεγμονώδεις δραστηριότητες. Η αντιοξειδωτική δράση των φαινολικών ενώσεων τους δίνει σημαντικές εφαρμογές στον τομέα των τροφίμων, καθώς οι ενώσεις αυτές είναι τα πιο άφθονα αντιοξειδωτικά στην ανθρώπινη διατροφή [37]. Συγκεκριμένα παραδείγματα, αποτελούν η χρήση του εκχυλίσματος φλούδας πατάτας ως φυσικό αντιοξειδωτικό σε έλαιο σόγιας αλλά και η συμβολή του στην επιβράδυνση της οξείδωσης των λιπιδίων σε επεξεργασμένο, με ακτινοβολία, κρέας αρνιού [46].

Τα στεροειδή γλυκοαλκαλοειδή (SGAs) είναι δευτερογενείς μεταβολίτες που συνήθως απαντώνται φυσικά σε διάφορα όργανα των φυτών, κυρίως στα σολανώδη είδη. Αποτελούνται από μια υδρόφοβη C27-στεροειδή βάση, την αγλυκόνη, με διάφορες ομάδες σακχάρων συνδεδεμένες στη θέση C3-υδροξυλίου [37]. Είναι τοξικά για τον άνθρωπο, τα ζώα, τους μικροοργανισμούς, τα έντομα και τους ιούς, [44] καθώς η κατάποσή τους σε υψηλές συγκεντρώσεις (μεγαλύτερες από 3-5 mg/kg σωματικού βάρους) συνδέεται με επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Τα κύρια γλυκοαλκαλοειδή που βρίσκονται στη φλούδα είναι η α-σολανίνη, η α-χακονίνη και η σολανιδίνη. Υπάρχουν διάφοροι πολιτιστικοί, γενετικοί και αποθηκευτικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη συγκέντρωση των γλυκοαλκαλοειδών στη φλούδα της πατάτας. Η αύξηση της συγκέντρωσης μπορεί να προκληθεί από διάφορες περιβαλλοντικές καταπονήσεις, όπως η έκθεση στο φως κατά την αποθήκευση, οι υψηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου, η γονιμότητα του εδάφους, οι ζημιές από τον παγετό, η πρόωρη συγκομιδή, οι μηχανικές ζημιές κλπ., ενώ μείωση παρατηρείται στα μαγειρεμένα και μεταποιημένα προϊόντα. Ωστόσο, παρά την τοξικότητα τους, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην άμυνα των φυτών κατά των παρασίτων, των παθογόνων μικροοργανισμών και των εντόμων αλλά παρουσιάζουν και ενδιαφέρον για τη φαρμακευτική βιομηχανία λόγω της βιοδραστικότητας τους. Πιο ειδικά, τόσο η α-χακονίνη και α-σολανίνη όσο και τα ακλαλοειδή της α γλυκόνης έχουν αντιφλεγμονώδεις και αντικαρκινικές ιδιότητες. Ωστόσο, θα πρέπει να διερευνηθούν συνθετικές τροποποιήσεις για την ενίσχυση των βιοδραστικότητάς τους και τη μείωση της τοξικότητάς τους για περαιτέρω φυτοφαρμακευτικές βιομηχανικές εφαρμογές. Πρόσφατα ευρήματα δείχνουν ότι τα αλκαλοειδή της αγλυκόνης έχουν μεγαλύτερη αντιφλεγμονώδη δράση, ενώ τα στεροειδή γλυκοαλκαλοειδή παρουσιάζουν κυρίως αντικαρκινικές ιδιότητες. Οι τελευταίες αυτές ενώσεις έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί για τη θεραπεία του ιού του απλού έρπητα. Από την άλλη πλευρά, τα γλυκοαλκαλοειδή δρουν στην περιεκτικότητα των κυττάρων σε μεμβράνη σε χοληστερόλη. Έτσι, ενώσεις όπως η α-χακονίνη και η α-τοματίνη σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα με τη χοληστερόλη, τα οποία αλληλεπιδρούν με την κυτταρική μεμβράνη και προκαλούν τη ρήξη της. Τα γλυκοαλκαλοειδή έχουν επίσης

αποκτήσει ενδιαφέρον ως πιθανές πρόδρομες ουσίες για την παραγωγή ορμονών και αντιβιοτικών και για χρήση σε ορισμένες δερματικές παθήσεις [37]. Μελέτες σε αρουραίους δείχνουν ότι το εκχύλισμα που προέρχεται από τις φλούδες αντισταθμίζει σημαντικά την ηπατική βλάβη που προκαλείται από τετραχλωριούχο άνθρακα [44]. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι μεταξύ των δύο κύριων γλυκοαλκαλοειδών, η α-χακονίνη παρουσιάζει βιοδραστικότητα πέντε φορές υψηλότερη από εκείνη της α-σολανίνης [37].

Οι φλούδες είναι εξίσου είναι μια καλή πηγή αμύλου και διαιτητικών ινών: κυρίως αδιάλυτοι υδατάνθρακες, λιγνίνη αλλά και μη αμυλούχοι πολυσακχαρίτες όπως κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, πηκτίνη και κόμμεα κλπ. με μέση περιεκτικότητα 40 g /100 g και εξαρτάται από τη μέθοδο αποφλοίωσης. Η αποφλοίωση με τριβή οδηγεί σε περισσότερο άμυλο και λιγότερες διαιτητικές ίνες (ιδίως λιγνίνη) σε σύγκριση με την αποφλοίωση με ατμό [44]. Συγκεκριμένα, η αποφλοίωση με ατμό οδηγεί σε απόβλητο με περιεκτικότητα σε άμυλο 28% ενώ η διπλάσια περιεκτικότητα (σχεδόν 51%) επιτυγχάνεται με την αποφλοίωση με τριβή, αφού μεγαλύτερο μέρος της αμυλούχας σάρκας απομακρύνεται με αυτή τη μέθοδο [47]. Παράλληλα, η φλούδα της πατάτας από χειρωνακτική αποφλοίωση παρήγαγε περίπου 63% ινών σε ξηρό βάρος, οι οποίες κατηγοριοποιήθηκαν περαιτέρω σε ημικυτταρίνη, λιγνίνη, κυτταρίνη και πηκτικές ουσίες. Τα κλάσματα που λαμβάνονται με αυτό τον τρόπο δίνουν 7,7% τέφρα, 3,4% πηκτίνη, 14,7% πρωτεΐνη, 2,2% κυτταρίνη, 66,8% άμυλο, 0,9% αναγωγικά σάκχαρα και 1,4% ολικά διαλυτά σάκχαρα, ενώ κάθε συστατικό χρησιμεύει ως οικονομική πηγή ενέργειας [45].

Οι πολυσακχαρίτες είναι μακρομοριακές ουσίες που βρίσκονται φυσικά στα ζώα, τα φυτά και τους μικροοργανισμούς. Αποτελούνται από διάφορους μονοσακχαρίτες που συνδέονται με γλυκοζιτικούς δεσμούς α ή β και θεωρούνται φυσική πηγή βιοδραστικών ενώσεων. Χάρη στις ποικίλες δομές και τις λειτουργικές τους ιδιότητες, οι πολυσακχαρίτες μπορούν να έχουν εμπορικές εφαρμογές, όπως η βελτίωση της υφής, η συγκράτηση νερού και η σταθεροποίηση γαλακτωμάτων. Ειδικότερα, το άμυλο και οι μη αμυλούχοι πολυσακχαρίτες (πηκτίνη, κυτταρίνη και ημικυτταρίνες) βρέθηκαν στις φλούδες πατάτας σε ποσοστά 46% και 26,6% της ξηράς ουσίας, αντίστοιχα. Η σύνθεση των μονοσακχαριτών στους πολυσακχαρίτες της φλούδας πατάτας παρουσιάζει υψηλό ποσοστό γλυκόζης (76,25%), ακολουθούμενη από γαλακτόζη (3,84%), ραμνόζη (0,506%) και αραβινόζη (0,19%) [37].

Το άμυλο είναι ένα βιομόριο που σχηματίζεται από δύο τύπους πολυσακχαριτών γλυκόζης, την αμυλόζη και την αμυλοπηκτίνη. Η αμυλόζη αποτελείται από γραμμικές αλυσίδες (α-1→4) συνδεδεμένων μορίων γλυκόζης ενώ η αμυλοπηκτίνη είναι ένα εξαιρετικά διακλαδισμένη δομή στην οποία οι γραμμικές αλυσίδες γλυκάνης συνδέονται μέσω (α-1→6) σημείων διακλάδωσης. Κατά την κατανάλωση, το άμυλο υδρολύεται ενζυμικά σε γλυκόζη. Τον τελευταίο καιρό, τροποποιημένα μόρια αμύλου με αυξημένη κρυσταλλικότητα και ανθεκτικότητα στα πεπτικά ένζυμα, δηλαδή το ανθεκτικό άμυλο, έχουν αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον στον τομέα της γαστρονομίας λόγω των αυξημένων λειτουργικών ιδιοτήτων τους. Το ανθεκτικό άμυλο ξεφεύγει από την εντερική οδό πέψης και αντ' αυτού ζυμώνεται από τον εντερικό μικροβιόκοσμο, ο οποίος με τη σειρά του οδηγεί στη βιοσύνθεση και απελευθέρωση βιομορίων λιπαρών οξέων μικρής αλυσίδας, όπως βουτυρικό οξύ, οξικό οξύ και προπιονικό οξύ. Σε αρκετές μελέτες, η χορήγηση

ανθεκτικού αμύλου έχει αποδειχθεί αποτελεσματική για την αντιμετώπιση της παχυσαρκίας, τη μείωση του οξειδωτικού στρες και άλλες μεταβολικές λειτουργίες. Με μειωμένο γλυκαιμικό δείκτη και πρεβιοτικές ιδιότητες, το ανθεκτικό άμυλο προσδίδει ποικίλα οφέλη για την υγεία, όπως υποχοληστερολαιμική και αντιδυσλιπιδαιμική δράση, μείωση του εντερικού pH που βελτιώνει την απορρόφηση των μετάλλων. Επιπλέον, η κατανάλωσή του βελτιώνει την αντίσταση στην ινσουλίνη και μειώνει τους κινδύνους διαβήτη, σχηματισμού πέτρας στη χολή, καρκίνου του εντέρου και καρδιαγγειακών νοσημάτων [42] Επιπρόσθετα, λόγω των ιδιοτήτων του, όπως η θερμοπλαστική ικανότητα και η ικανότητα σχηματισμού φιλμ, καθώς και της φυσικής διαθεσιμότητάς του σε διάφορα φυτά, το άμυλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή βιοπλαστικών καθώς και στις βιομηχανίες χαρτιού, κλωστοϋφαντουργίας και τροφίμων [37]. Πιο ειδικά, διάφορες μελέτες έχουν ασχοληθεί με τη χρήση αμύλου ή συγκεκριμένα αμύλου πατάτας ως ανανεώσιμο συστατικό στην παρασκευή φιλμ. Έχει αποδειχθεί ότι τα φιλμ που παρασκευάζονται από άμυλο και γλυκερίνη βιοαποικοδομούνται γρήγορα τόσο σε υδάτινο περιβάλλον όσο και σε κομπόστ [39].

Η πηκτίνη είναι ένας φυσικός πολυσακχαρίτης που αποτελείται κυρίως από D-γαλακτουρονικό οξύ συνδεδεμένο με α-(1-4) γλυκοζιτικά. Μια πρόσφατη μελέτη ανέφερε ότι η πηκτίνη αποβλήτων πατάτας περιέχει μια αξιοσημείωτη ποσότητα ραμνογαλακτουρονάνης I (RG-I), μια τριχωτή περιοχή της πηκτίνης, η οποία αποτελείται από μια ραχοκοκαλιά από α-d-γαλακτουρονικό οξύ και α-l-ραμνοσυλικά κατάλοιπα και διακλαδισμένες πλευρικές αλυσίδες γαλακτόζης, αραβινόζης και ραμνόζης. Η πηκτίνη χρησιμοποιείται εδώ και χρόνια στη βιομηχανία ως πηκτικός παράγοντας και κολλοειδής σταθεροποιητής. Ειδικότερα, η πηκτίνη πατάτας είναι σε μεγάλο βαθμό ακετυλιωμένη και παρουσιάζει χαμηλό βαθμό εστεροποίησης. Τα στοιχεία αυτά προάγουν τις πηκτικές τους ιδιότητες και τις καθιστούν καλύτερες υποψήφιες για διάφορες εφαρμογές σε σχέση με άλλες πηκτίνες.

Οι πολυσακχαρίτες που εξάγονται από τη φλούδα της πατάτας, όπως και άλλοι φυτικοί πολυσακχαρίτες, έχουν υψηλή αντιοξειδωτική δράση, καθώς δεσμεύουν τις ελεύθερες ρίζες στη διατροφή για την πρόληψη των οξειδωτικών βλαβών. Οι ενώσεις αυτές μπορούν επίσης να παρουσιάζουν βιολογικές δραστηριότητες, όπως αντικαρκινικές, αντιιικές, ανοσοδιεγερτικές, αντιφλεγμονώδεις και αντιπηκτικές. Σε αυτό το πλαίσιο, πρέπει να σημειωθεί ότι η καλή δράση απορρόφησης ριζών που παρουσιάζουν οι πολυσακχαρίτες φλούδας πατάτας μπορεί να οφείλεται σε ένα πιθανό κλάσμα των εστεροποιημένων φαινολικών ενώσεων που μπορεί να έχουν κατακρημνιστεί μαζί τους. Μεταξύ των διαφόρων πολυσακχαριτών, οι β-γλυκάνες της φλούδας της πατάτας ξεχωρίζουν, καθώς μπορούν να είναι αποτελεσματικές σε θεραπείες για τον καρκίνο και τις λοιμώξεις, επειδή αναγνωρίζονται ως μη αυτομόρια από το ανοσοποιητικό σύστημα. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να δράσουν κατά της λευχαιμίας, των μικροβιακών λοιμώξεων, της υπερχοληστερολαιμίας ή του διαβήτη. Μια πρόσφατη μελέτη ανέφερε βελτιωμένα τεχνολογικά και διατροφικά χαρακτηριστικά για τους ολιγοσακχαρίτες. Παρουσιάζουν ισχυρές βιολογικές δραστηριότητες που δρουν ως αντικαρκινικά φάρμακα και για τους λόγους αυτούς οι τομείς της θεραπείας και των τροφίμων τους δίνουν μεγάλη σημασία ως υποκατάστατα των πολυσακχαριτών [37].

Πέρα από την φαρμακευτική δράση, ένα σημαντικό μέρος των πολυσακχαριτών αξιοποιείται από τις βιομηχανίες τροφίμων και καλλυντικών εδώ και πολύ καιρό για την ενίσχυση της υφής, τη συγκράτηση του νερού και τη σταθεροποίηση των γαλακτωμάτων, ενώ ενσωματώνονται όλο και συχνότερα σε υγιεινά τρόφιμα λόγω των πρεβιοτικών τους επιδράσεων και της παρουσίας διαιτητικών ινών και μιμητικών λιπών [48]. Τα φυσικά αυτά βιοπολυμερή μπορούν να αξιοποιηθούν μαζί με άλλα πρόσθετα τροφίμων ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βρώσιμων επικαλύψεων σε τρόφιμα, συσκευασίες κλπ.[44]

Υπό το πρίσμα της αυξανόμενης παγκόσμιας ενεργειακής απαίτησης σε συνδυασμό με την ευαισθητοποίηση για την περιβαλλοντική βιωσιμότητα. οι πολυσακαχρίτες που εξάγονται από τη φλούδα θα μπορούσαν να αποτελέσουν μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση για την παραγωγή βιοκαυσίμων και χημικών ουσιών μέσω της βιοχημικής μετατροπής του σακχάρου [48]. Συγκεκριμένα, μέσω αντιδράσεων ζύμωσης μπορούν να παραχθούν διάφορα σημαντικά προϊόντα όπως ένζυμα διάσπασης αμύλου (θερμοσταθερή α-αμυλάση), αιθανόλη και γαλακτικό οξύ [44].

Τα ελεύθερα αμινοξέα που προέρχονται από τη φλούδα της πατάτας παίζουν διπλό ρόλο στην ανθρώπινη διατροφή. Οι ενώσεις αυτές μπορούν να αντιδράσουν με τα ελεύθερα σάκχαρα, παράγοντας προϊόντα μαυρίσματος, όπως το ακρυλαμίδιο, γνωστό ως επιβλαβές συστατικό για τα κύτταρα, τα ζώα και πιθανώς και τον άνθρωπο. Ωστόσο, συμβάλλουν σημαντικά στη διατροφική και πρωτεϊνική τους αξία, καθώς και στη συσχέτισή τους με την καρδιακή λειτουργία. Από την άλλη πλευρά, τα μη πρωτεϊνικά αμινοξέα και οι μεταβολίτες αμινοξέων που υπάρχουν στη φλούδα της πατάτας είναι πολύ ευεργετικά λόγω των βιοενεργειών τους. Για παράδειγμα, η β-αλανίνη βελτιώνει την απόδοση κατά την άσκηση και την κόπωση στον άνθρωπο- το α-αμινοαδιπικό οξύ είναι δείκτης κινδύνου διαβήτη και πιθανός ρυθμιστής της ομοιόστασης της γλυκόζης στον άνθρωπο- το 4-αμινοβουτυρικό οξύ μειώνει το ψυχικό άγχος- το β-αμινοζοβουτυρικό οξύ προλαμβάνει την παχυσαρκία και προστατεύει από μεταβολικές ασθένειες και καρδιομεταβολικούς παράγοντες κινδύνου- η L- καρνιτίνη προλαμβάνει τις δυσμενείς επιπτώσεις στην καρδιά- η υδροξυλυσίνη ενισχύει τις μηχανικές ιδιότητες των ιστών κολλαγόνου ζώων και ανθρώπων και των τεχνητά δημιουργημένων νεοϊνών- η L-ορνιθίνη ανακουφίζει από το στρες και βελτιώνει την ποιότητα του ύπνου- και η φωσφοσερίνη έχει τη δυνατότητα να μειώσει τη νόσο Αλτσχάιμερ και να ενισχύσει την κυτταρική κατασκευή στη μηχανική των οστικών ιστών [37].

4 Ανάκτηση ωφέλιμων συστατικών από παραπροϊόντα μεταποιημένης πατάτας

Προκειμένου να μελετηθούν αλλά και να αξιοποιηθούν περαιτέρω με τα βέλτιστο δυνατό τρόπο, οι ευεργετικές ιδιότητες των συστατικών των φλουδών που αναφέρθηκαν, είναι απαραίτητο το στάδιο απομόνωσης τους από το παραπροϊόν μέσω διαδικασιών εκχύλισης. Η εκχύλιση των βιοδραστικών μορίων των φυτών αποτελεί τη σημαντικότερη οδό ανάπτυξης των γεωργικών αποβλήτων, χάρη στις τεχνολογικές εξελίξεις στους μοριακούς διαχωρισμούς και τις ταυτοποιήσεις [41].

Σημαντικό βήμα για μια πιο αποτελεσματική εκχύλιση αποτελεί η κατάλληλη προετοιμασία του δείγματος προς εκχύλιση. Όσον αφορά τις φλούδες πατάτας, η ξήρανση τους είναι απαραίτητη, πριν την οποιαδήποτε επεξεργασία, καθώς περιέχουν ένα μεγάλο ποσοστό υγρασίας, γεγονός που δυσχεραίνει την αποθήκευση, τη μεταφορά και τη διαχείριση τους [48]. Συνήθως, ακολουθεί άλεση του ξηρού προϊόντος και κοσκίνισμα προκειμένου να δημιουργηθεί μια σκόνη με ομοιόμορφη κοκκομετρία [49]. Επιπλέον, σε γενικές γραμμές η άλεση του στερεού σε μικρότερα σωματίδια πριν την εκχύλιση, αυξάνει το ρυθμό εκχύλισης [50].

Οι μέθοδοι εκχύλισης των φυτικών πολυσακχαριτών περιλαμβάνουν κυρίως την εκχύλιση με νερό, την καταβύθιση αλκοόλης, τη βοήθεια οξέος-βάσης, την ενζυμική υδρόλυση, την εκχύλιση με υπερήχους και μικροκύματα, την ενζυμική εκχύλιση και τη στήλη πηκτής χρωματογραφίας [51]. Η τεχνική που θα επιλεχθεί, οι συνθήκες αλλά και ο διαλύτης, εξαρτώνται από το επιθυμητό τελικό προϊόν.

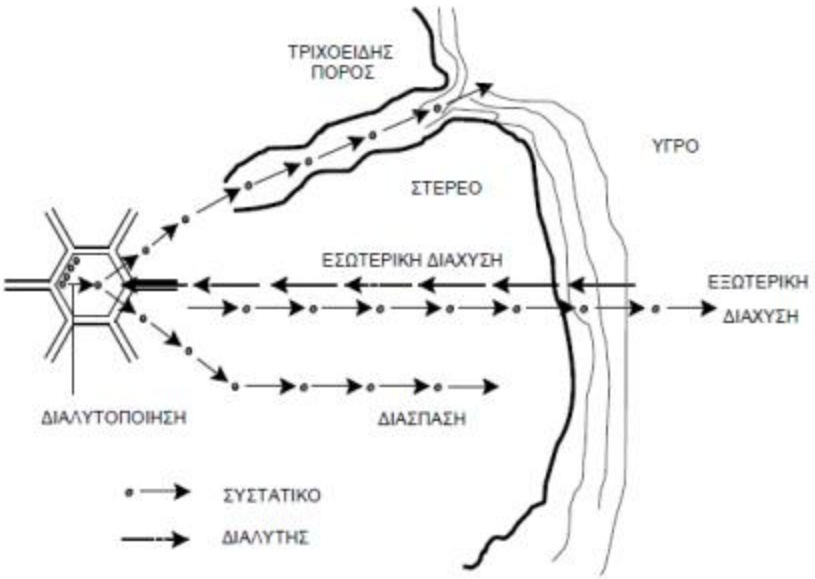
4.1 Εκχύλιση-Γενικές αρχές

Η εκχύλιση αποτελεί την πλέον διαδεδομένη μέθοδο παραλαβής βιοδραστικών ενώσεων από μια στερεή ή υγρή πρώτη ύλη. Βασίζεται στις διαφορετικές φυσικές ή χημικές ιδιότητες μεταξύ του προς προσδιορισμό συστατικού και των υπόλοιπων συνυπαρχόντων συστατικών στο δείγμα, ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμός τους. Σκοπός είναι να μην παρατηρείται ταυτόχρονα ούτε απώλεια του προσδιοριζόμενου συστατικού ούτε ατελής απομάκρυνση των υπόλοιπων μη επιθυμητών ουσιών.

Οι διεργασίες εκχύλισης διακρίνονται σε εκχύλιση υγρού-υγρού και στερεού-υγρού. Στην εκχύλιση υγρού-υγρού, ένα ή περισσότερα συστατικά απομακρύνονται από μια υγρή φάση σε μια άλλη, στην οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα. Οι δύο φάσεις είναι μερικώς αναμίξιμες και η καλή επαφή αυτών παίζει σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα της διεργασίας. Η εκχύλιση στερεού-υγρού βασίζεται στην απομάκρυνση ενός ή περισσότερων συστατικών από το στερεό υλικό με τη χρήση κατάλληλου διαλύτη. Χρησιμοποιείται σε μεγαλύτερο βαθμό στη βιομηχανία από την εκχύλιση υγρού-υγρού, αλλά και στην καθημερινότητα του ανθρώπου με χαρακτηριστικό παράδειγμα την παρασκευή καφέ ή τσάι.

Κατά την εκχύλιση ενός επιθυμητού συστατικού από στερεά σωματίδια με χρήση κατάλληλου διαλύτη, λαμβάνουν χώρα τα παρακάτω φαινόμενα μεταφοράς μάζας:

1. Είσοδος του διαλύτη στη μήτρα του στερεού
2. Διαλυτοποίηση του συστατικού
3. Μεταφορά του συστατικού προς το εξωτερικό της μήτρας του στερεού
4. Μεταφορά του συστατικού από την εξωτερική επιφάνεια του στερεού, μέσω του στατικού υμένα που περιβάλλει το στερεό, προς τον κύριο όγκο του διαλύτη
5. Μετακίνηση του συστατικού με τον κύριο όγκο του διαλύτη
6. Διαχωρισμό του εκχυλίσματος (διαλύτης και διαλυμένο συστατικό) από το στερεό



Εικόνα 2.1.5-1 Σχηματική απεικόνιση των φαινομένων μεταφοράς μάζας κατά την εκχύλιση στερεού-υγρού [50]

4.2 Μέθοδοι Εκχύλισης

Τα κριτήρια επιλογής της μεθόδου εκχύλισης για να ανακτηθούν τα επιθυμητά συστατικά με μέγιστη απόδοση και υψηλότερη καθαρότητα, καθορίζονται κυρίως από τη φύση των ενώσεων και τη θερμική σταθερότητα καθώς και τη φύση της πρώτης ύλης.

Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι μέθοδοι εκχύλισης παρατίθενται ονομαστικά παρακάτω:

I. Απλή συμβατική μέθοδος (Conventional Extraction, CE)
II. Υποβοηθούμενη με μικροκύματα μέθοδος εκχύλιση (Microwave Assisted Extraction, MAE)
III. Υποβοηθούμενη με υπερήχους μέθοδος εκχύλιση (Ultrasound Assisted Extraction,UAE)
IV. Συνδυασμός των δύο τελευταίων (Ultrasound Microwave Assisted Extraction, UMAE) [50]

4.2.1 Απλή συμβατική μέθοδος (Conventional Extraction, CE)

Η πιο απλή, συμβατική μέθοδος εκχύλισης στερεού-υγρού περιλαμβάνει την επαφή και την ανάδευση της στερεάς ουσίας και του επιλεγμένου διαλύτη. Η ανάδευση του μίγματος συνεισφέρει στην καλύτερη διασπορά του υλικού στο διαλύτη, ευνοώντας τα φαινόμενα διάχυση των εκχυλισμένων συστατικών και επιταχύνοντας έτσι την όλη διαδικασία. Εναλλακτικά, αν η ανάδευση δεν είναι επιθυμητή, η στερεά ουσία μπορεί να αφεθεί για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα σε επαφή με το διαλύτη σε μια πωματισμένη φιάλη. Για την παραλαβή του επιθυμητού συστατικού, συνήθως το μίγμα φυγοκεντρείται και αποχύνεται ή διηθείται. Συχνά, είναι απαραίτητο και το στάδιο της απομάκρυνσης του διαλύτη μέσω εξάτμισης.

Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του κάθε εξεταζόμενου συστήματος, οι χρόνοι εκχύλισης ποικίλλουν από μερικά λεπτά μέχρι και πολλές ώρες. Πολλές φορές, η διαδικασία υποβοηθάται από ταυτόχρονη θέρμανση του μίγματος, εφόσον οι ενώσεις που επιθυμείται να ανακτηθούν είναι σταθερές σε υψηλότερες θερμοκρασίες [50].

Σημαντικότερος ωστόσο παράγοντας για την βέλτιστη απόδοση της μεθόδου, είναι η εκλεκτικότητα του ανακτώμενου συστατικού στο διαλύτη που επιλέγεται σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά του στερεού. Συνήθως χρησιμοποιούνται οργανικοί διαλύτες (αιθανόλη, εξάνιο), ανόργανοι (νερό, διοξείδιο του άνθρακα) ή μίγματα αυτών σε διάφορες αναλογίες (νερό-αιθανόλη) [52].

Η μέθοδος αυτή παρά το γεγονός ότι αποτελεί μια απλή και γρήγορη μέθοδο, ευέλικτη ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα εμφανίζει κάποια σημαντικά μειονεκτήματα όπως:

a) Η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών διαλυτών μη φιλικών ως προς το περιβάλλον, με το επακόλουθο κόστος καθαρισμού και συμπύκνωσης
b) Η υψηλή ενέργεια που απαιτείται για το διαχωρισμό του μίγματος διαλύτη-στερεού
c) Η σταδιακή μείωση του ρυθμού μεταφοράς μάζας, εφόσον ο διαλύτης εμπλουτίζεται συνεχώς με διαλυμένες ουσίες
d) Η παράλληλη εκχύλιση ανεπιθύμητων συστατικών
e) Η πιθανή αποικοδόμηση θερμοευαίσθητων συστατικών
[53]

4.2.2 Υποβοηθούμενη με μικροκύματα μέθοδος εκχύλιση (Microwave Assisted Extraction, MAE)

Η εκχύλιση με τη βοήθεια μικροκυμάτων θεωρείται μια νέα μέθοδος για την εκχύλιση διαλυτών προϊόντων σε ένα ρευστό από ένα ευρύ φάσμα υλικών με τη χρήση ενέργειας μικροκυμάτων [54]. Τα μικροκύματα είναι μη ιονίζουσα ηλεκτρομαγνητική ενέργεια που μεταδίδεται ως κύματα με εύρος συχνοτήτων από 0.3 έως 300 GHz. Μπορεί να διεισδύσει σε ορισμένα υλικά και να αλληλεπιδράσει με πολικά συστατικά μέσα στα υλικά, όπως το νερό, για να παράγει θερμότητα. Η MAE είναι μια διαδικασία που χρησιμοποιεί την επίδραση των μικροκυμάτων για την εξαγωγή βιολογικών υλικών- ως εκ τούτου, έχει προσελκύσει σημαντική ερευνητική προσοχή σε διάφορους τομείς, ιδίως στην έρευνα των φαρμακευτικών φυτών [55].

4.2.2.1 Μηχανισμός διεργασίας εκχύλισης υποβοηθούμενη με μικροκύματα

Η φυσική αρχή της MAE βασίζεται στις άμεσες επιδράσεις της ενέργειας μικροκυμάτων στα μόρια των υλικών. Μια βασική αρχή στην οποία στηρίζεται η εκχύλιση με μικροκύματα είναι η μετατροπή της ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας που μεταφέρουν τα κύματα καθώς διέρχονται από ένα υλικό, σε θερμότητα, ακολουθώντας μηχανισμούς ιοντικής αγωγιμότητας και διπολικής περιστροφής των μορίων του διαλύματος. Κατά τη διάρκεια του μηχανισμού ιοντικής αγωγής παράγεται θερμότητα λόγω της αντίστασης του μέσου στη ροή ιόντων [54]. Η διπολική περιστροφή σχετίζεται με τις κινήσεις των δίπολων μορίων του διαλύματος λόγω της προσπάθειάς τους να ευθυγραμμιστούν με τη φορά του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου, που έχει ως

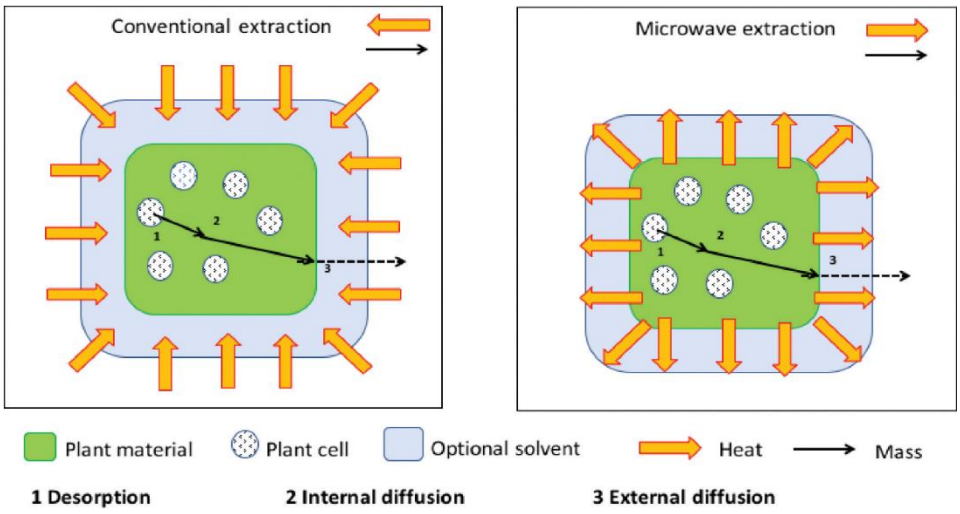
αποτέλεσμα την ταχύτατη αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος λόγω των περιστροφών και των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων που λαμβάνουν χώρα. Έτσι κατά τη χρήση αυτής της μεθόδου στην εκχύλιση, η ενέργεια που μεταφέρουν τα μικροκύματα μετατρέπεται σε επιλεκτική θέρμανση στα πιο απορροφητικά τμήματα του υλικού, με αποτέλεσμα ο όγκος των κυττάρων και ο ρυθμός διάχυσης να αυξάνονται [56].

Η θερμότητα που αναπτύσσεται έχει ως αποτέλεσμα την εξάτμιση της εσωτερικής υγρασίας των κυττάρων, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη υψηλής πίεσης στο κυτταρικό τοίχωμα. Έτσι, μεταβάλλονται οι φυσικές ιδιότητες των βιολογικών ιστών (κυτταρικό τοίχωμα και οργανίδια) ενώ παράλληλα, το πορώδες του βιολογικού υλικού βελτιώνεται, επιτρέποντας την ευκολότερη διείσδυση του διαλύτη στο υλικό και επιταχύνοντας με αυτόν τρόπο την ανάκτηση των επιθυμητών συστατικών από το δείγμα [53].

Το κύριο χαρακτηριστικό της θέρμανσης με μικροκύματα είναι η μεταφορά ενέργειας. Παραδοσιακά, στη συμβατική διαδικασία, η ενέργεια μεταφέρεται στο υλικό με φαινόμενα συναγωγής, αγωγής και ακτινοβολίας μέσω του μέσου θέρμανσης στο εσωτερικό του δείγματος, παρουσία θερμικών βαθμίδων. Αντίθετα, στη ΜΑΕ, η θερμότητα από τη μικροκυματική ενέργεια διαχέεται απευθείας, με εκλεκτικό τρόπο στο εσωτερικό του ακτινοβολούμενου μέσου, συνιστώντας έτσι ένα κλειστό σύστημα και εξαλείφοντας τις απώλειες θερμότητας στο περιβάλλον.

Η αποδοτικότητα της μικροκυματικής επίδρασης βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στη διηλεκτρική σταθερά τόσο του διαλύτη όσο και της στερεάς μήτρας. Όσο μεγαλύτερη είναι η διηλεκτρική σταθερά ενός υλικού, τόσο μεγαλύτερο ποσό ενέργειας θα απορροφήσει. Οι πολικές χημικές ενώσεις απορροφούν καλά την ενέργεια μικροκυμάτων.

Επομένως, στην ΜΑΕ, η επιτάχυνση της διεργασίας και η υψηλή απόδοση της εκχύλισης μπορεί να είναι το αποτέλεσμα ενός συνεργιστικού συνδυασμού δύο φαινομένων μεταφοράς: της βαθμίδας θερμότητας και της βαθμίδας μάζας που λειτουργούν προς την ίδια κατεύθυνση. Από την άλλη πλευρά, στις συμβατικές εκχυλίσεις, αν και η μεταφορά μάζας γίνεται από το εσωτερικό στο εξωτερικό, η μεταφορά θερμότητας γίνεται από το εξωτερικό στο εσωτερικό του υποστρώματος, [55, 56].



Εικόνα 4.2.2-1 Φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας και μάζας κατά την εκχύλιση υποβοηθούμενη από μικροκύματα [57]

Η MAE έχει θεωρηθεί σημαντική εναλλακτική λύση για την εκχύλιση στερεών-υγρών λόγω των πολλαπλών πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει. Συνοπτικά:

- ✓ μικρότερος χρόνος εκχύλισης (πλήρης εκχύλιση έως και σε μερικά λεπτά)
- ✓ χαμηλότερη χρήση διαλύτη,
- ✓ εκλεκτικότητα
- ✓ ογκομετρική θέρμανση
- ✓ ελεγχόμενη διαδικασία θέρμανσης
- ✓ ταχύτερη θέρμανση
- ✓ μειωμένες θερμικές κλίσεις
- ✓ μειωμένο μέγεθος εξοπλισμού
- ✓ επιλεκτική τεχνική για εξαγωγή οργανικών και οργανομεταλλικών ενώσεων που είναι πιο άθικτες
- ✓ πράσινη τεχνολογία (μείωση χρήσης οργανικών διαλυτών)
- ✓ σημαντική μείωση όγκου δείγματος
- ✓ ομοιόμορφη εσωτερική και εξωτερική θέρμανση του υλικού
- ✓ ποιοτικά καλύτερα εκχυλίσματα με υψηλή καθαρότητα και άρα υψηλή απόδοση απομονωμένων ενώσεων
- ✓ μικρότερη απαίτηση ενέργειας
- ✓ μειωμένο κόστος διεργασίας (αν διατίθεται η συσκευή)
- ✓ αύξηση της περιβαλλοντικής βιωσιμότητας [50, 54-56]

Ωστόσο, πέρα από τα πολλά πλεονεκτήματα που προσφέρει έναντι της συμβατικής εκχύλισης, αποτελεί μια μέθοδο με περιορισμένα πεδία εφαρμογής. Συγκεκριμένα, σε περίπτωση πτητικών ή μη πολικών ενώσεων, η διαδικασία παρουσιάζει μειωμένη αποτελεσματικότητα και απόδοση διεργασίας. Επίσης, λόγω ανάπτυξης αυξημένης θερμοκρασίας η διεργασία είναι εξίσου ακατάλληλη για θερμοευαίσθητα συστατικά, τα οποία είναι πιθανό να βιοαποικοδομηθούν [56]

ενώ ακόμη και ο επίλεκτος διαλύτης πρέπει να είναι ικανός να απορροφήσει τα μικροκύματα [55]. Τέλος, και με αυτή τη μέθοδο, δεν αποφεύγονται τα παραδοσιακά βήματα της διήθησης ή φυγοκέντρησης και της εξάτμισης του διαλύτη [56].

4.2.3 Υποβοηθούμενη με υπερήχους μέθοδος εκχύλιση (Ultrasound Assisted Extraction,UAE)

Στη βιομηχανία τροφίμων, η εκχύλιση με τη βοήθεια της τεχνολογίας των υπερήχων (UAE) έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας και ανάπτυξης και έχει χαρακτηριστεί ως πράσινη νέα τεχνολογία. Οι υπέρηχοι είναι μια μορφή ενέργειας που μεταδίδεται ως μηχανικά κύματα που χρειάζονται την παρουσία υλικού για να εξαπλωθούν. Η διαφορά μεταξύ ήχου και υπερήχων είναι η συχνότητα του κύματος: τα ηχητικά κύματα βρίσκονται σε συχνότητες ανθρώπινης ακοής (16 Hz έως 16-20 kHz), ενώ οι υπέρηχοι έχουν συχνότητες που υπερβαίνουν αυτές της ανθρώπινης ακοής αλλά κυμαίνονται κάτω από τις συχνότητες μικροκυμάτων (από 20 kHz έως 10 MHz) [55].

4.2.3.1 Μηχανισμός διεργασίας εκχύλισης υποβοηθούμενη με υπερήχους

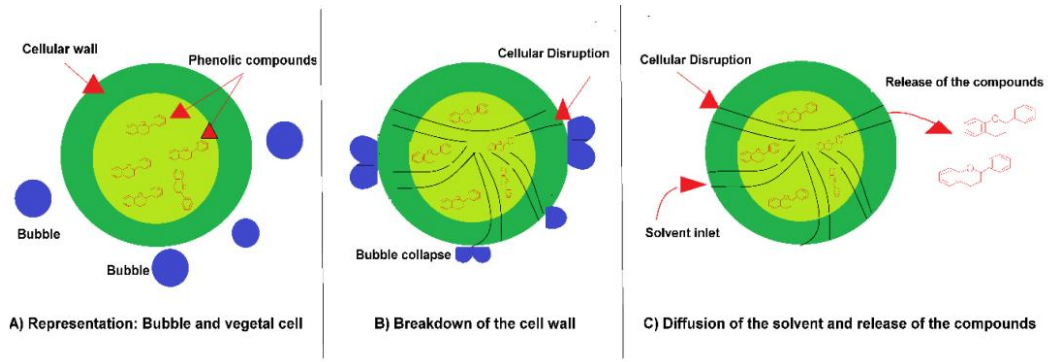
Ο μηχανισμός που ελέγχει την εκχύλιση με χρήση υπερήχων γενικά αποδίδεται σε μηχανικές και θερμικές επιδράσεις που καταλήγουν στη διάρρηξη των κυτταρικών τοιχωμάτων, στη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων και στην ενισχυμένη μεταφορά μάζας μέσω των κυτταρικών μεμβρανών [53]. Περιλαμβάνει δύο κύριους τύπους φυσικών φαινομένων, α) τη διάχυση διαμέσου του κυτταρικού τοιχώματος και β) την έκπλυση του περιεχομένου του κυττάρου μετά τη διάσπαση των τοιχωμάτων.

Όπως και άλλα κύματα, οι υπέρηχοι διαπερνούν ένα μέσο δημιουργώντας συμπίεση και επέκταση. Η διαδικασία αυτή προκαλεί ένα φαινόμενο που ονομάζεται ακουστική σπηλαίωση, στο οποίο βασίζεται και η αρχή της UAE [54]. Ειδικότερα, κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ηχητικής επεξεργασίας, όταν ένα ηχητικό κύμα συναντά ένα υγρό μέσο, δημιουργούνται διαμήκη κύματα, σχηματίζοντας έτσι περιοχές χαμηλής και υψηλής πίεσης. Η διακύμανση αυτής της πίεσης δημιουργεί κύκλους διαστολής και συμπίεσης και είναι ανάλογη της της ποσότητας ενέργειας που εφαρμόζεται στο σύστημα [56]. Η εξάπλωση των υπερήχων δημιουργεί κοιλότητες ή μικροφυσαλίδες στο υγρό, οι οποίες απορροφούν ενέργεια από τα ηχητικά κύματα. Κατά τη διάρκεια των κύκλων διαστολής οι φυσαλίδες αναπτύσσονται ενώ κατά τη διάρκεια των κύκλων συμπίεσης επανασυμπιέζονται [53]. Η συνεχής επανάληψη αυτών των κύκλων επιφέρει αλλαγές στη δομή του μέσου που υφίσταται την επίδραση των υπερηχητικών κυμάτων [56]. Σε σταθερή ένταση υπερήχων, εγκαθίσταται δυναμική ισορροπία μεταξύ των φυσαλίδων που σχηματίζονται και των φυσαλίδων που καταρρέουν.

Η διαδικασία διαστολής δημιουργεί φυσαλίδες σε ένα υγρό και παράγει αρνητική πίεση που μπορεί να φτάσει σε υψηλή τοπική πίεση έως και 50 MPa, έντονη θέρμανση με θερμά σημεία γύρω στους 5000 K και διάρκεια ζωής μερικά μικροδευτερόλεπτα. Η έκταση της αρνητικής πίεσης εξαρτάται από τη φύση και την καθαρότητα του υγρού [55]. Όταν το μέγεθος αυτών των φυσαλίδων φτάσει σε μια κρίσιμη τιμή, αυτές καταρρέουν κατά τη διάρκεια ενός κύκλου

συμπίεσης εξαιτίας της επαναλαμβανόμενης σπηλαίωσης [56]. Όταν οι φυσαλίδες σπηλαίωσης καταρρέουν κοντά στα κυτταρικά τοιχώματα, η υψηλή πίεση και θερμοκρασία δημιουργούν μικροπίδακες και κρουστικά κύματα που κατευθύνονται προς τη στερεά επιφάνεια [55]. Πιο συγκεκριμένα, η ενδόρρηξη των φυσαλίδων σπηλαίωσης προκαλεί μακρο-στροβιλισμό, συγκρούσεις υψηλής ταχύτητας μεταξύ των σωματιδίων και διαταραχή σε μικροπορώδη σωματίδια της βιομάζας, φαινόμενα που επιταχύνουν τη στροβιλώδη και την εσωτερική διάχυση. Λόγω του περιορισμένου χώρου που διαθέτουν οι φυσαλίδες για να διασταλούν, οι περισσότερες διασπώνται ασύμμετρα στα δοχεία, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ρευμάτων ροής του διαλύτη («μικρο-ροών») που συνοδεύονται από έντονο στροβιλισμό. Οι κοιλότητες στην επιφάνεια του προϊόντος «δέχονται την επίθεση» των μικρο-ροών με αποτέλεσμα την αποφλοίωση της επιφάνειας, τη διάβρωση και τη διάσπαση των σωματιδίων. Η εκχύλιση με χρήση υπερήχων επιτυγχάνει τη διάρρηξη του κυτταρικού τοιχώματος και τη διαλυτοποίηση των ανακτώμενων συστατικών στο διαλύτη αποτελεσματικά και σε σύντομο χρόνο. Λόγω της δημιουργίας κοιλοτήτων, οι ρωγμές που δημιουργούνται στο κυτταρικό τοίχωμα αυξάνουν τη διαπερατότητα των φυτικών ιστών και διευκολύνουν την είσοδο του διαλύτη στο εσωτερικό του υλικού καθώς και την έκπλυση των εκχυλιζόμενων συστατικών. Πέραν, όμως, ενός ορίου, παρατηρείται απώλεια της ενέργειας των υπερήχων γιατί δεν σημειώνεται περαιτέρω αύξηση της απόδοσης, λόγω αποκατάστασης ισορροπίας στην εκχύλιση [53].

Μόνο τα υγρά και τα υγρά που περιέχουν στερεά υλικά έχουν αποτέλεσμα σπηλαίωσης. Το κύριο όφελος των UAE μπορεί να παρατηρηθεί σε στερεά φυτικά δείγματα, επειδή η ενέργεια των υπερήχων διευκολύνει την έκπλυση οργανικών και ανόργανων ενώσεων από τη φυτική μήτρα [54].



Εικόνα 4.2.3-1 Μηχανισμός εκχύλισης υποβοηθούμενης από υπερήχους σε φυτικό κύτταρο[58]

Τα οφέλη της χρήσης της τεχνολογίας των υπερήχων στην εκχύλιση στερεού-υγρού παρατίθενται παρακάτω:

- ✓ Συνολική βελτίωση του ρυθμού εκχύλισης θερμοευαίθητων συστατικών, παρέχοντας τη δυνατότητα χρήσης χαμηλότερων θερμοκρασιών επεξεργασίας
- ✓ Δυνατότητα χρήσης εναλλακτικών (GRAS) διαλυτών εκχύλισης, βελτιώνοντας τις επιδόσεις τους
- ✓ Ελάττωση χρόνου εκχύλισης στα 10 min για την πλειονότητα των πρώτων υλών

- ✓ Προοπτική εφαρμογής της UAE για αύξηση αποδοτικότητας υδατικής εκχύλισης με ταυτόχρονη επίτευξη εκχύλισης και ενθυλάκωσης ευπαθών συστατικών
- ✓ Καλύτερη ανάκτηση, υψηλότερες αποδόσεις, καθαρότητα και βελτιωμένη ποιότητα του τελικού προιόντος
- ✓ Κατανάλωση μικρότεων όγκων διαλυτών
- ✓ Μείωση απαιτούμενης ενέργειας
- ✓ Πιο αποδοτική ανάδευση
- ✓ Γρηγορότερη μεταφορά ενέργειας
- ✓ Εκλεκτική εκχύλιση
- ✓ Μείωση μεγέθους εξοπλισμού
- ✓ Ταχύτερη απόκριση στον έλεγχο της διαδικασίας
- ✓ Λιγότερα στάδια
- ✓ Μειωμένες θερμικές κλίσεις
- ✓ Φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία
- ✓ Μείωση πιθανότητας φυσικών και χημικών κινδύνων [53, 54, 56]

4.2.4 Συνδυαστική εκχύλιση με μικροκύματα και υπερήχους (UMAE)

Η σύζευξη των δύο προαναφερθέντων τεχνικών εκχύλισης αποτελεί μια νέα, πολλά υποσχόμενη υβριδική τεχνική για την γρήγορη και αποτελεσματική ανάκτηση διαφόρων συστατικών. Η ταυτόχρονη χρήση των μικροκυμάτων και των υπερήχων σ' ένα μόνο αντιδραστήρα έχει εφαρμοστεί προκειμένου να συνδυαστούν τα αποτελέσματα της ενισχυμένης ενέργειας με τη βελτιωμένη μεταφορά ύλης [59].

Κατά την εφαρμογή της, ισχύουν οι βασικές αρχές μηχανισμού της κάθε μεθόδου ξεχωριστά. Η εκχύλιση με τη βοήθεια μικροκυμάτων χρησιμοποιεί ηλεκτρομαγνητική ενέργεια και άμεση θέρμανση για την εξάτμιση των πτητικών ενώσεων στο φυτικό δείγμα, προκαλώντας παραμόρφωση των κυττάρων και επιτρέποντας τη διείσδυση του διαλύτη στο κυτταρικό τοίχωμα, προετοιμάζοντας έτσι το κύτταρο για την επερχόμενη διαδικασία εκχύλισης. Η έκθεση των ήδη ευαίσθητων κυττάρων αμέσως μετά τη MAE, σε υπερήχους μπορεί να καταστρέψει πλήρως το κυτταρικό τοίχωμα και έτσι να εκχυλίσει τις επιθυμητές ενώσεις πιο γρήγορα και αποδοτικά [60].

Έχουν πραγματοποιηθεί επιτυχείς προσπάθειες ανάκτησης πολυσακχαριτών από φυτικές πρώτες ύλες. Ένα παράδειγμα αποτελεί η ανάκτηση κλάσματος 3,25% πολυσακχαριτών με 73,16% καθαρότητα από τον μύκητα Inonotus obliquus, με διαλύτη το νερό και χρήση της τεχνικής των UMAE, τιμές αυξημένες σε σχέση με την παραδοσιακή μέθοδο εκχύλισης με ζεστό νερό [61]. Άλλες εφαρμογές αποτελούν, η εκχύλιση του πολυσακχαρίτη πηκτίνη από γκρειπφρούτ και από φλούδες κίτρου με 38% απόδοση [62].

4.3 Παράμετροι εκχύλισης

Η αποδοτικότητα μιας εκχύλισης είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων και σχετίζεται άμεσα από τις λειτουργικές συνθήκες που επιλέγονται στην εκάστοτε διαδικασία. Στόχος είναι η αριστοποίηση της διεργασίας ως προς κάποιες επιλεγμένες παραμέτρους, με κριτήριο συνήθως

την υψηλότερη ανάκτηση αλλά και σταθερότητα των εκχυλισμάτων. Άλλα κριτήρια τα οποία λαμβάνονται υπόψη συχνά είναι η απλότητα της μεθόδου, το ενεργειακό κόστος αλλά και το οικονομικό κόστος.

Κάποιες παράμετροι είναι κοινοί για όλα τα συστήματα και τις μεθόδους που επιλέγονται, έχοντας θετικό ή αρνητικό αντίκτυπο στην απόδοση. Άλλες είναι πιο ειδικές όπως στην περίπτωση της χρήσης μικροκυμάτων ή υπερήχων, ενώ πολλές φορές σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης [56], π.χ. σε φλούδες πατάτας σημαντικό ρόλο παίζει η ποικιλία της πατάτας αλλά και η τεχνική αποφλοίωσης για την απομόνωση πολυσακχαριτών. Μερικές από τις πιο συνήθεις και μελετημένες παραμέτρους αριστοποίησης για τις μεθόδους εκχύλισης που αναφέρθηκαν παραπάνω, αναλύονται παρακάτω.

4.3.1 Μέγεθος των στερεών σωματιδίων-Κοκκομετρία

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η άλεση του στερεού πριν την επαφή του με τον υγρό διαλύτη, τείνει να αυξάνει το ρυθμό της εκχύλισης. Γενικότερα, στα υλικά τροφίμων, η δομή των κυττάρων είναι ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την εκχύλιση. Αν και η διαλυμένη ουσία μπορεί να βρίσκεται στην επιφάνεια του κυττάρου, στις περισσότερες περιπτώσεις αποθηκεύεται σε ενδοκυτταρικούς χώρους, τριχοειδή αγγεία ή κυτταρικές δομές. Συνεπώς, η επιτυχία της εκχύλισης στερεού με υγρό διαλύτη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την κατάσταση του στερεού. Ένα από τα στάδια προεπεξεργασίας που πρέπει να ληφθούν υπόψη είναι η κοκκοποίηση ή η άλεση της πρώτης ύλης. Η άλεση πριν από την εκχύλιση με διαλύτη προάγει την αύξηση της επιφάνειας επαφής μεταξύ του διαλύτη και της στερεάς μήτρας. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων, τόσο υψηλότερος είναι ο ρυθμός μεταφοράς της διαλυμένης ουσίας. Η επιφάνεια διεπιφάνειας μεταξύ του στερεού και του υγρού είναι μεγαλύτερη και η αντίσταση διάχυσης εντός των σωματιδίων γίνεται μικρότερη λόγω των μικρότερων μηκών διαδρομής διάχυσης του διαλύτη μέσα στη στερεά μήτρα. Ως εκ τούτου, η αποτελεσματικότητα της εκχύλισης αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων [55]. Επίσης, όσο το μέγεθος των σωματιδίων ελαττώνεται, τα σπασμένα εξωτερικά κύτταρα αποτελούν μεγαλύτερο ποσοστό των συνολικών κυττάρων του σωματιδίου και ο ρυθμός εκχύλισης αυξάνει επί πλέον. Ωστόσο, η επιλογή μιας πολύ μικρής κοκκομετρίας για το στερεό, δυσχεραίνει την κίνηση του υγρού και απαιτεί μεγάλη διαφορά πίεσης στον εκχυλιστήρα, δημιουργώντας πρόσθετες τεχνικά προβλήματα. Το πολύ μικρό μέγεθος σωματιδίων, δυσκολεύει εξίσου και το στάδιο του διαχωρισμού του υγρού από τα σωματίδια, μετά την εκχύλιση [50].

4.3.2 Επιλογή του κατάλληλου διαλύτη

Πρωτεύοντα ρόλο στην αποδοτικότητα μιας εκχύλισης, έχει η χρήση του κατάλληλου για την κάθε περίπτωση διαλύτη. Ο διαλύτης πρέπει να παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα προς τις επιθυμητές ενώσεις προς απομόνωση, δηλαδή να εμφανίζουν μεγάλη διαλυτότητα σε αυτόν χωρίς όμως να αντιδρούν με αυτόν, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα συστατικά του δείγματος, τα οποία ιδανικά δε πρέπει να διαλύονται καθόλου κατά την όλη διαδικασία [50].

Στην περίπτωση εφαρμογής της μεθόδου των μικροκυμάτων, πολύ σημαντικό ρόλο παίζει, εκτός από τη διαλυτότητα, η διηλεκτρική σταθερά του διαλύτη και ο παράγοντας σκέδασης/ συντελεστής απωλειών που εμφανίζει [53]. Οι διαλύτες με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά και συγκεκριμένα πολικά μόρια ή ιοντικά διαλύματα όπως το νερό, απορροφούν έντονα την ενέργεια από τα μικροκύματα λόγω της μόνιμης διπολικής ροπής. Αντίθετα, μη πολικοί διαλύτες όπως το εξάνιο, όταν εκτίθενται σε μικροκύματα δεν θερμαίνονται [55]. Ο παράγων σκέδασης/συντελεστής απωλειών του διαλύτη, δηλαδή η αποτελεσματικότητα με την οποία οι διαφορετικοί διαλύτες θερμαίνονται κατά τη δράση των μικροκυμάτων, διαδραματίζει έναν εξίσου σημαντικό ρόλο. Προτιμάται η χρήση ενός διαλύτη με μεγάλη διηλεκτρική σταθερά όπως το νερό και μεγάλου παράγοντα σκέδασης όπως η αιθανόλη ή η μεθανόλη, και γι΄ αυτό το λόγο συχνά χρησιμοποιούνται μίγματα νερού και άλλων διαλυτών [53].

Άλλες επιθυμητές φυσικές ιδιότητες σε ένα διαλύτη είναι η χαμηλή διεπιφανειακή τάση και χαμηλό ιξώδες, καθώς ο διαλύτης θα πρέπει να είναι ικανός να διαβρέχει τα στερεά και να διεισδύει μέσα από τους πόρους και τα τριχοειδή αγγεία στη μήτρα. Είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται διαλύτες που είναι εύκολο να ανακτηθούν ώστε να επαναχρησιμοποιηθούν σε επόμενες εκχυλίσεις. Εάν χρησιμοποιείται απόσταξη ή εξάτμιση για την ανάκτηση, ο διαλύτης δε θα πρέπει να σχηματίζει αζεότροπα και η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης θα πρέπει να είναι μικρή [55]. Η απομόνωση της επιθυμητής ουσίας διευκολύνεται εξίσου, αν ο διαλύτης παρουσιάζει ένα χαμηλό σημείο ζέσεως [63].

Ένας ακόμη σοβαρός παράγοντας που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη είναι η ασφάλεια. Ιδανικά, προτιμώνται σταθεροί (χημικά και θερμικά), μη τοξικοί, μη επικίνδυνοι για το περιβάλλον, μη αντιδραστικοί , μη εύφλεκτοι και φθηνοί διαλύτες. Όσον αφορά τους νόμους για τους διαλύτες εκχύλισης που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα, αυτοί είναι κυρίως σύμφωνοι με τις απαιτήσεις για την ανθρώπινη υγεία. Όσον αφορά την ανθρώπινη κατανάλωση, η παρουσία ορισμένων διαλυτών όπως προπάνιο, βουτάνιο, οξικός προπυλεστέρας, οξικός αιθυλεστέρας, αιθανόλη, διοξείδιο του άνθρακα, ακετόνη και οξείδιο του αζώτου είναι αποδεκτή σε μικρά υπολειμματικά ποσοστά, σύμφωνα με τις ορθές πρακτικές παραγωγής (GMP). Επίσης, ουσίες όπως το εξάνιο, το οξικό μεθύλιο, η αιθυλομεθυλκετόνη και το διχλωρομεθάνιο έχουν κριθεί αποδεκτές από την Επιτροπή Ενζύμων (ΕΚ) όταν χρησιμοποιούνται υπό συγκεκριμένες συνθήκες και παρουσιάζουν περιορισμούς όσον αφορά τα φαρμακευτικά προϊόντα και τα τρόφιμα λόγω της εγγενούς τοξικότητάς τους. Τα PDE (επιτρεπόμενη ημερήσια έκθεση) αυτών των διαλυτών δίνονται με ακρίβεια 0,1 mg/d και τα όρια συγκέντρωσης κυμαίνονται από 50 έως 3.880 ppm, ανάλογα με τον χρησιμοποιούμενο οργανικό διαλύτη [55].

Η εύρεση ενός εκλεκτικού διαλύτη με όλες τις παραπάνω ιδιότητες είναι δύσκολη να επιτυγχάνεται πάντα και γι΄ αυτό η έρευνα εστιάζει στην αριστοποίηση της διεργασίας με τις υπόλοιπες λειτουργικές παραμέτρους της εκχύλισης (αναλογία στερεού-υγρού, διάρκεια εκχύλισης, ροή διαλύτη, θερμοκρασία, πίεση) [50].

4.3.3 Χρόνος Εκχύλισης

Ο χρόνος εκχύλισης αποτελεί ακόμα μια σημαντική παράμετρο της διεργασίας, καθώς μπορεί να επηρεάσει τόσο την απόδοση και ποιότητα του προϊόντος όσο και το συνολικό κόστος ενέργειας. Ιδιαίτερα, στην τεχνική των υπερήχων και των μικροκυμάτων, ο χρόνος έκθεσης του δείγματος υπό την μικροκυματική ενέργεια ή τους υπερήχους, μπορεί σε συνδυασμό με την ένταση τους να επηρεάσει την απόδοση σε σημαντικό βαθμό [56].

Ο υψηλότερος χρόνος εκχύλισης τείνει συνήθως να αυξάνει την απόδοση της εκχύλισης. Ωστόσο, η αύξηση αυτή διαπιστώθηκε ότι είναι πολύ μικρή με μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Περιστασιακά, όταν απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος εκχύλισης, τα δείγματα εκχυλίζονται σε πολλαπλά βήματα με τη χρήση διαδοχικών κύκλων εκχύλισης, οι οποίοι αποτελούν επίσης παράδειγμα χρήσης μεγαλύτερης ποσότητας διαλύτη και μεγαλύτερου χρόνου εφαρμογής μικροκυμάτων ή υπερήχων.

4.3.4 Αναλογία στερεού: διαλύτη

Ο λόγος διαλύτη προς στερεό (solid to liquid ratio, S/L) είναι μια σημαντική παράμετρος που πρέπει να βελτιστοποιηθεί. Ο όγκος του διαλύτη πρέπει να είναι επαρκής ώστε να εξασφαλίζεται η εμβάπτιση ολόκληρου του δείγματος στο διαλύτη καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας, ειδικά όταν χρησιμοποιείται μήτρα που θα διογκωθεί κατά τη διάρκεια της εκχύλισης. Στις συμβατικές εκχυλίσεις, η χρήση μεγάλων όγκων διαλύτη αυξάνει την ανάκτηση της εκχύλισης. Μελέτες ανέφεραν ότι το διάλυμα εκχύλισης δεν πρέπει να υπερβαίνει το 30-34% (w/v). Σε πολλές εφαρμογές βρέθηκε ότι η αναλογία στερεού προς υγρό 1:10 έως 1:20 είναι η βέλτιστη. Επιπλέον, ο όγκος του διαλύτη είναι ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη, διότι η υπερβολική ποσότητα του διαλύτη εκχύλισης σημαίνει ότι απαιτείται περισσότερη ενέργεια και χρόνος για τη συμπύκνωση του διαλύματος εκχύλισης στο επόμενο στάδιο και στη διαδικασία καθαρισμού. Σε ορισμένες ωστόσο, περιπτώσεις, μικρές ποσότητες διαλύτη αρκούν για την εκχύλιση των ενώσεων ενδιαφέροντος [64].

4.3.5 Θερμοκρασία

Η διαλυτότητα του υλικού που εξάγεται και η διαχυτικότητά του συνήθως αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας και έτσι βελτιώνεται ο ρυθμός της εκχύλισης [55]. Σε υψηλές θερμοκρασίες η ισχύς του διαλύτη αυξάνεται λόγω της πτώσης του ιξώδους και την επιφανειακή τάση, διευκολύνοντας τον διαλύτη να διαλύει τις διαλυμένες ουσίες και βελτιώνοντας τη διαβροχή και τη διείσδυση της μήτρας [64]. Ωστόσο, στη βιομηχανία τροφίμων, οι υψηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να προκαλέσουν ανεπιθύμητες αντιδράσεις, όπως η αποικοδόμηση θερμοδιαλυτών ενώσεων , όπως στην περίπτωση καφέ, τσάι και των ζαχαρότευτλων. Για παράδειγμα, στην επεξεργασία καφέ οι υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να προκαλέσουν υδρόλυση. Υπάρχει ένα ανώτερο όριο για τη θερμοκρασία και καθορίζεται από παράγοντες όπως η αποφυγή ανεπιθύμητων αντιδράσεων. Επιπλέον, ο διαλύτης πρέπει να παραμένει σε υγρή κατάσταση. Για παράδειγμα, καθώς το σημείο βρασμού του εξανίου είναι 64-69°C, η μέγιστη θερμοκρασία για την αποφυγή του βρασμού είναι 63°C [55]. Συμπερασματικά σε γενικές γραμμές, η αποδοτικότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας έως ότου επιτευχθεί μια

βέλτιστη θερμοκρασία και στη συνέχεια αρχίζει να μειώνεται με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό συμβαίνει επειδή η επιλογή της ιδανικής θερμοκρασίας εκχύλισης συνδέεται άμεσα με τη σταθερότητα και, επομένως, με την απόδοση της ένωσης-στόχου.

4.3.6 Ισχύς των μικροκυμάτων

Η παράμετρος αυτή αφορά την εκχύλιση με τη χρήση μικροκυμάτων (MAE) ή την συνδυασμένη μέθοδο εκχύλισης με υπερήχους και μικροκύματα (UMAE).

Η ισχύς μικροκυμάτων και η θερμοκρασία είναι αλληλένδετες, διότι η υψηλή ισχύς μικροκυμάτων μπορεί να ανεβάσει τη θερμοκρασία του συστήματος και να οδηγήσει σε αύξηση της απόδοσης της εκχύλισης έως ότου γίνει ασήμαντη ή μειωθεί. Είναι γνωστό ότι η θερμοκρασία ελέγχεται από την προσπίπτουσα ισχύ μικροκυμάτων που ελέγχει την ποσότητα ενέργειας που παρέχεται στη μήτρα, η οποία μετατρέπεται σε θερμική ενέργεια στο διηλεκτρικό υλικό.

Μερικές φορές, όταν η MAE πραγματοποιείται σε κλειστά δοχεία, η θερμοκρασία μπορεί να φτάσει πολύ πάνω από το σημείο βρασμού του διαλύτη, γεγονός που όπως αναφέρθηκε παραπάνω δεν είναι επιθυμητό, ωστόσο μπορεί να οδηγήσει σε καλύτερη απόδοση της εκχύλισης μέσω της εκρόφησης των διαλυμένων ουσιών από τις ενεργές περιοχές της μήτρας.

Η ισχύς των μικροκυμάτων σχετίζεται άμεσα με την ποσότητα του δείγματος και τον απαιτούμενο χρόνο εκχύλισης. Ωστόσο, η ισχύς παρέχει τοπική θέρμανση στο δείγμα, η οποία δρα ως κινητήρια δύναμη για τη MAE ώστε να καταστρέψει τη φυτική μήτρα, ώστε η διαλυμένη ουσία να διαχυθεί και να διαλυθεί στον διαλύτη. Επομένως, η αύξηση της ισχύος θα βελτιώσει γενικά την απόδοση της εκχύλισης και θα οδηγήσει σε συντομότερο χρόνο εκχύλισης. Από την άλλη πλευρά, η υψηλή ισχύς μικροκυμάτων μπορεί να προκαλέσει χαμηλή απόδοση εκχύλισης λόγω της αποδόμησης των θερμικά ευαίσθητων ενώσεων. Επίσης, η ταχεία διάρρηξη του κυτταρικού τοιχώματος πραγματοποιείται σε υψηλότερη θερμοκρασία όταν χρησιμοποιείται υψηλότερη ισχύς, και ως αποτέλεσμα οι προσμίξεις μπορούν επίσης να εκπλυθούν στον διαλύτη μαζί με την επιθυμητή διαλυμένη ουσία. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να επιλέγεται σωστά η ισχύς του MAE για να ελαχιστοποιηθεί ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της καθορισμένης θερμοκρασίας και να αποφευχθεί το φαινόμενο της "πρόσκρουσης" της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της εκχύλισης [64].

4.3.7 Ισχύς των υπερήχων

Η παράμετρος αυτή αφορά την εκχύλιση με τη χρήση υπερήχων (UAE) ή την συνδυασμένη μέθοδο εκχύλισης με υπερήχους και μικροκύματα (UMAE) και αποτελεί τη βασικότερη παράμετρο που επηρεάζει την απόδοση της διεργασίας με αυτές τις τεχνικές [56].

Η ισχύς των υπερήχων μπορεί να εκτιμηθεί με την άμεση ή έμμεση μέτρηση της εφαρμοζόμενης ενέργειας. Οι πιο συνηθισμένες φυσικές μέθοδοι είναι η μέτρηση της ακουστικής πίεσης με τη χρήση υδροφώνων ή οπτικών μικροσκοπίων και η θερμιδομετρική μέθοδος. Μεταξύ των χημικών μεθόδων, χρησιμοποιείται η έμμεση μέτρηση των ριζών OH που σχηματίζονται κατά την UAE. Σε γενικές γραμμές, η υψηλότερη απόδοση των UAE μπορεί να επιτευχθεί με την αύξηση της ισχύος των υπερήχων μέχρι ενός σημείου, τη μείωση της υγρασίας των υποστρωμάτων

τροφίμων για την ενίσχυση της επαφής διαλύτη-στερεού και τη βελτιστοποίηση της θερμοκρασίας ώστε να επιτρέπεται μικρότερος χρόνος εκχύλισης [55]. Ωστόσο, σε οποιαδήποτε περαιτέρω αύξηση της ακουστικής ισχύος, θα μπορούσε να εμφανιστεί υποβάθμιση της ένωσης-στόχου. Αυτό εξηγείται επειδή η σπηλαίωση που δημιουργείται κατά τη διάρκεια των υπερήχων θα μπορούσε να παράγει ρίζες υδροξυλίου (OH) και υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), προκαλώντας την αποικοδόμηση των ενώσεων. Ως εκ τούτου, η ισχύς των υπερήχων είναι μια παράμετρος που πρέπει να βελτιστοποιηθεί αναζητώντας την ελάχιστη αναγκαία για την επίτευξη των καλύτερων αποτελεσμάτων εκχύλισης και τη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας της διαδικασίας UAE [65].

Άλλες παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη συνήθως σε μικρότερο βαθμό, είναι η υγρασία της μήτρας, ο ρυθμός ανάδευσης, η πίεση, η ομογενοποίηση και τα στάδια της εκχύλισης [54, 56].

Έτσι για τη βελτιστοποίηση μιας εκχύλισης, στα πλαίσια του σχεδιασμού των πειραμάτων, θα πρέπει να επιλέγονται οι βασικές παράμετροι και οι τιμές που θα κυμανθούν, ως προς τις οποίες θα γίνει η αριστοποίηση ώστε να επιλεχθεί ο συνδυασμός ο οποίος θα επιφέρει τα επιθυμητά αποτελέσματα, ανάλογα με τα προκαθορισμένα κριτήρια.

5 Τεχνολογία εδώδιμων μεμβρανών

5.1 Εισαγωγή & Ορισμός

Τα περισσότερα τρόφιμα που καταναλώνονται προέρχονται απευθείας από τη φύση, όπου πολλά από αυτά μπορούν να καταναλωθούν αμέσως μετά τη συγκομιδή τους. Ωστόσο, με την αύξηση των συστημάτων διανομής μεταφοράς, τις ανάγκες αποθήκευσης και την έλευση όλο και μεγαλύτερων σούπερ μάρκετ και αποθηκών, χρειάζεται σημαντικός χρόνος για να φτάσει ένα τρόφιμο στο τραπέζι του καταναλωτή. Κατά τη διάρκεια των χρονοβόρων βημάτων που απαιτούνται για το χειρισμό, την αποθήκευση και την μεταφορά, τα προϊόντα αρχίζουν να αφυδατώνονται, να αλλοιώνονται και να χάνουν την εμφάνιση, τη γεύση και τη διατροφική τους αξία. Εάν δεν παρέχεται ειδική προστασία, μπορεί να προκληθεί ζημιά μέσα σε ώρες ή ημέρες, ακόμη και αν η ζημιά αυτή δεν είναι άμεσα ορατή [66].

Μια αγορά η οποία έχει σημειώσει από τη δεκαετία του ’80, μια ραγδαία, διψηφία ανάπτυξη σε οικονομίες υψηλού ενώ αναμένεται να αναπτυχθεί ακόμα με ακόμη ταχύτερο ρυθμό και σε οικονομίες μεσαίου εισοδήματος, είναι αυτή των φρεσκοτεμαχισμένων φρούτων και λαχανικών. Η ευκολία, η φρεσκάδα και οι υγιεινές ιδιότητες μαζί με τη βιωσιμότητα και τον απαλλαγμένο από χημικά/βιολογικό χαρακτήρα των έτοιμων προς κατανάλωση φρούτων και λαχανικών, έχουν συμβάλλει στην ευρύτερη αποδοχή τους και προτίμηση από το καταναλωτικό κοινό. Η περεταίρω προώθηση αυτής της τάσης θα ήταν ωφέλιμη για τις διατροφικές συνήθειες των καταναλωτών, στην προσπάθεια να αυξηθεί η ημερήσια πρόσληψη σε φρούτα και λαχανικά (η προτεινόμενη ημερήσια πρόσληψη είναι 400g ενώ η μέση ημερήσια πρόσληψη στην Ευρώπη είναι 364 g), δεδομένου και των γρήγορων ρυθμών ζωής [67]. Στην αγορά αυτή μπορεί να συμπεριληφθεί και η πατάτα ως ένα από τα δημοφιλέστερα τρόφιμα παγκοσμίως. Ωστόσο, πέρα από τα πιθανά οφέλη της ανάπτυξης μιας τέτοιας αγοράς, δημιουργούνται ανησυχίες για το

πόσο ασφαλής είναι η κατανάλωση φρέσκων κομματιών, αλλά και για το χρόνο στον οποίο μπορεί να διατηρηθεί αναλλοίωτο ένα τέτοιο νωπό προϊόν. Σε προηγούμενο κεφάλαιο, παρουσιάστηκαν αναλυτικά τα φαινόμενα αλλοίωσης που λαμβάνουν χώρα σε αποφλοιωμένες, φρεσκοτεμαχισμένες πατάτες, που οδηγούν σε υποβάθμιση της ποιότητας, αποτρέποντας έτσι την εισαγωγή της στην αγορά αυτή, χωρίς κάποια επεξεργασία.

Σκοπός είναι να ανασταλεί ο ρυθμός φθοράς, μεταβάλλοντας το αέριο περιβάλλον στο οποίο διατηρείται το τρόφιμο. Παρόλο που οι τεχνολογίες της συσκευασίας τροποποιημένης ατμοσφαίρας και της ελεγχόμενης ατμόσφαιρας μπορούν να θεωρηθούν ως οι πιο αποτελεσματικές μέθοδοι με εκτεταμένες και επιτυχείς εφαρμογές, είναι αρκετά δαπανηρές και οι χημικές επεξεργασίες από την άλλη πλευρά έχουν πιθανά επίπεδα τοξικότητας. Η αποθήκευση σε χαμηλή θερμοκρασία μπορεί επίσης να οδηγήσει σε ποιοτική υποβάθμιση του τροφίμου λόγω ψύξης, ενώ η θερμική επεξεργασία οδηγεί επίσης σε απώλειες θρεπτικών συστατικών, μειωμένο βάρος, απώλεια γεύσης και βιταμινών [68].

Τα τελευταία χρόνια, έχει αναπτυχθεί η τεχνολογία των εδώδιμων επικαλύψεων η οποία αποσκοπεί στην επέκταση του χρόνου ζωής αλλά και στη βελτίωση της ποιότητας πολλών τροφίμων. Αποτελεί μια φιλική προς το περιβάλλον, εναλλακτική λύση στο πρόβλημα της χρήσης μη βιοαποικοδομήσιμων, σύνθετων υλικών στις συσκευασίες τροφίμων, αποτρέποντας την ενσωμάτωση χημικών συντηρητικών με αποτέλεσμα ένα ελάχιστα επεξεργασμένο, φυσικό προϊόν με παρατεταμένη διάρκεια ζωής [69].

Βρώσιμη μεμβράνη ή επικάλυψη θεωρείται κάθε είδος υλικού που χρησιμοποιείται για την επικάλυψη διαφόρων τροφίμων για την παράταση της διάρκειας ζωής του προϊόντος, το οποίο μπορεί να καταναλωθεί μαζί με το τρόφιμο με ή χωρίς περαιτέρω αφαίρεση [66]. Σχηματίζεται από ένα συνδυασμό βιοπολυμερών και διάφορων πρόσθετων που είναι διασκορπισμένα σε υδατικά μέσα [70]. Οι βρώσιμες μεμβράνες παρέχουν αντικατάσταση και/ή εμπλουτισμό των φυσικών στρωμάτων για την αποτροπή των απωλειών υγρασίας, ενώ επιτρέπουν επιλεκτικά την ελεγχόμενη ανταλλαγή σημαντικών αερίων, όπως το οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και το αιθυλένιο, τα οποία εμπλέκονται στις διαδικασίες της αναπνοής. Μια μεμβράνη ή επίστρωση μπορεί επίσης να παρέχει επιφανειακή στειρότητα και να αποτρέπει την απώλεια άλλων σημαντικών συστατικών. Γενικά, το πάχος του είναι μικρότερο από 0.3 mm [66]. Ορισμένοι συγγραφείς χρησιμοποιούν τους όρους βρώσιμη μεμβράνη και επικάλυψη ως συνώνυμους, ωστόσο άλλοι θεωρούν ότι υπάρχει διάκριση λόγω των τεχνικών ενσωμάτωσης στο τρόφιμο. Η βρώσιμη επικάλυψη σχηματίζεται απευθείας στο τρόφιμο, ενώ η βρώσιμη μεμβράνη κατασκευάζεται προηγουμένως και στη συνέχεια προσκολλάται στο προϊόν. Παρόλα αυτά, και στις δύο περιπτώσεις σχηματίζονται άκαμπτες μήτρες με παρόμοια χαρακτηριστικά [70].

5.2 Ιστορική Αναδρομή

Η χρήση της τεχνολογίας των εδώδιμων επικαλύψεων δεν είναι κάτι καινούργιο. Αρχικά, τα φρούτα και τα λαχανικά διαθέτουν εκ φύσεως μια κηρώδη επικάλυψη η οποία λέγεται επιδερμίδα και αποτελείται από ένα στρώμα ουσιών που σχετίζονται με λιπαρά οξέα, όπως κεριά και ρητίνες, με χαμηλή διαπερατότητα στο νερό [71]. Ήδη από τον δωδέκατο αιώνα, τα

εσπεριδοειδή, δηλαδή πορτοκάλια και λεμόνια, από τη Νότια Κίνα συντηρούνταν για το τραπέζι του αυτοκράτορα, τοποθετώντας τα σε κουτιά, ρίχνοντας λιωμένο κερί πάνω τους και στέλνοντάς τα με καραβάνι στο Βορρά. Αν και η ποιότητά τους δεν θα ήταν αποδεκτή, κατά πάσα πιθανότητα, από τη σύγχρονη κοινωνία, η μέθοδος ήταν αρκετά αποτελεσματική για την εποχή της, και χρησιμοποιήθηκε για αιώνες ελλείψει πιο αποτελεσματικών τρόπων. Στην Ευρώπη, η διαδικασία ήταν γνωστή ως "larding" δηλαδή αποθήκευση διαφόρων φρούτων σε κερί ή λίπη (λαρδί) για μετέπειτα κατανάλωση. Ενώ η προστασία αυτή απέτρεπε τις απώλειες νερού, το σφιχτό, παχύ στρώμα παρεμπόδιζε την ανταλλαγή φυσικών αερίων και είχε ως αποτέλεσμα προϊόντα χαμηλότερης ποιότητας με αλλοιωμένη γεύση και οσμή [66]. Αργότερα, τον δέκατο πέμπτο αιώνα, μια βρώσιμη μεμβράνη, η Yuba, που παρασκευαζόταν από τη φλούδα του βρασμένου γάλακτος σόγιας, χρησιμοποιήθηκε στην Ιαπωνία για τη διατήρηση της ποιότητας των τροφίμων και τη βελτίωση της εμφάνισης [72]. Τον δέκατο ένατο αιώνα εκδόθηκε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας στις ΗΠΑ για τη συντήρηση διαφόρων προϊόντων κρέατος με ζελατίνη [66]. Αργότερα, στη δεκαετία του ‘30 λιωμένα κεριά παραφίνης, ήταν εμπορικά διαθέσιμα για την επικάλυψη φρέσκων φρούτων. Από το 1950 το κερί καρναούμπα (carnauba) και τα κολλοειδή εναιωρήματα ή γαλακτώματα με βάση έλαια ή κεριά που διασπείρονται στο νερό, έχουν χρησιμοποιηθεί ως διαλύματα επικαλύψεων. Κατά τη διάρκεια αυτών των χρόνων, οι πιο επιτυχημένες επικαλύψεις ήταν λιπιδικά φιλμ φτιαγμένα από ακετυλιωμένα μονογλυκερίδια, κεριά (μελισσοκέρι, κερί καρναούμπα και καντελίλα, πίτουρο ρυζιού) καθώς και επιφανειοδραστικές ουσίες. Σκοπός τους ήταν ο έλεγχος της μεταφοράς υγρασίας και της διαπερατότητας σε οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα καθώς και η μείωση της επιφανειακής τριβής κατά τη διαχείριση των φρούτων [71]. Η ιδέα της χρήσης βρώσιμων μεμβρανών και επικαλύψεων για τρόφιμα σε βιομηχανική κλίμακα χρονολογείται από τη δεκαετία του 1950. Οι καραμέλες με επικάλυψη σοκολάτας, τα βρώσιμα τυριά με επικάλυψη κεριού, τα βρώσιμα περιβλήματα κολλαγόνου για προϊόντα κρέατος είναι μερικά από τα παραδείγματα βρώσιμων ποικιλιών μεμβράνης και επικάλυψης που χρησιμοποιούνται εδώ και ένα μεγάλο χρονικό διάστημα [72].

Μέχρι πρόσφατα, το 1967, οι βρώσιμες μεμβράνες είχαν πολύ μικρή εμπορική χρήση και περιορίζονταν κυρίως σε στρώσεις κεριού πάνω σε φρούτα. Κατά τη διάρκεια των ετών που μεσολάβησαν, μια σημαντική επιχείρηση αναπτύχθηκε από αυτή την ιδέα (π. χ. το 1986, υπήρχαν λίγο περισσότερες από δέκα εταιρείες που προσέφεραν τέτοια προϊόντα, ενώ μέχρι το 1996, ο αριθμός τους αυξήθηκε σε 600 εταιρείες). Σήμερα, η χρήση βρώσιμων μεμβρανών έχει επεκταθεί ραγδαία για τη διατήρηση της ποιότητας μιας μεγάλης ποικιλίας τροφίμων, με συνολικό ετήσιο εισόδημα που υπερβαίνει τα 100 εκατομμύρια δολάρια. Πολλές φορές δε γίνεται καν αντιληπτή η ύπαρξη της επικάλυψης από το καταναλωτικό κοινό π.χ. η χαρακτηριστική γυαλάδα που φαίνεται να έχουν τα μήλα που πωλούνται. [66].

5.3 Ιδιότητες εδώδιμων επικαλύψεων

Οι εδώδιμες μεμβράνες πρέπει να είναι σύμφωνες με κάποιες συγκεκριμένες, λειτουργικές απαιτήσεις, οι οποίες συνήθως εξαρτώνται από το είδος και τα μεταβολικά μονοπάτια του τροφίμου στο οποίο εφαρμόζονται αλλά και από τη μοριακή δομή τους και σε μικρότερο βαθμό

από το μοριακό βάρος και τη χημική τους σύσταση. Οι κύριες ιδιότητες της εδώδιμης επικάλυψης σχετίζονται με [66, 71, 73]:

- *Τις αισθήσεις του καταναλωτή*: Οι βρώσιμες επικαλύψεις πρέπει να είναι διάφανες, άγευστες και άοσμες. Σκοπός είναι να διατηρούν ή να βελτιώνουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος (γεύση, οσμή) και την εμφάνιση του. Μπορούν να χρησιμεύσουν μάλιστα ως φορείς για επιθυμητά πρόσθετα όπως γεύση, άρωμα, χρωστικές, θρεπτικά συστατικά και βιταμίνες. Η ενσωμάτωση αντιοξειδωτικών και αντιμικροβιακών παραγόντων μπορεί να περιοριστεί στην επιφάνεια μέσω της χρήσης βρώσιμων μεμβρανών, ελαχιστοποιώντας έτσι το κόστος και την ενοχλητική γεύση.
- *Τη διαπερατότητα τους*: Η διαπερατότητα σε υδρατμούς και διαλυμένες ουσίες πρέπει να είναι μειωμένη ενώ αέρια και πτητικές ουσίες πρέπει να διαπερνούν με επιλεκτικότητα π.χ. πτητικές αρωματικές ουσίες είναι επιθυμητό να μη διαφεύγουν. Στόχος είναι η πρόληψη της απώλειας ή της πρόσληψης συστατικών που σταθεροποιούν το άρωμα, τη γεύση, τη θρεπτική αξία και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά που είναι απαραίτητα για την αποδοχή από τον καταναλωτή, χωρίς να αλλοιώνουν δυσμενώς τη γεύση ή την εμφάνιση. Επίσης, καλό θα είναι να μην εξαντλεί το οξυγόνο στο εσωτερικό του τροφίμου ούτε να δημιουργείται υπερβολικό διοξείδιο του άνθρακα. Το οξυγόνο δε πρέπει να μειώνεται κάτω από 1-3% , ώστε να αποφεύγεται η αναερόβια αναπνοή. Η επίστρωση πρέπει να είναι ανθεκτική στο νερό, ώστε να παραμένει ανέπαφη και να καλύπτει επαρκώς το προϊόν.
- *Τα μηχανικά τους χαρακτηριστικά*: Θα πρέπει να διατηρεί τη δομική ακεραιότητα, να βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες του τροφίμου, να λιώνει σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 40◦C χωρίς να αποσυντίθεται. Το μίγμα πρέπει να είναι εύκολα γαλακτωματοποιήσιμο, να μην κολλάει και να έχει καλή απόδοση κατά την ξήρανση. Θα πρέπει να έχει χαμηλό ιξώδες και να μπορεί να αντέξει ελαφρά πίεση. Παρέχουν δομική σταθερότητα και αποτρέπουν τις μηχανικές ζημιές κατά τη μεταφορά και τη διαχείρηση των τροφίμων. Έχουν καλή πρόσφυση στην επιφάνεια του προς προστασία τροφίμου, παρέχοντας ομοιόμορφη κάλυψη.
- *Την ασφάλεια*: Τα συστατικά των επικαλύψεων οφείλουν να θεωρούνται ασφαλή για κατανάλωση, μη τοξικά, μη αλλεργικά και εύπεπτα. Παρέχουν βιοχημική και μικροβιακή σταθερότητα της επιφάνειας, ενώ παράλληλα προστατεύουν από τη μόλυνση, προσβολή από παράσιτα, πολλαπλασιασμό μικροβίων και άλλους τύπους φθοράς.
- *Το κόστος*: Τα υλικά και η τεχνολογία που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τους πρέπει να είναι απλά και οικονομικά βιώσιμα.

Η αποτελεσματικότητα μιας μεμβράνης εξαρτάται τόσο από το τρόφιμο όσο και από το πάχος της επικάλυψης, ενώ πολλές φορές διαφορετικές ποικιλίες από το ίδιο φρούτο ή λαχανικό μπορεί να εμφανίσουν διαφορετικές αντιδράσεις και αποτελέσματα [71].

Σε όλες τις περιπτώσεις ο βασικός ρόλος των εδώδιμων επικαλύψεων σε ένα λαχανικό ή φρούτο είναι η δημιουργία ενός φράγματος από το εξωγενές περιβάλλον του, δημιουργώντας ευνοϊκές συνθήκες για την παράταση του χρόνου ζωής του. Ιδιαίτερα σε αποφλοιωμένα και

φρεσκοτεμαχισμένα φρούτα και λαχανικά, όπως είναι η πατάτα όπου οι φυτικοί ιστοί χάνουν τη φυσική τους προστασία (φλούδα), μπορούν να συμβάλλουν στη μείωση του ρυθμού των αντιδράσεων που υποβαθμίζουν την ποιότητα του τροφίμου (π.χ. φραγμός εισβολής οξυγόνου που συμμετέχει σε οξειδωτικές αντιδράσεις) καθώς και στον περιορισμό ανάπτυξης μικροοργανισμών στο τρόφιμο.

5.4 Σύνθεση εδώδιμων επικαλύψεων

Οι βασικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή εδώδιμων επικαλύψεων μπορούν να διακριθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες: στα υδροκολλοειδή, όπου ανήκουν οι πολυσακχαρίτες και οι πρωτεΐνες, στα λιπίδια ή κάποιος συνδυασμός τους. Στην περίπτωση συνδυασμού των διάφορων συστατικών, γίνεται λόγος για σύνθετες ή διστρωματικές μεμβράνες, οι οποίες τείνουν να χρησιμοποιούνται συχνότερα για την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων. Τα υλικά αυτά διαθέτουν ικανότητα σχηματισμού φιλμ [73] και η επιλογή τους γίνεται με βάση τα επιθυμητά χαρακτηριστικά του τελικού προϊόντος και του είδους της πολυμερικής μήτρας [68].

Κατά την κατασκευή, τα υλικά φιλμ πρέπει να διασκορπιστούν και να διαλυθούν σε κάποιο, κατάλληλο προς κατανάλωση, διαλύτη όπως νερό, αλκοόλη, μείγμα νερού και αλκοόλης ή μείγμα άλλων διαλυτών. Την επικάλυψη μπορούν να συμπληρώσουν διάφορα πρόσθετα συστατικά όπως θρεπτικά στοιχεία, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες. Η ρύθμιση του pH και/ή η θέρμανση των διαλυμάτων μπορεί προκειμένου να για να διευκολυνθεί η διασπορά του πολυμερούς. Στη συνέχεια, ακολουθεί χύτευση και ξήρανση του φιλμ σε επιθυμητή θερμοκρασία και σχετική υγρασία για την καλύτερη διαμόρφωση του [73].

5.4.1 Υδροκολλοειδή

Τα υδροκολλοειδή προέρχονται είτε φυσικά από ζώα, φυτά ή μικρόβια είτε συντίθενται. Είναι υδρόφιλα πολυμερή με μακρά αλαυσίδα, περιέχουν υδροξυλομάδες και μερικά από αυτά είναι πολυηλεκτρολύτες, όπως το αλγινικό, η καραγεννάνη, η πηκτίνη, η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη, το κόμμι ξανθάνης και η αραβική κόμμι. Σήμερα, χρησιμοποιούνται σε εύρος για την παρασκευή βρώσιμων επικαλύψεων σε φρούτα και λαχανικά. Γενικότερα, όλα τα υδροκολλοειδή είναι μερικώς ή ολικώς υδατοδιαλυτά και χρησιμοποιούνται με κύριο σκοπό την αύξηση του ιξώδους της υδατικής φάσης (συνεχούς φάσης) του διαλύματος. Λόγω αυτής της σταθεροποιητικής τους επίδρασης, μπορούν να δράσουν ως γαλακτωματοποιητές [74]. Ένα άλλο ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των υδροκολλοειδών που μπορεί να αξιοποιηθεί προς όφελος των βρώσιμων επικαλύψεων σε φρέσκοτεμαχισμένα φρούτα και λαχανικά είναι ότι ορισμένα από αυτά διαθέτουν αντιοξειδωτικές ιδιότητες, βοηθητικές στη διατήρηση του χρώματος τους. Σε γενικές γραμμές, αποτελούν καλούς φραγμούς αερίων [75]. Όπως αναφέρθηκε, στα υδροκολλοειδή ανήκουν οι πολυσακχαρίτες και οι πρωτεΐνες, κατηγορίες οι οποίες θα αναλυθούν ξεχωριστά παρακάτω.

5.4.1.1 Πολυσακχαρίτες

Οι πολυσακχαρίτες είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο συστατικό των εδώδιμων μεμβρανών για φρούτα και λαχανικά, συνιστώντας κύριο μέρος των εμπορικά διαθέσιμων φόρμουλων [71]. Πρόκεινται για μη τοξικά, ευρέως διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες, φυσικά πολυμερή που μπορούν να ληφθούν από φυτικές πηγές, θαλάσσια φύκια, έντομα, ζώα και αγροτοβιομηχανικά απόβλητα [69]. Διαθέτουν το βασικό πλεονέκτημα ότι θεωρούνται αποτελεσματικοί φραγμοί για τη διέλευση του οξυγόνου λόγω της διατεταγμένης δομής τους που περιλαμβάνει ένα δίκτυο υδρογόνου. Ωστόσο, λόγω της υδρόφιλης φύσης τους, σχηματίζουν ένα φτωχό φράγμα έναντι των υδρατμών , με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της συμπύκνωσης του νερού που μπορεί να αποτελέσει πηγή μικροβιακής αλλοίωσης στα αγροτικά προϊόντα [76]. Συνήθως, εδώδιμες μεμβράνες με βάση πολυσακχαρίτες εφαρμόζονται σε φρέσκα ή ελαφρώς επεξεργασμένα φρούτα και λαχανικά για τη δημιουργία μιας τροποποιημένης ατμόσφαιρας με στόχο τη μείωση του ρυθμού αναπνοής τους. Ακόμη, προσδίδουν τραγανότητα, σκληρότητα, συμπαγή μορφή, πυκνότητα, συγκολλητικότητα και ιξώδες σε μια ποικιλία βρώσιμων επικαλύψεων [74].

Κάποιοι πολυσακχαρίτες που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση εδώδιμων επικαλύψεων στα τρόφιμα είναι: η κυτταρίνη και παράγωγα της, το άμυλο, τα κόμμεα, η χιτοζάνη, η πηκτίνη, τα αλγινικά άλατα, το άγαρ, η δεξτρίνη, η πουλλουλάνη και η καραγεννάνη [71]. Η γραμμική δομή ορισμένων από αυτούς τους πολυσακχαρίτες, για παράδειγμα, της κυτταρίνης, της αμυλόζης (συστατικό του αμύλου) και της χιτοζάνης, καθιστά τα υλικά τους σκληρά, εύκαμπτα, διαπλαστικά και ανθεκτικά στα λίπη και τα έλαια. Πιθανότατα, οι πιο σύνθετοι πολυσακχαρίτες που παράγονται από μύκητες και βακτήρια, όπως η ξανθάνη, η κουρδλάνη, η πουλάνη και το υαλουρονικό οξύ, θα τύχουν μεγαλύτερου ενδιαφέροντος στο μέλλον [73].

- Άμυλο

Το άμυλο, ως ο πιο κοινός πολυσακχαρίτης, χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή επικαλύψεων τροφίμων, καθώς βρίσκεται σε αφθονία στη φύση, είναι βιοαποικοδομήσιμο και παρουσιάζει χαμηλό κόστος. Οι επικαλύψεις βασισμένες σε άμυλο είναι άγευστες και άοσμες, παρουσιάζοντας μικρή διαπερατότητα σε οξυγόνο, ώστε να συμβάλλουν στη μείωση του ρυθμού αναπνοής σε φρούτα και λαχανικά [68]. Ωστόσο, διαθέτουν μέτριες ιδιότητες φραγμού των υπόλοιπων αερίων, όπως το CO_2 [77]. Η αμυλόζη, το γραμμικό μόριο του αμύλου, είναι υπεύθυνη για την ικανότητα του να σχηματίζει φιλμ, οδηγώντας σε συνεκτικές, εύκαμπτες και σχετικά ισχυρές μεμβράνες με μεγάλη αντοχή , σε αντίθεση με τα φιλμ αμυλοπηκτίνης τα οποία είναι εύθραυστα και μη συνεχόμενα. Όταν προστίθεται ένας πλαστικοποιητής όπως είναι το νερό, το άμυλο παρουσιάζει θερμοπλαστική συμπεριφορά [76, 78].

Εάν οι κόκκοι αμύλου παρέμεναν στην αδρανή τους κατάσταση, όπως βρίσκονται στη φύση, θα υπήρχε μικρό ενδιαφέρον για το άμυλο για τις περισσότερες εφαρμογές. Όταν εφαρμόζεται θερμότητα στο εγγενές άμυλο παρουσία επαρκούς ποσότητας νερού, οι κόκκοι αρχίζουν να ανοίγουν, να διογκώνονται και να ενυδατώνονται, γεγονός που ξεκινά τη διαδικασία της "ζελατινοποίησης" ή της απώλειας της κοκκώδους και μοριακής τάξης. Το φυσικό μέγεθος του

κόκκου διογκώνεται σε πολλαπλάσιο του αρχικού του μεγέθους και η εγγενής κρυσταλλικότητα χάνεται. Η πιο εμφανής αλλαγή κατά τη ζελατινοποίηση του αμύλου είναι η δραματική αύξηση του ιξώδους, επιθυμητή προς αναγκαία ιδιότητα για τον σχηματισμό μεμβρανών [66].

- Κυτταρίνη και τα παράγωγα της

Η κυτταρίνη είναι το πιο άφθονο φυσικό πολυμερές στη γη και είναι σχεδόν γραμμικό πολυμερές της ανυδρογλυκόζης. Η πολύ στενή διάταξη των πολυμερικών αλυσίδων της ανυδρογλυκόζης της προσδίδει εξαιρετικά κρυσταλλική δομή, καθιστώντας τη πρακτικά αδιάλυτη σε υδατικά μέσα, δυσχεραίνοντας την εφαρμογή της σε μεμβράνες. Η υδατοδιαλυτότητα της κυτταρίνης μπορεί να αυξηθεί με την επεξεργασία της με αλκάλια για να διογκωθεί η δομή της, ακολουθούμενη από αντίδραση με χλωροοξικό οξύ, χλωριούχο μεθύλιο ή οξείδιο του προπυλενίου, ώστε να παραχθεί καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC), μεθυλοκυτταρίνη (MC), υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη (HPMC) ή υδροξυπροπυλοκυτταρίνη (HPC). Η μεθυλοκυτταρίνη, η HPMC, η HPC και η CMC διαθέτουν καλά χαρακτηριστικά σχηματισμού φιλμ. Οι μεμβράνες τους είναι γενικά άοσμες και άγευστες, εύκαμπτες και μέτριας αντοχής, διαφανείς, ανθεκτικές στα έλαια και τα λίπη, υδατοδιαλυτές, μέτρια διαπερατές στην υγρασία και το οξυγόνο [73] αλλά υψηλά διαπερατές σε υδρατμούς [77]. Οι ιδιότητες φραγμού και οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών με βάση την κυτταρίνη εξαρτώνται από το μοριακό βάρος της κυτταρίνης: όσο πιο μεγάλο το μοριακό βάρος τόσο βελτιωμένες είναι οι ιδιότητες του. Η μεθυλοκυτταρίνη έχει τις καλύτερες ιδιότητες φραγμού υγρασίας και είναι το λιγότερο υδρόφιλο σε σχέση με τα άλλα παράγωγα κυτταρίνης [73]. Έχουν γίνει επιτυχημένες προσπάθειες παράτασης του χρόνου ζωής κομμένων φετών μήλων και πατάτας με τη χρήση επικαλύψεων καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης [79]. Πολλά παράγωγα κυτταρίνης που διαθέτουν εξαιρετικές ιδιότητες σχηματισμού φιλμ είναι πολύ ακριβά για μαζική χρήση. Απαιτείται έρευνα για την ανάπτυξη αποτελεσματικών και οικονομικά αποδοτικών τεχνολογιών επεξεργασίας για την παραγωγή παραγώγων κυτταρίνης [73].

- Χιτίνη/Χιτοζάνη

Η χιτοζάνη σχηματίζεται από την αποακετυλίωση σε αλκαλικό μέσο της χιτίνης. Η χιτίνη συναντάται κυρίως στα κελύφη οστρακοειδών και παρουσιάζει παρόμοια δομή με την κυτταρίνη. Η χιτοζάνη είναι φυσικό, μη τοξικό βιοπολυμερές και δεύτερο πιο άφθονο στη γη μετά την κυτταρίνη. Χαρακτηριστικό της χιτοζάνης που την κάνει να ξεχωρίζει από τους υπόλοιπους πολυσακχαρίτες είναι η αντιμικροβιακή της δράση, ενώ έχει μέτρια διαπερατότητα σε O_2. Η χιτοζάνη έχει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες όπως αντοχή, ανθεκτικότητα και ευκαμψία. Το ιξώδες της χιτοζάνης είναι πολύ υψηλό, παρόμοιο με τα φυσικά κόμμεα. Η επικάλυψή της είναι συνήθως λεία, γυαλιστερή, συνεκτική και χωρίς ρωγμές στην επιφάνεια [74]. Μια ακόμη ιδιότητα της χιτοζάνης είναι η κατιονικότητα της, γεγονός που σημαίνει ότι διαλυτοποιείται σε όξινο περιβάλλον π.χ. σε διάλυμα οξικού οξέος [66]. Οι εφαρμογές της όμως περιορίζονται εξαιτίας της υψηλής διαπερατότητας των μεμβρανών της σε υδρατμούς, καθώς ο έλεγχος της μεταφοράς υγρασίας είναι επιθυμητός στα περισσότερα τρόφιμα[73] αλλά και από το υψηλό κόστος της [77].

- Πηκτίνη

Η πηκτίνη είναι ένας σύνθετος ανιονικός πολυσακχαρίτης που βρίσκεται συνήθως στη φλούδα των εσπεριδοειδών και στο πυρήνα των μήλων. Αποτελείται από β-1,4-συνδεδεμένα κατάλοιπα d-γαλακτουρονικού οξέος, όπου τα καρβοξύλια των ουρονικών οξέων είναι είτε πλήρως (HMP, πηκτίνη υψηλής μεθοξυγονικότητας) είτε μερικώς (LMP, πηκτίνη χαμηλής μεθοξυγονικότητας) μεθυλεστερικά. Η HMP σχηματίζει εξαιρετικούς σχηματισμούς. Τα πλαστικοποιημένα μείγματα πηκτίνης εσπεριδοειδών και αμύλου υψηλής αμυλάσης δίνουν ισχυρά, εύκαμπτα υλικά, τα οποία είναι θερμικά σταθερά έως 180◦C. Η πηκτίνη δεν αποτελεί αποτελεσματικό φράγμα της υγρασίας εξαιτίας της υδροφιλίας της. [74]. Οι βρώσιμες επικαλύψεις που λαμβάνονται από πηκτίνη και παράγωγα (πηκτίνη και αμιδιωμένη πηκτίνη) έχουν πρόσφατα προταθεί σε εφαρμογές που σχετίζονται με τα τρόφιμα λόγω του εξαιρετικού φραγμού τους στο οξυγόνο, της διατήρησης του αρώματος, του φραγμού στο λάδι και των καλών μηχανικών ιδιοτήτων τους (αντοχή και ελαστικότητα). Παρασκευάζονται με χαμηλό κόστος και είναι διαφανείς. Σήμερα χρησιμοποιούνται σε φρέσκα και ελάχιστα επεξεργασμένα φρούτα και λαχανικά, όπως αβοκάντο, μήλο, βερίκοκο, κάστανα, μούρα, γκουάβα, πεπόνι, παπάγια, ροδάκινο, καρύδια, καρότο και ντομάτα [77, 80].

- Αλγινικά άλατα

Το αλγινικό οξύ λαμβάνεται από καφέ φύκια, τα οποία ανήκουν στην οικογένεια Pheophyceae, και διαθέτει μια γραμμική αλυσίδα συμπολυμερούς μονομερών D-μαννουρονικού οξέος και L-γουλουρονικού οξέος. Τα αλγινικά άλατα είναι τα άλατα του αλγινικού οξέος. Ο σχηματισμός αλγινικών επικαλύψεων βασίζεται στην ικανότητα των αλγινικών να αντιδρούν με δισθενή και τρισθενή κατιόντα, όπως ασβέστιο, νάτριο, σίδηρο ή μαγνήσιο, τα οποία προστίθενται ως πηκτικά μέσα. Το αλγινικό οξύ έχει ορισμένες επιθυμητές ιδιότητες, όπως η μείωση της συρρίκνωσης, η διατήρηση της υγρασίας, το χρώμα και η οσμή των τροφίμων [74]. Οι ισχυρές βρώσιμες επικαλύψεις που κατασκευάζονται από αλγινικό παρουσιάζουν τυπικά μέτρια διαπερατότητα σε οξυγόνο, υγρασία και διοξείδιο του άνθρακα και υψηλή διαπερατότητα σε υδρατμούς λόγω της υδρόφιλης φύσης του. Είναι φθηνή πρώτη ύλη και σχηματίζουν ημιδιαφανές, λαμπερές επικαλύψεις [77].

5.4.1.2 Πρωτεΐνες

Οι βρώσιμες επικαλύψεις μπορούν επίσης να παρασκευαστούν από διάφορες πρωτεϊνικές πηγές- ωστόσο, ως ομάδα, οι πρωτεϊνικές επικαλύψεις είναι το λιγότερο ανεπτυγμένο υλικό για χρήση σε επικαλύψεις. Η πρωτεΐνη θεωρείται τυχαίο συμπολυμερές αμινοξέων και οι πλευρικές αλυσίδες είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για χημική τροποποίηση, η οποία βοηθά στην προσαρμογή των απαιτούμενων ιδιοτήτων του υλικού συσκευασίας.

Στην εγγενή τους κατάσταση, οι πρωτεΐνες μπορούν να χωριστούν σε δύο ομάδες, δηλαδή σε ινώδεις πρωτεΐνες και σε σφαιρικές πρωτεΐνες. Οι ινώδεις πρωτεΐνες είναι αδιάλυτες στο νερό και προέρχονται από ζωικούς ιστούς (π. χ. καζεΐνη, πρωτεΐνη ορού γάλακτος, κολλαγόνο, ζελατίνη, κερατίνη), ενώ οι σφαιρικές πρωτεΐνες είναι διαλυτές στο νερό ή σε υδατικά διαλύματα

οξέων, βάσεων ή αλάτων και προέρχονται από φυτική προέλευση (π.χ. γλουτένη σίτου, πρωτεΐνη σόγιας, πρωτεΐνη φιστικιού, καλαμποκιού, πρωτεΐνη βαμβακόσπορου). Οι πρωτεΐνες παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία διαφορετικών μοριακών χαρακτηριστικών ανάλογα με τη βιολογική τους προέλευση και λειτουργία. Οι διαφορές σε αυτά τα μοριακά χαρακτηριστικά θα καθορίσουν τελικά την ικανότητα συγκεκριμένων πρωτεϊνών να σχηματίζουν επιστρώσεις και τα χαρακτηριστικά των σχηματιζόμενων επιστρώσεων.

Τα πρωτεϊνικά φιλμ σχηματίζονται γενικά από διαλύματα ή διασπορές της πρωτεΐνης μέσα σε κάποιο διαλύτη/φορέα ο οποίος μετά εξατμίζεται. Ο διαλύτης/φορέας περιορίζεται γενικά σε νερό, αιθανόλη ή μείγματα αιθανόλης-νερού.

Οι πρωτεϊνικές επικαλύψεις είναι γενικά υδρόφιλες, ευαίσθητες στην απορρόφηση υγρασίας και επομένως η σχετική υγρασία και η θερμοκρασία μπορούν να τις επηρεάσουν [73]. Η επίστρωση με βάση την πρωτεΐνη δεν είναι καλό φράγμα για τους υδρατμούς λόγω της υδρόφιλης φύσης της, αλλά έχει καλές οργανοληπτικές και μηχανικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, έχει εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού για το άρωμα, το λάδι και το οξυγόνο και δίνει αντοχή, αλλά δεν είναι αποτελεσματικός φραγμός για την υγρασία. Ο λόγος της εξαιρετικής ιδιότητας φραγμού για το οξυγόνο είναι η στενά συνδεδεμένη δομή του με δεσμούς υδρογόνου. Επομένως, η εδώδιμη επίστρωση με βάση πρωτεΐνες έχει καλή ιδιότητα φραγμού O_2 αλλά σε περιβάλλον με χαμηλή σχετική υγρασία [74].

Μια σημαντική πτυχή της χρήσης επικαλύψεων με βάση τις πρωτεΐνες σε φρεσκοκομμένα φρούτα και λαχανικά είναι ότι μπορεί να αυξήσουν τη θρεπτική αξία των επικαλυμμένων προϊόντων. Ωστόσο, αυτός ο τύπος επίστρωσης μπορεί επίσης να κάνει τα φρέσκα φρούτα λιγότερο ελκυστικά για τους χορτοφάγους καταναλωτές (εάν χρησιμοποιούνται πρωτεΐνες ζωικής προέλευσης), εισάγοντας επίσης την πιθανότητα αλλεργικών αντιδράσεων και δυσανεξίας [75].

- Πρωτεΐνη ορού γάλακτος

Ο ορός γάλακτος, μια πρωτεΐνη του γάλακτος, είναι ένα υποπροϊόν κατά την παρασκευή τυριού, γεγονός που κάνει την πρωτεΐνη να λαμβάνει μεγάλη προσοχή. Οι μεμβράνες με βάση τον ορό γάλακτος μπορούν να παραχθούν από συμπυκνωμένες πρωτεΐνες ορού γάλακτος (WPC) και απομονωμένες πρωτεΐνες ορού γάλακτος (WPI). Η περιεκτικότητα των δύο υλικών σε πρωτεΐνες είναι διαφορετική, αντίστοιχα, τουλάχιστον 90% και 50-80%, και τα δύο είναι πλούσια σε κυστεΐνη, μεθειονίνη και αμινοξέα που περιέχουν θείο.

Ο σχηματισμός μεμβρανών με βάση τον ορό γάλακτος εξαρτάται από τη θερμική μετουσίωση των πρωτεϊνών ορού γάλακτος σε υδατικά διαλύματα. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας μετουσίωσης και του pH του διαλύματος σχηματισμού φιλμ θα μπορούσε να βελτιστοποιήσει τις συνθήκες σχηματισμού της επικάλυψης.

Οι μεμβράνες με βάση τον ορό γάλακτος που παρασκευάζονται με πλαστικοποιητές είναι εύκαμπτες αλλά εύθραυστες, διαφανείς και άοσμες και έχουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά

φραγμού για το οξυγόνο, το λάδι και το άρωμα [81]. Έχουν επίσης σχετικά υψηλή διατροφική αξία και έτσι έχουν διερευνηθεί εκτενώς ως βρώσιμα επιχρίσματα [73]. Ωστόσο, ο υδρόφιλος χαρακτήρας καθιστά τις μεμβράνες με βάση τον ορό γάλακτος φτωχά φράγματα υγρασίας. Η προσθήκη λιπιδίων (λίπη και έλαια) θα μπορούσε να αυξήσει την υδροφοβικότητα των μεμβρανών με βάση τον ορό γάλακτος και να βελτιώσει τους φτωχούς φραγμούς υγρασίας [81].

- Ζεΐνη

Η ζεΐνη, που αποτελεί παραπροϊόν κατά την επεξεργασία του καλαμποκιού, αντιπροσωπεύει περίπου το 45-50% των πρωτεϊνών του καλαμποκιού. Οι πρωτεΐνες της ζεΐνης είναι διαλυτές στην αλκοόλη, αλλά όχι στο νερό λόγω της ύπαρξης μη πολικών αμινοξέων στη ζεΐνη.

Τα διαλύματα που σχηματίζουν φιλμ για τη ζεΐνη περιλαμβάνουν νερό, μεθανόλη, αιθανόλη και ακετόνη, αλλά μόνο το νερό, η αιθανόλη και ο συνδυασμός των δύο διαλυμάτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη συσκευασία τροφίμων. Ως διάλυμα για τη δημιουργία υμενίων επιλέγεται συνήθως το υδαρές διάλυμα αιθανόλης (70-80% αιθανόλη).

Οι μεμβράνες που κατασκευάζονται από καθαρή ζεΐνη είναι εύθραυστες. Ωστόσο, με φυσικές επεξεργασίες, όπως η υπεριώδης ακτινοβολία και η ακτινοβολία γ, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά τη διάρκεια ή μετά το σχηματισμό των μεμβρανών ζεΐνης οι ιδιότητες του φιλμ μπορούν να αλλάξουν ανάλογα [81]. Παρόμοια, με χρήση πλαστικοποιητών, η ελαστικότητα της μεμβράνης μπορεί να αυξηθεί [73].

Συνήθως, οι μεμβράνες με βάση τη ζεΐνη έχουν μέτριο φράγμα υγρασίας, φράγμα οξυγόνου και μηχανικές ιδιότητες [81]. Χάρη στην υδροφοβία των αμινοξέων της, οι επικαλύψεις με βάση τη ζεΐνη εμφανίζουν εξαιρετική ιδιότητα φραγμού στους υδρατμούς, περίπου 800 φορές υψηλότερη από άλλες βρώσιμες επικαλύψεις. Η πρωτεΐνη ζεΐνη αποτρέπει αποτελεσματικά την αλλαγή χρώματος, τη σφριγηλότητα, την απώλεια βάρους και αυξάνει τη διάρκεια ζωής των φρούτων και των λαχανικών [76].

- Κολλαγόνο/Ζελατίνη

Το κολλαγόνο είναι μια ινώδης πρωτεΐνη που συναντάται σε συνδετικούς ιστούς, όπως τα οστά, το δέρμα, οι τένοντες, οι χόνδροι και οι σύνδεσμοι. Η ικανότητά του να μειώνει τη μεταφορά οξυγόνου, υγρασίας και ελαίου έχει οδηγήσει στην εφαρμογή του για την παρασκευή βρώσιμων περιβλημάτων λουκάνικων. Το κολλαγόνο είναι ένα εύκαμπτο πολυμερές. Ωστόσο, εξαιτίας της πολύπλοκης ελικοειδούς και ογκώδους δομής του, το κολλαγόνο είναι πολύ δυσδιάλυτο και δύσκολα επεξεργάσιμο. Το κολλαγόνο είναι η βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή ζελατίνης.

Η ζελατίνη παράγεται μέσω μερικής όξινης ή αλκαλικής υδρόλυσης του κολλαγόνου. Τέτοιες επεξεργασίες διαταράσσουν τη σφιχτή, ελικοειδή δομή του κολλαγόνου και παράγουν υδατοδιαλυτά θραύσματα που μπορούν να σχηματίσουν σκληρές πηκτές, πηκτώματα ή ελαφρούς αφρούς [73]. Οι καλές ιδιότητες σχηματισμού φιλμ, η ευρεία ύπαρξη, το χαμηλό κόστος, η βιοσυμβατότητα και η βιοαποικοδομησιμότητα καθιστούν τη ζελατίνη σημαντική

πρώτη ύλη για την παρασκευή βιοαποικοδομήσιμων φιλμ τόσο στη βιομηχανία τροφίμων όσο και στη βιομηχανία φαρμάκων.

Οι μεμβράνες με βάση τη ζελατίνη είναι διαφανείς και αδιαπέραστες από οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα και φως αλλά εξαιρετικά ευαίσθητες στην υγρασία. Το σημείο τήξης της ζελατίνης είναι κοντά στη θερμοκρασία του σώματος, καθιστώντας τις μεμβράνες με βάση τη ζελατίνη ιδιαίτερα σημαντικές πρώτες ύλες για την παρασκευή βρώσιμων μεμβρανών [76, 81].

5.4.2 Λιπίδια

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, οι επικαλύψεις βασισμένες σε λίπη και ειδικότερα κερί, ήταν οι πρώτες που χρησιμοποιήθηκαν. Η κύρια ιδιότητα τους είναι ο υδρόφοβος χαρακτήρας τους που καθιστά τις μεμβράνες από λίπη εξαιρετικά φράγματα κατά των υδρατμών, παρεμποδίζοντας την απώλεια υγρασίας ενός τροφίμου. Έχουν χρησιμοποιηθεί με σκοπό να μειώσουν το ρυθμό αναπνοής, να παρατείνουν το χρόνο ζωής αλλά και να βελτιώσουν την εμφάνιση ενός τροφίμου, προσδίδοντας λάμψη.

Ωστόσο, οι μεμβράνες που σχηματίζονται είναι άκαμπτες και εύθραυστες, με αποτέλεσμα να στερούνται δομικής ακεραιότητας. Για το λόγο αυτό, είναι αναγκαίος πολλές φορές ο συνδυασμός τους με υδροκολλοειδή, για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων [73]. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι ότι πολλές φορές παρατηρείται μια κηρώδης ή ταγγισμένη γεύση, επεμβαίνοντας στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος με αρνητικό τρόπο. Ακόμη, δεν προσκολλώνται εύκολα σε υδρόφιλες επιφάνειες όπως είναι αυτές των τεμαχισμένων φρούτων και λαχανικών, μετριάζοντας την εφαρμογή τους σε αυτόν τον τομέα. Οι συνθέσεις που περιλαμβάνουν ένα λιπίδιο διεσπαρμένο σε μια υδροκολλοειδή μήτρα είναι η καλύτερη στρατηγική για την παραγωγή βρώσιμων επικαλύψεων για φρέσκοκομμένα τρόφιμα. Το κερί μέλισσας, τα ακετυλιωμένα μονογλυκερίδια, οι λιπαρές αλκοόλες και τα λιπαρά οξέα, είναι μερικά από τα λιπίδια που έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την επικάλυψη κομμένων φρούτων και λαχανικών, πάντα σε συνδυασμό με πολυσακχαρίτη ή πρωτεΐνη [75].

- Κήροι

Τα κεριά ανήκουν στην κατηγορία των μη πολικών λιπιδίων, είναι αδιάλυτα στο νερό και έτσι διαλύονται σε τυπικούς οργανικούς διαλύτες [76]. Χρησιμοποιούνται ως φραγμός στα αέρια και την υγρασία και για τη βελτίωση της εμφάνισης της επιφάνειας διαφόρων φρούτων και λαχανικών. Εάν εφαρμόζονται σε παχύ στρώμα, πρέπει να αφαιρούνται πριν από την κατανάλωση (ορισμένα τυριά), ενώ όταν χρησιμοποιούνται σε λεπτά στρώματα, θεωρούνται βρώσιμα. Τα κεριά (ιδίως η παραφίνη, το καρναούμπα, το κερί καντελίλας και το κερί μέλισσας) είναι οι πιο αποτελεσματικές βρώσιμες ενώσεις που παρέχουν φραγμό υγρασίας [73].

- Λιπαρά οξέα και μονογλυκερίδια

Τα λιπαρά οξέα και τα μονογλυκερίδια χρησιμοποιούνται στις επιστρώσεις κυρίως ως γαλακτωματοποιητές και παράγοντες διασποράς. Τα λιπαρά οξέα συνήθως εξάγονται από φυτικά έλαια, ενώ τα μονογλυκερίδια παρασκευάζονται με trans-εστέρηση της γλυκερόλης και

της τριγλυκερόλης. Το ακετυλιωμένο μονογλυκερίδιο εμφανίζει το μοναδικό χαρακτηριστικό ότι στερεοποιείται από τη λιωμένη κατάσταση σε ένα εξαίρετο, κηρώδες στερεό. Η διαπερατότητα των υδρατμών αυτού του φιλμ είναι πολύ μικρότερη από εκείνη των φιλμ πολυσακχαριτών με εξαίρεση τη μεθυλοκυτταρίνη ή την κυτταρίνη του μεθυλίου [73].

5.4.3 Σύνθετες και διστρωματικές μεμβράνες

Σκοπός της χρήσης σύνθετων ή διστρωματικών μεμβρανών είναι ο συνδυασμός των ευεργετικών ιδιοτήτων των παραπάνω συστατικών ώστε να δημιουργηθεί ένα φιλμ με βελτιωμένα χαρακτηριστικά, αποδοτικότερο στη συντήρηση ενός τροφίμου. Αυτές οι επικαλύψεις μπορεί να είναι ετερογενείς στη φύση, αποτελούμενες από ένα μείγμα πολυσακχαριτών, πρωτεϊνών ή/και λιπιδίων. Οι πιθανοί συνδυασμοί είναι:

1. Πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες
2. Πρωτεΐνες και λιπίδια
3. Πολυσακχαρίτες και λιπίδια
4. Συνθετικά και φυσικά πολυμερή

Αυτά τα ετερογενή φιλμ παρασκευάζονται είτε με τη μορφή γαλακτώματος, εναιωρήματος ή διασποράς των μη αναμίξιμων συστατικών, είτε σε διαδοχικά στρώματα (πολυστρωματική επικάλυψη), είτε με τη μορφή διαλύματος σε κοινό διαλύτη [73].

Ο συνδυασμός υδροκολλοειδών και λιπιδίων έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία ως μέσο για τη βελτίωση των χαρακτηριστικών φραγμού των βρώσιμων επικαλύψεων που καλύπτουν τα φρέσκα φρούτα και λαχανικά. Αυτή η στρατηγική εκμεταλλεύεται τις καλές ιδιότητες φραγμού νερού των λιπιδίων και τις καλές ιδιότητες φραγμού αερίων και μηχανικές ιδιότητες των υδροκολλοειδών. Οι σύνθετες μεμβράνες είναι λιγότερο αποτελεσματικές ως φραγμοί στα αέρια και τους υδρατμούς από τις μεμβράνες διπλής στιβάδας, καθώς η επιφάνεια των φρούτων επικαλυμμένων με σύνθετες μεμβράνες καλύπτεται μόνο από ένα συστατικό κάθε φορά, καθώς οι επικαλύψεις σχηματίζονται από μια μήτρα όπου εναλλάσσονται λιπίδια και υδροκολλοειδή.

Παράδειγμα εφαρμογής της τεχνολογίας αυτής είναι η αρχική επικάλυψη κομμένου μήλου σε κυλινδρικές φέτες με ένα μείγμα πολυσακχαριτών (πηκτίνη, καραγεννάνη, αλγινικό και μικροκρυσταλλική κυτταρίνη) και στη συνέχεια, η δημιουργία μιας δεύτερης στρώσης με ακετυλιωμένο μονογλυκερίδιο. Παρατηρήθηκε μείωση της απώλειας νερού κατά 12 με 14 φορές σε σχέση με μη επικαλυμμένα μήλα, καθώς και μείωση 50-75% της εσωτερικής συγκέντρωσης οξυγόνου [75].

5.5 Πρόσθετα εδώδιμων επικαλύψεων

Πέρα από τις πρώτες ύλες στις οποίες βασίζονται οι μεμβράνες, πολλές φορές χρησιμοποιούνται διάφορα πρόσθετα συστατικά με σκοπό τη βελτίωση των λειτουργικών, θρεπτικών, οργανοληπτικών ή/και μηχανικών ιδιοτήτων της και την περεταίρω εφαρμογή τους σε τρόφιμα [75]. Μερικά από αυτά τα συστατικά αναλύονται παρακάτω.

5.5.1 Πλαστικοποιητές

Στις περισσότερες περιπτώσεις, και ιδιαίτερα στις πρωτεΐνες, το διάλυμα της επικάλυψης χρειάζεται την παρουσία ενός πλαστικοποιητή, προκειμένου να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες του, παράγοντας μια πιο εύκαμπτη και ανθεκτική μεμβράνη. Αυτό επιτυγχάνεται επειδή συνδυάζονται με τα κύρια συστατικά των μεμβρανών και διασκορπίζονται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, μειώνοντας την ακαμψία των δομών. Έχουν συνήθως χαμηλό μοριακό βάρος και η συγκέντρωση τους στο διάλυμα κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα [75]. Επιπλέον, οι πλαστικοποιητές μειώνουν την ενέργεια ενεργοποίησης για τη διάχυση των αερίων και ατμούς μέσω της μεμβράνης [82]. Το νερό αποτελεί φυσικό και αποτελεσματικό πλαστικοποιητή σε υδρόφιλες επιστρώσεις, ωστόσο οι πιο συνηθισμένοι πλαστικοποιητές που προστίθενται σε επιστρώσεις είναι η γλυκερόλη, τα λιπαρά οξέα, η σορβιτόλη, η προπυλενογλυκόλη, τα μονογλυκερίδια, η μανιτόλη και η σακχαρόζη [66, 75].

5.5.2 Γαλακτωματοποιητές

Οι γαλακτωματοποιητές είναι επιφανειοδραστικοί παράγοντες αμφίφιλης φύσης που μπορούν να μειώσουν την επιφανειακή τάση της διεπιφάνειας νερού-λιπιδίων ή της επιφάνειας νερού-αέρα. Κατ΄ επέκταση μειώνεται η επιφανειακή ενεργότητα του νερού, καθώς και η απώλεια νερού. Ο ρόλος τους είναι καθοριστικός για το σχηματισμό μεμβρανών πρωτεϊνών ή πολυσακχαριτών που περιέχουν σωματίδια γαλακτώματος λιπιδίων. Επίσης. οι γαλακτωματοποιητές τροποποιούν την επιφανειακή ενέργεια για να ελέγχουν την πρόσφυση και την ικανότητα διαβροχής της επιφάνειας του φιλμ. Οδηγούν σε μεμβράνες με μεγάλη σταθερότητα. Στους γαλακτωματοποιητές ανήκουν τα λιπαρά οξέα, η αιθυλενογλυκόλη, εστέρες λιπαρών οξέων καθώς και συνδυασμός λιπαρών οξέων με αλκοόλη [77, 82].

5.5.3 Βιοδραστικές Ουσίες

Για την επίτευξη φιλμ καλύτερης ποιότητας, μπορούν να ενσωματωθούν στις εδώδιμες επικαλύψεις βιοδραστικά συστατικά, όπως είναι τα αντιοξειδωτικά και οι αντιμικροβιακοί παράγοντες. Παρέχουν πρόσθετες ενεργές λειτουργίες στο βρώσιμο σύστημα μεμβράνης και επικάλυψης για την προστασία των τροφίμων από την οξείδωση και τη μικροβιακή αλλοίωση, με αποτέλεσμα τη βελτίωση της ποιότητας και την ενίσχυση της ασφάλειας.

Η χρήση βρώσιμων επικαλύψεων ως φορέων αντιμικροβιακών ενώσεων είναι μια πιθανή εναλλακτική λύση για τη βελτίωση της ασφάλειας των προϊόντων, ιδιαίτερα σε φρεσκοτεμαχισμένα φρούτα και λαχανικά. Ο φυσικός και χημικός φραγμός που παρέχει η επιδερμίδα, ο οποίος εμποδίζει την ανάπτυξη μικροβίων στην επιφάνεια του καρπού, καταργείται κατά τη διάρκεια της αποφλοίωσης. Η εμβάπτιση υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν αντιμικροβιακά είναι ο πιο πρακτικός τρόπος για την παράταση της μικροβιακής σταθερότητας των φρούτων και των λαχανικών. Ωστόσο, η εφαρμογή αντιμικροβιακών παραγόντων απευθείας στην επιφάνεια του τροφίμου μπορεί να έχει περιορισμένα οφέλη, επειδή οι δραστικές ουσίες εξουδετερώνονται ή διαχέονται γρήγορα από την επιφάνεια στο τρόφιμο, περιορίζοντας έτσι την επίδραση της αντιμικροβιακής ένωσης. Υπό αυτή την έννοια, οι αντιμικροβιακές βρώσιμες επιστρώσεις και επιχρίσματα μπορούν να παρέχουν αυξημένα

ανασταλτικά αποτελέσματα κατά των βακτηρίων αλλοίωσης και των παθογόνων βακτηρίων διατηρώντας αποτελεσματικές συγκεντρώσεις των δραστικών ενώσεων στις επιφάνειες των τροφίμων, αποφεύγοντας τη διάχυση τους στους ιστούς. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες αντιμικροβιακών ουσιών που μπορούν δυνητικά να ενσωματωθούν σε βρώσιμα υλικά και επιστρώσεις, όπως οργανικά οξέα (οξικό, βενζοϊκό, γαλακτικό, προπιονικό, σορβικό), εστέρες λιπαρών οξέων (μονολαυρικό γλυκερύλιο), πολυπεπτίδια (λυσοζύμη, υπεροξειδάση, λακτοφερρίνη, νισίνη), φυτικά αιθέρια έλαια (κανέλα, ρίγανη, λεμονόχορτο), νιτρώδη και θειώδη [66, 73].

Τα φυτικά αιθέρια έλαια παράγονται από τα αρωματικά φυτά ως δευτερογενείς μεταβολίτες και αποτελούν ελαιώδη, πτητικά υγρά με έντονη οσμή και πυκνότητα χαμηλότερη από εκείνη του νερού. Συνιστούν εξαιρετικά εναλλακτικές λύσεις για τα χημικά συντηρητικά και η χρήση τους στα τρόφιμα ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις για ελάχιστα επεξεργασμένα φυσικά προϊόντα. Αρκετές βιολογικές ιδιότητες έχουν αποδοθεί στα αιθέρια έλαια όπως εντομοαπωθητικές, αντι-νοσηροληπτικές, αντικαρκινικές, αντιφλεγμονώδεις, αντιοξειδωτικές, αντι-ιικές και αντιμικροβιακές [83]. Τα αιθέρια έλαια χαρακτηρίζονται ως "γενικά αναγνωρισμένα ως ασφαλή" (GRAS) και χρησιμοποιούνται ως αρωματικοί παράγοντες σε διάφορα τρόφιμα [84].

Η δραστικότητα των αιθέριων ελαίων και των δραστικών συστατικών τους όπως των φαινολικών ενώσεων τους, έχει μελετηθεί ευρέως κατά πολλών μικροοργανισμών, συμπεριλαμβανομένων πολλών παθογόνων [73]. Αν και ο μηχανισμός δράσης τους δεν έχει μελετηθεί με μεγάλη λεπτομέρεια, φαίνεται ότι η εν λόγω δράση οφείλεται βασικά στην υδροφοβικότητά τους. Τα συστατικά των αιθέριων ελαίων είναι ικανά να διαταράξουν και να διεισδύσουν στη λιπιδική δομή της κυτταρικής μεμβράνης των βακτηρίων, διαταράσσοντας τις κυτταρικές δομές και καθιστώντας τες πιο διαπερατές. Άλλες μελέτες έχουν δείξει ότι ορισμένα συστατικά είναι ικανά να δρουν στις πρωτεΐνες της κυτταροπλασματικής μεμβράνης ή να αναστέλλουν τη δραστηριότητα ορισμένων ενζύμων που εμπλέκονται σε μεταβολικές οδούς του κυττάρου [83]. Η χρήση των αιθέριων ελαίων για τον έλεγχο της μικροβιακής ανάπτυξης , ιδιαίτερα σε μύκητες, μούχλες, ζύμες και μεσόφιλους μικροοργανισμούς, στα τρόφιμα έχει προταθεί για διάφορα φρούτα και λαχανικά. Τα αρνητικά κατά Gram βακτήρια βρέθηκαν να είναι πιο ανθεκτικά στην επίδραση των αιθέριων ελαίων από ό,τι τα θετικά κατά Gram, γεγονός που πιστεύεται ότι οφείλεται στις διαφορές στη δομή του κυτταρικού τοιχώματος.

Πέρα της αντιμικροβιακής τους δράσης παρουσιάζουν ταυτόχρονα και αντιοξειδωτικές ικανότητες, καθώς μπορούν να παρεμποδίσουν ή να επιβραδύνουν αντιδράσεις οξείδωσης που αλλοιώνουν την ποιότητα διαφόρων τροφίμων, παρατείνοντας έτσι τον χρόνο ζωής τους. Για παράδειγμα, οι αντιοξειδωτικές ενώσεις των αιθέριων ελαίων είναι ικανές να περιορίσουν την απώλεια ασκορβικού οξέος (βιταμίνη C), το οποίο είναι επιρρεπές στην αποικοδόμησή του από το οξυγόνο.

Εκτός από την αντιοξειδωτική και αντιμικροβιακή δράση, είναι ικανά, χάρη στην υδρόφοβη φύση τους, να βελτιώσουν την παρεμποδιστική ικανότητα των μεμβρανών στο νερό, μειώνοντας έτσι φαινόμενα απώλειας νερού σε διάφορα τρόφιμα. Αν και, τα αιθέρια έλαια δεν χρησιμοποιούνται

κυρίως ως αντι-μαυριστικοί παράγοντες, εξακολουθούν να έχουν επίδραση στα ένζυμα που μπορεί να είναι υπεύθυνα για το μαύρισμα, π. χ. πολυφαινολική οξειδάση [84].

Η εφαρμογή τους στα τρόφιμα είναι ακόμη περιορισμένη λόγω των επιπτώσεών τους στις οργανοληπτικές ιδιότητες των τροφίμων (κυρίως οσμή και γεύση), καθώς περιέχουν υψηλό ποσοστό αρωματικών ενώσεων, και της ποικίλης δραστηριότητάς τους στα τρόφιμα λόγω αλληλεπιδράσεων με τα συστατικά των τροφίμων [73]. Η ενσωμάτωση αιθέριων ελαίων ή των συστατικών τους σε βρώσιμες επικαλύψεις μπορεί να μειώσει τη μηχανική αντοχή σε ρήξη λόγω των δομικών ασυνεχειών που προκαλεί η φάση που διασκορπίζεται στο λάδι [83]. Ακόμη, παρουσιάζουν κάποια θέματα τοξικότητας, ιδιαίτερα σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Έχει βρεθεί πως όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του αιθέριου ελαίου, τόσο καλύτερη η αντιοξειδωτική και αντιμικροβιάκη δράση της μεμβράνης. Από τα προηγούμενα συμπεραίνεται ότι, θεωρείται πολύ σημαντικό τα αιθέρια έλαια και τα τρόφιμα, στα οποία προστίθενται, να είναι συμβατά μεταξύ τους, αλλά και να προστίθενται στη μικρότερη δυνατή συγκέντρωση που θα εμφανίσει δράση, ώστε το τελικό προϊόν να είναι αποδεκτό από τους καταναλωτές [84, 85].

Τα αντιοξειδωτικά χρησιμοποιούνται για την προστασία από την οξειδωτική τάγγιση, την υποβάθμιση και την ενζυμικό μαύρισμα σε φρούτα και λαχανικά. Το ασκορβικό οξύ και ορισμένα αμινοξέα που περιέχουν θείο, όπως η κυστεΐνη και η γλουταθειόνη έχουν μελετηθεί ευρέως, μεμονωμένα και σε συνδυασμό, για την ικανότητά τους να αποτρέπουν το ενζυμικό μαύρισμα, να χρησιμεύουν ως θειώδεις υποκατάστατα και για τη βελτίωση της διάρκειας ζωής των ελάχιστα επεξεργασμένων φρούτων. Αρκετοί συγγραφείς έχουν μελετήσει την ενσωμάτωση πολλούς από αυτούς τους αντιοξειδωτικούς παράγοντες σε βρώσιμες μεμβράνες που χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη ελάχιστα επεξεργασμένων φρούτων. Ωστόσο, οι περισσότεροι από αυτούς τους παράγοντες κατά του μαυρίσματος είναι υδρόφιλες ενώσεις και μπορεί να αυξήσουν το ρυθμό μετάδοσης των υδρατμών και να προκαλέσουν απώλεια νερού όταν ενσωματώνονται σε επιστρώσεις [66].

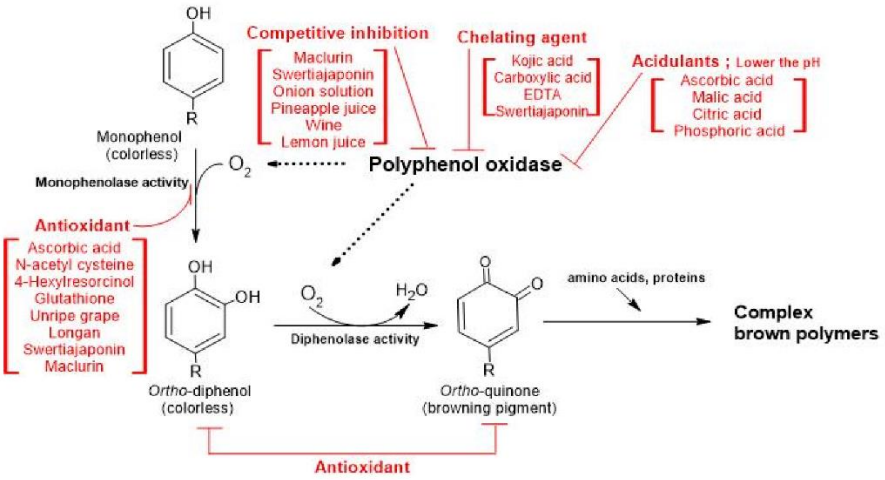
Στη συνέχεια παρουσιάζονται το ασκορβικό οξύ και το αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου καθώς και η χρήση τους ως πρόσθετα στις εδώδιμες επικαλύψεις των οποίων η δράση μελετήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής.

5.5.3.1 Ασκορβικό οξύ

Το L-ασκορβικό οξύ ή βιταμίνη C είναι η πιο γνωστή από όλες τις υδατοδιαλυτές βιταμίνες. Είναι αναντικατάστατη για τον άνθρωπο και πρέπει να τη λαμβάνει καθημερινά από τη διατροφή του, καθώς ο ανθρώπινος οργανισμός δεν έχει τη δυνατότητα να τη συνθέσει μόνος του όπως τα περισσότερα θηλαστικά. Συναντάται σε μορφή κρυσταλλικού, λευκού ή υπόλευκου στερεού και έχει δομή υδατάνθρακα. Πέρα από τη χρήση του ίδιου αλλά και ορισμένων αλάτων του (με Na, Ca, Mg) σε πολυβιταμινούχα σκευάσματα και διατροφικά συμπληρώματα, το ασκορβικό οξύ χρησιμοποιείται ευρύτατα ως αντιοξειδωτικό συντηρητικό τροφίμων, το οποίο αποτρέπει το μαύρισμα κομμένων φρούτων ή φρουτοπολτών.

Ως αντιοξειδωτική ουσία μικρού μοριακού βάρους, συμβάλλει στην εξουδετέρωση των ελευθέρων ριζών και στην αναστολή των επιβλαβών οξειδωτικών δράσεων στα βασικά βιομόρια των κυττάρων (π.χ. λιπιδική υπεροξείδωση, βλάβες στο DNA, ένζυμα). Οι οξειδωμένες μορφές του ασκορβικού οξέος όπως το δεϋδροασκορβικό οξύ είναι σχετικά αδρανείς και δεν παρουσιάζουν αντίστοιχη αντιοξειδωτική ικανότητα [86].

Το ασκορβικό οξύ χρησιμοποιείται ευρέως ως παράγοντας κατά του μαυρίσματος. Αυτό το οξύ δεν σταματά την ίδια την ενζυματική αντίδραση αλλά καθυστερεί τα επακόλουθα γεγονότα πολυμερισμού, που είναι καθαρά χημικές αντιδράσεις [87]. Ο μηχανισμός που διέπει τη δράση του ασκορβικού οξέος κατά του μαυρίσματος φαίνεται να βασίζεται στην αναγωγική του δράση. Παρόλο που το ασκορβικό οξύ δεν αλληλεπιδρά άμεσα με το ένζυμο πολυφαινολική οξειδάση, αναστέλλει το ενζυμικό μαύρισμα μειώνοντας τα οξειδωμένα υποστρώματα. Άλλες μελέτες πρότειναν επίσης ότι η «αντι-μαυριστική» λειτουργία του ασκορβικού οξέος μπορεί να αποδοθεί στην αναγωγή των ενζυμικά σχηματιζόμενων ο-κινονών στις πρόδρομες διφαινόλες τους, μειώνοντας έτσι τον πολυμερισμό τους σε καφέ χρωστικές. Η δράση του ασκορβικού οξέος στο ενζυμικό μαύρισμα φαίνεται στην εικόνα παρακάτω [88].



Εικόνα 5.5.3-1 Δράση ασκορβικού οξέος στο ενζυμικό μαύρισμα

5.5.3.2 Αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου

Το δεντρολίβανο (Rosmarinus officinalis L.) είναι ένας αειθαλής θαμνώδης θάμνος που αναπτύσσεται κατά μήκος της Μεσογείου Θάλασσας και των υποϊμαλαΐων περιοχών. Καλλιεργείται παγκοσμίως και διαθέτει σημαντικές αντιμικροβιακές, αντιφλεγμονώδεις, αντιοξειδωτικές, αντι-αποπτωτικές, αντιογκογόνες, αντιλοχιστικές και νευροπροστατευτικές ιδιότητες [89].

Η απομόνωση του αιθέριου ελαίου από το φυτό Rosmarinus (φύλλα και άνθη), κυμαίνεται σε 1.3-3.1% απόδοση [90]. Η τυπική διαδικασία εκχύλισης του ελαίου από τα εναέρια μέρη του φυτού, σύμφωνα με τη διαδικασία της Ευρωπαϊκής Φαρμακοποιίας, συμπεριλαμβάνει τη μέθοδο της υδροαπόσταξης με διαλύτη το n-εξάνιο, ο οποίος απομακρύνεται υπό κενό.

Το αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου (Rosemary Essential Oil) είναι ένα άχρωμο ή ωχροκίτρινο υγρό, με χαρακτηριστική οσμή του φυτού, και αποτελείται κυρίως από μονοτερπένια όπως η 1,8-κινεόλη, η καμφορά, το λιμονένιο και το α-πινένιο, στα οποία οφείλεται μεγάλο μέρος της αντιμικροβιακής του δράσης. Η αντιοξειδωτική του δράση οφείλεται εν μέρει στις φαινολικές ομάδες που περιέχει. Λόγω της αντιοξειδωτικής και αντιμικροβιακής του δράσης, το RO είναι σε θέση να παρατείνει τη διάρκεια ζωής των προϊόντων διατροφής και να διατηρήσει την ποιότητά τους κατά την αποθήκευση. Ως εκ τούτου, έχει ήδη χρησιμοποιηθεί ως βιοσυντηρητικό στη βιομηχανία τροφίμων [91].

5.6 Τεχνικές εφαρμογής εδώδιμων επικαλύψεων

Η αποτελεσματικότητα της επιλεγμένης εδώδιμης μεμβράνης σε ένα τρόφιμο, επηρεάζεται από τη μέθοδο με την οποία εφαρμόζεται πάνω σε αυτό. Η επιλογή της τεχνικής εναπόθεσης της επικάλυψης εξαρτάται από τη φύση του τροφίμου που προορίζεται προς επικάλυψη, τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας και τον πρωταρχικό στόχο της επικάλυψης. Συγκεκριμένα, βασικοί παράγοντες αποτελούν οι φυσικές παράμετροι των τρόφιμων όπως το σχήμα και το μέγεθος, το επιθυμητό πάχος επικάλυψης καθώς και τα φυσικά χαρακτηριστικά της επικάλυψης όπως είναι η επιφανειακή τάση, η πυκνότητα και το ιξώδες τους.

Η διαδικασία εφαρμογής του διαλύματος βρώσιμης επικάλυψης σε προϊόντα τροφίμων συνοδεύεται από τη διαδικασία πρόσφυσης η οποία περιλαμβάνει τη διάχυση μεταξύ του διαλύματος επικάλυψης και της επιφάνειας του τροφίμου. Το στάδιο διαβροχής της διαδικασίας εφαρμογής της επικάλυψης είναι ζωτικής σημασίας, διότι όταν η συγγένεια της επικάλυψης με το προϊόν είναι αποτελεσματική, ο χρόνος που απαιτείται για μια τέτοια εργασία θα είναι ελάχιστος [92].

Γενικότερα, οι βρώσιμες μεμβράνες μπορούν να παραχθούν χρησιμοποιώντας είτε διαδικασίες υγρής χύτευσης είτε ξηρές διεργασίες (εκβολή). Η υγρή χύτευση χρησιμοποιείται στις περισσότερες περιπτώσεις, σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα. Χρησιμοποιούνται υγροί διαλύτες (συνήθως νερό και/ή αιθανόλη, για λόγους βρωσιμότητας), ώστε τα υλικά να βρίσκονται διαλυμένα ή σε διεσπαρμένη φάση. Το φιλμ μπορεί να σχηματιστεί στην επιφάνεια του τροφίμου με τρεις τρόπους [77]:

1. <u>Εμβάπτιση</u>: Η εμβάπτιση είναι η πιο συνηθισμένη μέθοδος επικάλυψης στο προϊόν, χάρη στην απλότητα και το χαμηλό κόστος της. Το τρόφιμο βυθίζεται στο γαλάκτωμα/διάλυμα επικάλυψης με σταθερή ταχύτητα και η παραμονή του σε αυτό εξασφαλίζει αρκετή ποσότητα διαλύματος για την ύγρανση του υποστρώματος και την πλήρη αλληλεπίδραση μεταξύ τροφίμου και μήτρας επικάλυψης. Στη συνέχεια, διαλύτης και η περίσσεια υγρού εξατμίζονται από την επιφάνεια των τροφίμων με τη χρήση

διαδικασίας θέρμανσης και ξήρανσης. Το προϊόν ξηραίνεται είτε σε θερμοκρασία δωματίου είτε με τη βοήθεια ενός ξηραντήρα όταν το πλεόνασμα της επικάλυψης αποστραγγίζεται. Έχει αποδειχθεί ότι το πάχος των υγρών επικαλυμμένων μεμβρανών εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του διαλύματος επικάλυψης, όπως η πυκνότητα, το ιξώδες, η επιφανειακή τάση, καθώς και ο ρυθμός απόσυρσης της επιφάνειας [92]. Η μέθοδος σχηματίζει λεπτά φιλμ στην επιφάνεια του τροφίμου, οπότε είναι πιθανό να απαιτούνται περισσότερες από μια εμβαπτίσεις, ώστε να επιτευχθεί πλήρης κάλυψη του. Ενδείκνυται για τρόφιμα ανομοιόμορφου σχήματος [77].

2. Ψεκασμός: Η μέθοδος του ψεκασμού βασίζεται στην αύξηση της επιφάνειας του υγρού μέσω του σχηματισμού σταγονιδίων και τη διανομή τους στην επιφάνεια του τροφίμου με ένα σύνολο ακροφύσιων. Μπορεί να γίνει με τη χρήση ή μη αέρα. Στον ψεκασμό υπό πίεση, η βρώσιμη επικάλυψη εφαρμόζεται στα τρόφιμα με τη χρήση πίεσης χωρίς τη χρήση αέρα. Τα ακροφύσια μικρού μεγέθους χρησιμοποιούνται για τη διέλευση ενέργειας υψηλής πίεσης ώστε να παρέχουν επιφανειακή τάση και υψηλό ιξώδες του διαλύματος επικάλυψης για την εφαρμογή σε προϊόντα τροφίμων. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, η πίεση διατηρείται κάτω από 3,5 bar για να αποφευχθεί η εξουδετέρωση του συστήματος σχηματισμού φιλμ. Στο ψεκασμό με αέρα, το ρεύμα αέρα υψηλής ταχύτητας περιβάλλει το ρευστό που ρέει από ένα σωλήνα με χαμηλή ταχύτητα. Η τριβή ρευστού-αέρα επιταχύνει και διαταράσσει τη ροή του υγρού ρευστού και προκαλεί ψεκασμό. Είναι οικονομικά αποδοτική μέθοδος εφαρμογής ψεκασμού. Η τεχνολογία του ψεκασμού προσφέρει επικάλυψη με ομοιόμορφο πάχος και τη δυνατότητα για πολυστρωματικές εφαρμογές [92]. Χρησιμοποιείται κυρίως σε τρόφιμα μεγαλύτερης επιφάνειας αλλά δεν συνιστάται για διαλύματα επικαλύψεων με μεγάλο ιξώδες.
3. Επάλειψη: Η μέθοδος αυτή αφορά μόνο τα διαλύματα επικαλύψεων από υδροκολλοειδή (πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες). Βασικό πλεονέκτημα αποτελεί η ρύθμιση του βαθμού εξάπλωσης της επικάλυψης στην επιφάνεια του τροφίμου και συνεπώς του πάχους της, με τη βοήθεια κατάλληλου εξοπλισμού.

Σε αντιστοιχία με την κάθε μέθοδο επικάλυψης, το διάλυμα εφαρμόζεται σε επίπεδες επιφάνειες είτε με κύλινδρο εμβάπτισης, ψεκαστήρα ή διστρωτήρα. Ακολουθεί ξήρανση, ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης μέσω εξάτμισης.

Η ξηρή μέθοδος παραγωγής φιλμ χρησιμοποιείται σπάνια. Περιλαμβάνει την υπό πίεση χύτευση των υλικών επικάλυψης σε καλούπι και χρήση της εκβολής για την παραλαβή του φιλμ [77]. Τα μειονεκτήματα της μεθόδου περιλαμβάνουν τον περιορισμό της μεθόδου σε πρώτες ύλες ανθεκτικές στη θερμοκρασία και χαμηλής υγρασίας, γεγονός που περιορίζει τη χρήση ορισμένων πολυμερών αλλά και το υψηλό κόστος του εξειδικευμένου απαιτούμενου εξοπλισμού [92].

6 Εγκλεισμός

6.1 Ορισμός εγκλεισμού

Ο εγκλεισμός ή ενθυλάκωση αποτελεί μια τεχνική που χρησιμοποιείται εκτενώς στη βιομηχανία τροφίμων, ιδίως στην παραγωγή λειτουργικών και ειδικών τροφίμων και στην καινοτομία

προϊόντων. Ορίζεται ως η διεργασία κατά την οποία μια ουσία (δραστικός παράγοντας), σε στερεά, υγρή ή αέρια μορφή, παγιδεύεται (φυσικά ή μοριακά) σε μια άλλη ουσία, (υλικό τοιχώματος), με στόχο την προστασία του από δυσμενείς περιβαλλοντικές συνθήκες και την ελεγχόμενη απελευθέρωση του υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Η ενθυλακωμένη ουσία, εκτός από δραστικό παράγοντα, μπορεί να ονομαστεί πυρήνας, εσωτερική φάση, ενεργό συστατικό, ωφέλιμο φορτίο, υλικό πλήρωσης ή εσωτερική φάση. Η ουσία που ενθυλακώνει ονομάζεται συχνά μεμβράνη, μήτρα, κέλυφος, εξωτερική φάση, επικαλυπτικό υλικό ή μέσο, υπόστρωμα , φορέας ή τοίχωμα. Από τη διαδικασία του εγκλεισμού συνήθως λαμβάνονται σωματίδια με διάμετρο λίγων νανομέτρων έως μερικών χιλιοστών ή ίνες ενώ πιο σπάνια σωματίδια που περιέχουν πυρήνα με ακανόνιστο σχήμα [93, 94]

6.2 Σκοποί εφαρμογής εγκλεισμού

Ο εγκλεισμός βρίσκει εφαρμογές σε πολλούς βιομηχανικούς κλάδους, με κυριότερους τη βιομηχανία τροφίμων, φαρμάκων και καλλυντικών. Αυτό συμβαίνει χάρη στα πολλαπλά οφέλη που προσφέρει η ενθυλάκωση βιοδραστικών συστατικών. Μερικά από αυτά είναι [93, 95-97]:

- ✓ Προστασία των βιοδραστικών συστατικών κατά την επεξεργασία και αποθήκευσή τους υπό συνθήκες που μπορούν να επηρεάσουν τη σταθερότητά τους (φως, θερμότητα, υγρασία, O_2, ένζυμα και άλλους χημικούς παράγοντες). Μειώνοντας την έκθεση των ευαίσθητων μορίων σε δυσμενείς περιβαλλοντικούς παράγοντες, μπορεί να αυξηθεί η σταθερότητα και η διάρκεια ζωής των βιοδραστικών ουσιών.
- ✓ Προστασία από ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις της βιοδραστικής ουσίας με το φάρμακο, καλλυντικό ή τρόφιμο στο οποίο έχει προστεθεί.
- ✓ Ελεγχόμενη και/ή στοχευμένη απελευθέρωση των ενθυλακωμένων βιοδραστικών μορίων στη μήτρα του τροφίμου κατά την αποθήκευση, κατανάλωση και διέλευσή τους από διάφορα περιβάλλοντα του ανθρώπινου πεπτικού συστήματος (pH, πεπτικά υγρά κ.λπ.), προστατεύοντας τα π.χ. από την αποικοδόμηση και τον μεταβολισμό της πρώτης διόδου.
- ✓ Μειωμένη εξάτμιση πτητικών συστατικών, όπως αρωματικές ενώσεις ή αιθέρια έλαια.
- ✓ Συγκάλυψη ανεπιθύμητων γεύσεων (π.χ. πικράδα υδρολυμένων πρωτεϊνών και βιοδραστικών πεπτιδίων από διαφορετικές πηγές) και οσμών των βιοδραστικών συστατικών.
- ✓ Διατήρηση του αρώματος των βιοδραστικών ουσιών κατά την αποθήκευση του προϊόντος στο οποίο ενσωματώθηκαν.
- ✓ Μετατροπή βιοδραστικών συστατικών σε πρώτες ύλες που μπορούν εύκολα να ενσωματωθούν σε σκευάσματα τροφίμων με σκοπό την τροποποίηση των οργανοληπτικών ιδιοτήτων ή την εκτέλεση μιας φυσιολογικής λειτουργίας στο ανθρώπινο σώμα.
- ✓ Βελτίωση της ανθρώπινης διατροφής με την παραγωγή τροφίμων με ανώτερα χαρακτηριστικά και πρόσθετα όπως βιταμίνες και ιχνοστοιχεία.
- ✓ Τροποποίηση των φυσικών χαρακτηριστικών του αρχικού υλικού, π.χ. μετατροπή υγρών ουσιών σε στερεή μορφή, προκειμένου να επιτραπεί ο ευκολότερος χειρισμός, να

βοηθηθεί ο διαχωρισμός των συστατικών του μείγματος που διαφορετικά θα αντιδρούσαν μεταξύ τους και να εξασφαλιστεί επαρκής συγκέντρωση και ομοιόμορφη διασπορά ενός δραστικού παράγοντα.

6.3 Επιλεγμένοι φορείς εγκλεισμού

Η σταθερότητα του δραστικού συστατικού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη δομή και τη λειτουργικότητα της μήτρας του κελύφους, τις συνθήκες επεξεργασίας και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ πυρήνα και κελύφους, εάν υπάρχουν [94].

Πολλές ουσίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επικάλυψη ή τον εγκιβωτισμό στερεών, υγρών ή αερίων διαφορετικών τύπων και ιδιοτήτων. Ωστόσο, οι κανονισμοί για τα πρόσθετα τροφίμων είναι πιο αυστηροί από ό,τι για τα φαρμακευτικά προϊόντα. Διαφορετικές ενώσεις, ευρέως αποδεκτές για την ενθυλάκωση φαρμάκων, δεν έχουν εγκριθεί για χρήση στη βιομηχανία τροφίμων, επειδή πολλές από αυτές τις ουσίες δεν έχουν πιστοποιηθεί για εφαρμογές σε τρόφιμα ως "γενικά αναγνωρισμένες" ως ασφαλή" (GRAS) υλικά.

Τα σημαντικότερα κριτήρια για την επιλογή ενός υλικού ενθυλάκωσης είναι η λειτουργικότητα που πρέπει να παρέχουν οι ενθυλακώσεις στο τελικό προϊόν, οι πιθανοί περιορισμοί για το υλικό επικάλυψης, η συγκέντρωση των ενθυλακώσεων, ο τύπος απελευθέρωσης, οι απαιτήσεις σταθερότητας και οι περιορισμοί κόστους. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για το σχεδιασμό του προστατευτικού κελύφους των ενθυλακώσεων πρέπει να είναι κατάλληλα για τρόφιμα, βιοδιασπώμενα και ικανά να σχηματίζουν φραγμό μεταξύ της εσωτερικής φάσης και του περιβάλλοντός της. Η πλειονότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται για ενθυλάκωση στον τομέα των τροφίμων είναι βιομόρια. Εκτός από το να είναι φυσικά, τα υλικά πρέπει να παρέχουν τη μέγιστη δυνατή προστασία του δραστικού υλικού από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, να συγκρατούν τα δραστικά μέσα στη δομή των καψουλών κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ή της αποθήκευσης υπό διάφορες συνθήκες, να μην αντιδρούν με το ενθυλακωμένο υλικό, να έχουν καλή ρεολογική χαρακτηριστικά σε υψηλή συγκέντρωση, εάν είναι απαραίτητο, και να έχει εύκολη ικανότητα εργασίας κατά την ενθυλάκωση.

Μεταξύ όλων των υλικών, τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα για ενθυλάκωση σε εφαρμογές τροφίμων είναι:

- Πολυσακχαρίτες όπως το άμυλο και τα παράγωγά του, οι δεξτρίνες, οι μαλτοδεξτρίνες, η πολυδεξτρόζη και η κυτταρίνη και τα παράγωγά τους
- Φυτικά εκκρίματα και εκχυλίσματα π.χ. αραβικό κόμμι, πηκτίνες και διαλυτοί πολυσακχαρίτες σόγιας
- Θαλάσσια εκχυλίσματα όπως οι καραγεννάνες και τα αλγινικά
- Μικροβιακοί και ζωικοί πολυσακχαρίτες όπως η δεξτράνη, η χιτοζάνη, η ξανθάνη και η γελάνη.
- Πρωτεΐνες γάλακτος και ορού γάλακτος π.χ. καζεΐνες, ζελατίνη και γλουτένη
- Λιπίδια κατάλληλα για εφαρμογές σε τρόφιμα όπως τα λιπαρά οξέα και οι λιπαρές αλκοόλες, οι κήροι, τα γλυκερίδια και τα φωσφολιπίδι

- Άλλα υλικά όπως PVP, παραφίνη, σέλλα, ανόργανα υλικά

Είναι αδύνατο να αριθμηθούν όλα τα κριτήρια για την επιλογή του κατάλληλου υλικού για ενθυλάκωση. Σίγουρα, ο τύπος ενός δραστικού και τα χαρακτηριστικά του, καθώς και η εφαρμογή για την οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθούν τα ενθυλακωμένα προϊόντα είναι τα πρώτα στον κατάλογο. Εκτός από αυτό, ο περιορισμός του κόστους παραμένει βασικός παράγοντας για την επιλογή των καταλληλότερων υλικών. Όποιο και αν είναι το εν λόγω υλικό, η μετατροπή των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του υλικά θα αποτελέσουν την προϋπόθεση για την επιτυχή ανάπτυξη προϊόντων τροφίμων. Επομένως, είναι απαραίτητη προϋπόθεση η μελέτη και η ανάλυση όλων των ιδιοτήτων του υλικού του δυνητικού τοιχώματος, προκειμένου να εξαχθεί το συμπέρασμα και να προβλεφθεί η συμπεριφορά του υπό τις συνθήκες που επικρατούν στα σκευάσματα τροφίμων [95].

Ωστόσο, στην πράξη, είναι δύσκολο ένας φορέας εγκλεισμού να πληροί όλα τα αναφερθέντα κριτήρια και έτσι συνήθως χρησιμοποιούνται ως φορείς εγκλεισμού μίγματα πολλαπλών υλικών τοιχώματος.

Ακολούθως, αναλύονται οι φορείς εγκλεισμού που επιλέχθηκαν στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής.

6.3.1 Πρωτεΐνη ορού γάλακτος

Δομικά, οι πρωτεΐνες ορού γάλακτος είναι σφαιροειδείς, υδατοδιαλυτές πρωτεΐνες και αντιπροσωπεύουν περίπου το 20% του συνολικού κλάσματος πρωτεΐνης στο βόειο γάλα. Τα βασικά πρωτεινικά κλάσματα από τα οποία συνίστατι είναι η β-λακτοσφαιρίνη (β-Lg), η α-λακταλβουμίνη (α-Lb), η βόεια αλβουμίνη ορού (BSA), οι ανοσοσφαιρίνες, η λακτοφερρίνη, άλλες δευτερεύουσες πρωτεΐνες, όπως ένζυμα (π.χ. λακτοϋπεροξειδάση, υπεροξειδική δισμουτάση, παράγοντας ενεργοποίησης αιμοπεταλίων ακετυλοϋδρολάση και αλκαλινοφωσφατάση), οστεοποντίνη, παράγοντες τριφυλλιού και αρκετοί αυξητικοί παράγοντες. Οι πιο σημαντικές λειτουργικές ιδιότητες της πρωτεΐνης ορού γάλακτος είναι η υψηλή υδατική διαλυτότητά τους καθώς και η ικανότητά τους να σταθεροποιούν τους αφρούς, να τροποποιούν την υφή, να σχηματίζουν τζελ και να βελτιώνουν τις αισθητηριακές ιδιότητες διαφορετικών τροφίμων που είναι ενισχυμένα με αυτά τα υλικά. Επιπλέον, οι πρωτεΐνες ορού γάλακτος εμφανίζουν εξαιρετικές γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται ως μήτρες ενθυλάκωσης για την προστασία άλλων λειτουργικών συστατικών [98]. Η καλή ικανότητα εγκλεισμού που παρουσιάζει οφείλεται στις γαλακτωματοποιητικές της ιδιότητες αλλά και στην ιδιότητα σχηματισμού μεμβράνης και έτσι είναι ικανή να παγιδεύει αποτελεσματικά πτητικές και άλλες ενώσεις στην άμορφη (μετά τη ξήρανση) μήτρα. Η αντιοξειδωτική δράση που παρουσιάζει ενισχύει τα πλεονεκτήματα της ως μήτρα εγκλεισμού, αφού της προσδίδει την ικανότητα να προστατεύει το ενεργό συστατικό από αντιδράσεις οξείδωσης [93].

Οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος είναι διαλυτές σε pH 4,6 στους 20°C. Η αύξηση της θερμοκρασίας, η αλλαγή του pH, η προσθήκη χημικών ουσιών (αποσταθεροποιητικές συνδιαλυμένες ουσίες) ή ενζύμων και η εφαρμογή υψηλής πίεσης είναι μερικές από τις

διαδικασίες μετουσίωσης που μπορούν να οδηγήσουν σε ξεδίπλωμα των πολυπεπτιδικών αλυσίδων των πρωτεϊνών ορού γάλακτος, σε συσσωμάτωση και τελικά σε ζελατινοποίηση. Κατά τη μετουσίωση, οι ασθενείς δεσμοί που εμπλέκονται στη δομή της δευτεροταγούς, τριτοταγούς και τεταρτοταγούς πρωτεΐνης σπάνε (ξεδιπλώνονται), ακολουθούμενες από συσσωμάτωση των μετουσιωμένων πρωτεϊνικών μορίων. Δηλαδή, το ξεδίπλωμα προκαλεί έκθεση υδρόφοβων ομάδων από το εσωτερικό της πρωτεΐνης στον διαλύτη, καθώς και την αποκάλυψη δισουλφιδικών δεσμών και ελεύθερων σουλφυδρυλικών ομάδων που γίνονται διαθέσιμες για να σχηματίσουν νέους δεσμούς (αντιδράσεις ανταλλαγής θειόλης-δισουλφιδίου), είτε ενδο-είτε δια-μοριακά [98]. Με την απελευθέρωση των ελεύθερων ομάδων θειόλης, σχηματίζονται διαμοριακοί δισουλφιδικοί δεσμοί (-S-S-), οι οποίοι διαμορφώνουν ένα σταθερό, τρισδιάστατο πρωτεϊνικό δίκτυο, που επιτρέπει την αποτελεσματική ενθυλάκωση του πυρήνα στον φορέα. Παρόλα αυτά, η μετουσίωση της πρωτεΐνης ορού γάλακτος δεν είναι επιθυμητή στον εγκλεισμό καθώς επηρεάζει την ικανότητα γαλακτωματοποίησης και συνεπώς την ικανότητα εγκλεισμού. Έτσι, χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στο pH του γαλακτώματος καθώς ανεπιθύμητες μεταβολές στο pH μπορεί να προκαλέσουν την αναδίπλωση των μορίων της πρωτεΐνης στη διασύνδεση ελαίου-νερού του σταγονιδίου. Αυτό ενισχύει την αλληλεπίδραση πρωτεΐνης-πρωτεΐνης και προκαλεί αλλαγές στη δευτεροταγή και τριτοταγή δομή, εκθέτοντας τους δισουλφιδικούς δεσμούς. Αυτό οδηγεί σε κροκίδωση κατά τη διάρκεια της γαλακτωματοποίησης, η οποία, με τη σειρά της, μειώνει τη σταθερότητα του γαλακτώματος [93].

6.3.2 Πουλλουλάνη

Η πουλλουλάνη είναι ένας γραμμικός πολυσακχαρίτης που παράγεται από ορισμένους μικροοργανισμούς μυκήτων, κυρίως από το *Aureobasidium pullulans*. Ο πολυσακχαρίτης πουλλουλάνη αποτελείται από μονάδες μαλτοτριόζης (τρεις μονάδες γλυκόζης συνδεδεμένες με α-(1,4) γλυκοζιτικούς δεσμούς) που συνδέονται με γλυκοζιτικούς δεσμούς α-(1,6) με χημικό τύπο $C_6H_{10}O_5$. Λόγω της συνύπαρξης τόσο του α-(1→4) όσο και του α-(1→6) σε μία ένωση, αυτός ο πολυσακχαρίτης θεωρείται ως ενδιάμεσος μεταξύ της δομής της αμυλόζης και της δεξτράνης. Αυτή η μοναδική δομή είναι υπεύθυνη για την υψηλή διαλυτότητα της πουλουλάνης στο νερό και την ευελιξία της. Ο πολυσακχαρίτης αυτός είναι αδιάλυτος σε οργανικούς διαλύτες, αλλά εξαιρετικά διαλυτός στο νερό. Η ξηρή σκόνη πουλουλάνης είναι λευκού χρώματος, άγευστη και άοσμη και ταυτόχρονα μη τοξική, μη μεταλλαξιογόνος, μη καρκινογόνος, βιοδιασπώμενη και βρώσιμη γι' αυτό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα τρόφιμα. Η πουλλουλάνη είναι μη υγροσκοπική στη φύση, διασπάται σε υψηλές θερμοκρασίες (250-280°C), έχει υψηλή ικανότητα σχηματισμού φιλμ, σημαντική μηχανική αντοχή και διαθέτει την ικανότητα σχηματισμού λεπτών στρωμάτων, νανοϊνών, νανοσωματιδίων και εύκαμπτων επικαλύψεων [99]. Ειδικότερα, οι μεμβράνες που σχηματίζει είναι διαφανείς και εμφανίζουν μικρή διαπερατότητα από μόρια οξυγόνου, μηδενική σε έλαια, όμως είναι εύκολα διαλυτές στο νερό [93]. Η ειδική δομή της, η διαλυτότητα στο νερό και οι συγκεκριμένες ρεολογικές ιδιότητες της επιτρέπουν την ηλεκτροϊνοποίηση της πουλλουλάνης σε ομοιογενείς και χωρίς ελαττώματα νανοϊνώδεις δομές χωρίς τη χρήση τοξικών συστημάτων διαλυτών. Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως πηκτωματοποιητής, συγκολλητικό, συνδετικό, πυκνωτικό και ενισχυτικό διαλυτότητας [100].

6.4 Μέθοδοι εγκλεισμού

Για την ανάπτυξη εγκλεισμένων δομών έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι εγκλεισμού οι οποίες κατηγοριοποιούνται σε τρεις κύριες ομάδες:

- Φυσικές μέθοδοι: ξήρανση με ψεκασμό (spray drying), ψεκασμός με κατάψυξη/ψύξη (spray chilling/cooling), εγκλεισμός με ρευστοστερεά κλίνη (fluidized bed coating), ξήρανση υπό κατάψυξη/λυοφιλίωση (freeze drying), συγκρυστάλλωση (cocrystallization), εκβολή/εξώθηση (extrusion), ηλεκτροϋδροδυναμική διεργασία (electrospinning)

- Χημικές μέθοδοι: μοριακός εγκλεισμός (molecular inclusion), επιφανειακός πολυμερισμός (interfacial polymerization)

- Φυσικο-χημικές μέθοδοι: απλή/σύνθετη συσσωμάτωση (coacervation), παγίδευση με χρήση λιποσωμάτων, διαχωρισμός οργανικής φάσης.

Από τις παραπάνω τεχνικές, η ξήρανση με ψεκασμό και η ξήρανση υπό κατάψυξη/λυοφιλίωση χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων, ενώ η ηλεκτροϋδροδυναμική διεργασία είναι μία καινοτόμος μέθοδος εγκλεισμού, της οποίας η χρήση κερδίζει συνεχώς έδαφος τα τελευταία χρόνια [93].

6.4.1 Ξήρανση με ψεκασμό (Spray Drying)

Η ξήρανση με ψεκασμό ή ξήρανση με εκνέφωση είναι μια από τις παλαιότερες και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές ενθυλάκωσης στα τρόφιμα σε βιομηχανικό τομέα. Πρόκειται για μια ευέλικτη, συνεχή, αυτοματοποιημένη αλλά κυρίως οικονομική λειτουργία. Παράγει σωματίδια καλής ποιότητας, το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται μεταξύ 10-200 μm [94-96].

Η μέθοδος περιλαμβάνει τη διάλυση του δραστικού συστατικού σε υδάτινη διασπορά του υλικού του τοιχώματος. Η διασπορά ψεκάζεται με τη βοήθεια ακροφυσίου υψηλής πίεσης σε θάλαμο ξήρανσης με προκαθορισμένο ρυθμό ροής. Με εφαρμογή θερμικής ενέργειας απομακρύνεται το νερό, τα σταγονίδια αφυδατώνονται, αποδίδοντας ένα επικαλυμμένο ξηρό δραστικό συστατικό, το οποίο συλλέγεται από τον πυθμένα του ξηραντήρα. Πιο αναλυτικά ακολουθούνται τα εξής στάδια:

A. Σύνθεση του διαλύματος τροφοδοσίας

Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την προετοιμασία και ομογενοποίηση του διαλύματος τροφοδοσίας που μπορεί να είναι υδατικό διάλυμα, εναιώρημα, διασπορά ή γαλάκτωμα. Συνήθως, στον εγκλεισμό με τη μέθοδο αυτή, το ενεργό συστατικό αναμιγνύεται σε δεδομένη αναλογία με το υλικό του φορέα το οποίο είναι συνήθως διαλυτοποιημένο σε υδατική φάση. Σε περίπτωση που το υλικό του πυρήνα με το υλικό της μήτρας είναι μη αναμίξιμα, υποβάλλονται σε διαδικασία ομογενοποίησης, δημιουργώντας ένα γαλάκτωμα, ενώ προστίθενται και γαλακτωματοποιητές για επίτευξη μεγαλύτερης σταθερότητας, εφόσον κριθεί αναγκαίο. Για να διατηρηθεί σταθερή η θερμοκρασία και η συγκέντρωση των στερεών, η τροφοδοσία είναι

τοποθετημένη σε θερμοστατημένη δεξαμενή με αναδευτήρα αναμόρφωσης για την παροχή ομοιόμορφης συγκέντρωσης στερεών και την πρόληψη της κροκίδωσης.

B. Ατμοποίηση (Εκνέφωση)

Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει το ψεκασμό της υγρής τροφοδοσίας σε θάλαμο ξήρανσης με ψεκαστήρες. Η υγρή τροφοδοσία μετατρέπεται σε σταγονίδια με σκοπό την αύξηση της επιφάνειας επαφής του διαλύματος τροφοδοσίας με το θερμό μέσο ξήρανσης. Η εκνέφωση μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με ακροφύσια πίεσης είτε με πνευματικές βαλβίδες είτε με περιστροφικούς/ φυγοκεντρικούς εκνεφωτές. Τα ακροφύσια πίεσης μετασχηματίζουν την ενέργεια πίεσης σε κινητική ενέργεια με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός κώνου υγρού στην έξοδο του ακροφυσίου. Η χρήση τους δεν είναι κατάλληλη για εγκλεισμούς καθώς μπορεί να δημιουργηθεί υψηλή μηχανική καταπόνηση και να καταστρέψει τη δομή των μικροθυλάκων. Με τις πνευματικές βαλβίδες, το διάλυμα τροφοδοσίας διασπάται σε σταγονίδια ως αποτέλεσμα της σύγκρουσης τους με συμπιεσμένο αέρα με ταχύτητα 100-200 m/s. Συνιστάται για διαλύματα υψηλής πυκνότητας και ιξώδους όπως τα γαλακτώματα αλλά υπάρχει κίνδυνος να εγκλωβιστούν φυσαλίδες αέρα στο εσωτερικό του παραγόμενου σωματιδίου και να οξειδωθεί το υλικό του πυρήνα. Όταν χρησιμοποιούνται περιστροφικοί εκνεφωτές, τα σωματίδια εκτοξεύονται από τον ψεκαστήρα λόγω της φυγόκεντρου δύναμης τους δίσκου που εφαρμόζεται στην τροφοδοσία. Προτιμώνται για τη μέθοδο του εγκλεισμού, χάρη στη χαμηλή μηχανική τάση που αναπτύσσεται και στο ελεγχόμενο μέγεθος των δημιουργούμενων σωματιδίων.

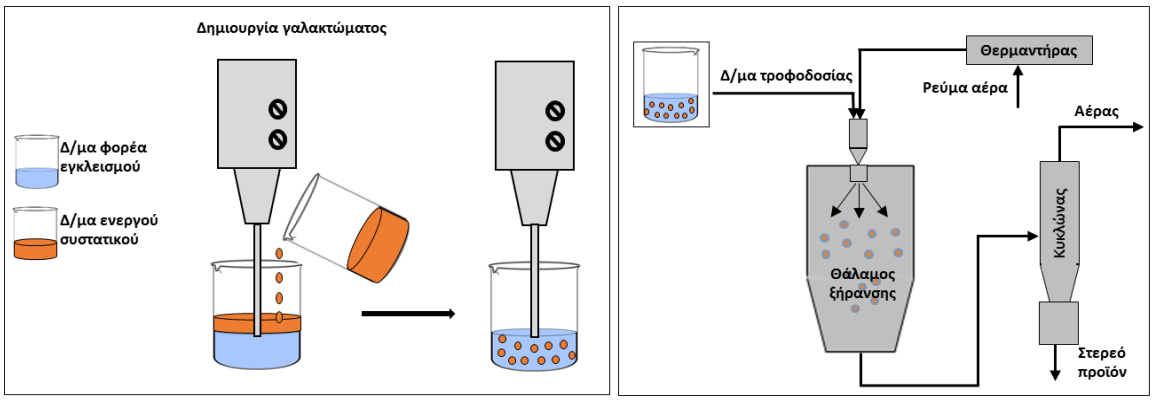
C. Επαφή σταγονιδίων-αέρα και ξήρανση των σταγονιδίων

Κατά το στάδιο αυτό, τα σωματίδια εισέρχονται στο θάλαμο ξήρανσης και έρχονται σε επαφή με το θερμό μέσο ξήρανσης, το οποίο συνήθως είναι ξηρός αέρας. Για πολύ ευαίσθητα συστατικά ή για χρήση οργανικών διαλυμάτων, χρησιμοποιείται άζωτο ως μέσο ξήρανσης. Με τη δημιουργία σταγονιδίων, η επιφάνεια του διαλύματος τροφοδοσίας αυξάνεται σημαντικά με αποτέλεσμα τη γρήγορη και αποτελεσματική εξάτμιση της υγρασίας από την επιφάνεια των σταγονιδίων και δημιουργείται το ξηρό προϊόν. Η διαδικασία ξήρανσης μπορεί να πραγματοποιηθεί με τρεις τρόπους: ίδιο ρεύμα αέρα και υγρού, αντίθετο ρεύμα ή συνδυασμός και των δύο.

D. Διαχωρισμός του ξηρού προϊόντος από τον αέρα

Το τελευταίο στάδιο της ξήρανσης με ψεκασμό αποτελεί ο διαχωρισμός του ξηρού προϊόντος από το ρεύμα αέρα. Αν τα αποξηραμένα σωματίδια δεν κατακάθονται εύκολα λόγω μεγέθους ή πυκνότητας (πορώδη σωματίδια), τότε το αέριο ξήρανσης λειτουργεί και σαν μεταφορέας των σωματιδίων έξω από τον ξηραντήρα σε κυκλώνα διαχωρισμού όπου και παραλαμβάνονται ενώ το αέριο τελικά διαφεύγει στην ατμόσφαιρα [93, 101].

Μια τυπική διάταξη της ξήρανσης με ψεκασμό φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 6.4.1-1 Τυπική διάταξη ξήρανσης με ψεκασμό [93]

6.4.2 Ηλεκτροστατική Ινοποίηση (Electrospinning)

Οι ηλεκτροϋδροδυναμικές διεργασίες αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη, καινοτόμο μέθοδο εγκλεισμού. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην εφαρμογή ηλεκτροστατικού πεδίου με υψηλή τάση με σκοπό την παραγωγή ηλεκτρικά φορτισμένων πιδάκων από ιξωδοελαστικά διαλύματα πολυμερών, οι οποίοι κατά τη ξήρανση και συνεπώς την εξάτμιση του διαλύτη, δημιουργούν εξαιρετικά λεπτές δομές. Όταν οι δομές αυτές βρίσκονται με τη μορφή μίκρο- ή νάνοσωματιδίων, η τεχνική αναφέρεται ως ηλεκτροψεκασμός (electrosraying), ενώ όταν βρίσκονται με τη μορφή μίκρο- ή νανοϊνών η τεχνική ονομάζεται ηλεκτροστατική ινοποίηση (electrospinning) [102, 103].

Η τυπική διάταξη για την ηλεκτροστατική ινοποίηση και τον ηλεκτροψεκασμό αποτελείται από τέσσερα κύρια στοιχεία:

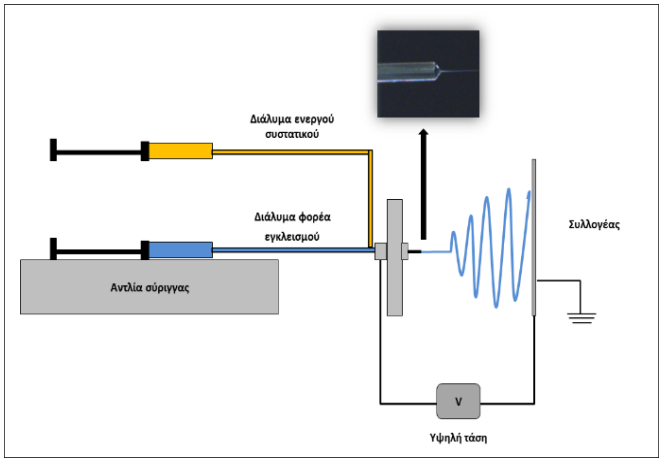
(i) μια πηγή υψηλής τάσης (1-30 kV) η οποία συνήθως λειτουργεί με συνεχές ρεύμα, αν και είναι επίσης δυνατή η λειτουργία με εναλλασσόμενο ρεύμα
(ii) μια βελόνα ή τριχοειδές από ανοξείδωτο χάλυβα με αμβλύ άκρο
(iii) μια αντλία σύριγγας
(iv) μια γειωμένη επιφάνεια συλλογής, είτε με τη μορφή επίπεδης πλάκας είτε με τη μορφή περιστρεφόμενου τυμπάνου

Η συσκευή της διαδικασίας μπορεί να είναι κάθετη ή οριζόντια. Και οι δύο οι τεχνικές λειτουργούν με την ίδια αρχή με πολύ μικρές διαφορές. [103]

Όσον αφορά τη διαδικασία της ηλεκτροϊνοποίησης, αυτό περιλαμβάνει την εφαρμογή ισχυρού ηλεκτροστατικού πεδίου με υψηλή τάση σε ένα αγώγιμο τριχοειδές, συνδεδεμένο σε μια σύριγγα όπου ωθείται το διάλυμα του πολυμερούς και έναν συλλέκτη και το διάλυμα φορτίζεται ηλεκτρικά. Στην άκρη του τριχοειδούς σχηματίζεται ένα σταγονίδιο το οποίο ,με την αύξηση της έντασης του ηλεκτροστατικού πεδίου μέχρι μια κρίσιμη τιμή, ηλεκτρίζεται σε μεγάλο βαθμό και τα επαγωγικά φορτία κατανέμονται ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια της. Ως αποτέλεσμα του ηλεκτροστατικού πεδίου, το σχήμα της σταγόνας μεταβάλλεται και από μερικώς σφαιρικό γίνεται κωνικό, φαινόμενο γνωστό ως κώνος Taylor. Δύο ηλεκτροστατικές δυνάμεις παίζουν ανταγωνιστικό ρόλο σε αυτό το πλαίσιο: η ηλεκτροστατική απώθηση μεταξύ των επιφανειακών

φορτίων που δημιουργούνται από την εφαρμοζόμενη τάση που τείνει να σπάσει τη σταγόνα που έχει σχηματιστεί στην άκρη του τριχοειδούς σωλήνα και οι ελκτικές δυνάμεις που προέρχονται από την επιφανειακή τάση. Πέρα από μια κρίσιμη τάση, οι απωστικές δυνάμεις υπερνικούν την επιφανειακή τάση του διαλύματος και ένας ηλεκτρικά φορτισμένος πίδακας του διαλύματος εκρήγνυται από την άκρη του κώνου. Καθώς ο φορτισμένος πίδακας επιταχύνεται προς περιοχές χαμηλότερου δυναμικού, ο διαλύτης εξατμίζεται με ταχύ ρυθμό, ενώ οι μοριακές εμπλοκές μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων εμποδίζουν τη διάσπαση του πίδακα. Εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του πίδακα, του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και των δυνάμεων εξώθησης στο εσωτερικό του θαλάμου, ο πίδακας υποβάλλεται σε κάμψη και αποκτά πιο λεπτή μορφή, σχηματίζοντας εξαιρετικά λεπτές ίνες. Λόγω της αναπτυσσόμενης ταχύτητας, το στρώμα ινών εναποτίθεται σε ένα συλλέκτη. Γενικά, για τη συλλογή των ινών χρησιμοποιείται μια γειωμένη ή αντίθετα φορτισμένη πλάκα [103, 104].

Η διεργασία της ηλεκτροστατικής ινοποίησης μπορεί να γίνει με δύο τρόπους: είτε μονοαξονικά είτε ομοαξονικά. Στην μονοαξονική, χρησιμοποιείται μια σύριγγα η οποία περιλαμβάνει το διάλυμα του πολυμερούς μαζί με το ενεργό συστατικό, με τη μορφή μοριακής διασποράς ή με τη μορφή γαλακτώματος σε περίπτωση μη αναμιξιμότητας των υλικών. Η διάταξη της συσκευής της ηλεκτροστατικής ινοποίησης με χρήση ομοαξονικής λειτουργίας απεικονίζεται παρακάτω.



Εικόνα 6.4.2-1 Τυπική διάταξη ηλεκτροστατικής ινοποίησης με ομοαξονική λειτουργία[93]

Η ομοαξονική ηλεκτροινοποίηση περιλαμβάνει δύο σύριγγες στις οποίες εισάγονται ξεχωριστά το ενεργό συστατικό και το υλικό τοιχώματος. Οι σύριγγες τοποθετούνται μέσα στη συσκευή με τρόπο ώστε να καταλήγουν σε δύο ομόκεντρα ακροφύσια εκ των οποίων το εσωτερικό να περιέχει τον πυρήνα και το εξωτερικό τη μήτρα [93]. Με άλλα λόγια, τα ακροφύσια μοιράζονται έναν άξονα, επιτρέποντας την έγχυση ενός διαλύματος (ρευστού πυρήνα) μέσα σε ένα άλλο διάλυμα (ρευστό κάλυψης). Παρόμοια με την παραδοσιακή ρύθμιση, η εφαρμογή ηλεκτροστατικού πεδίου έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή του πίδακα, ο οποίος περιέχει έναν διαλύτη πυρήνα που καλύπτεται από έναν διαλύτη μανδύα [102]. Έτσι, επιτρέπεται η παραγωγή προϊόντων εγκλεισμού, ινών ή σωματιδίων, από μη αναμίξιμα υλικά τοιχώματος και πυρήνα [93].

7 Πειραματικό μέρος

7.1 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η εκμετάλλευση των παραπροϊόντων της βιομηχανικής επεξεργασίας πατάτας, και συγκεκριμένα των φλουδών, για την ανάκτηση αμύλου και την μετέπειτα χρήση του σε εδώδιμες επικαλύψεις, οι οποίες εφαρμόζονται σε φρεσκοκομμένες πατάτες, με στόχο την αύξηση της διάρκειας ζωής τους. Για την ανάκτηση του αμύλου εφαρμόστηκε η φυσική διεργασία της εκχύλισης, υποβοηθούμενη από υπερήχους ή/και μικροκύματα και πραγματοποιήθηκε αριστοποίηση των παραμέτρων λειτουργίας της ως προς την απόδοση των εκχυλισμάτων σε αμυλόζη. Για τις εδώδιμες μεμβράνες, παρασκευάστηκαν αρχικά διαλύματα με βάση την πηκτίνη και τη χιτοζάνη, προκειμένου να βρεθεί η κατάλληλη βάση για τις φρεσκοτεμαχισμένες πατάτες. Στη βέλτιστη επικάλυψη προστέθηκαν αντιοξειδωτικοί και αντιμικροβιακοί παράγοντες, σε ελεύθερη και σε εγκλεισμένη μορφή. Ο εγκλεισμός πραγματοποιήθηκε με τις μεθόδους της ξήρανσης με ψεκασμό και της ηλεκτροστατικής ινοποίησης.

Τα επικαλυμμένα δείγματα πατάτας χαρακτηρίζονται ως προς τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά: απώλεια βάρους, χρώμα, υφή, μικροβιολογικό φορτίο και ενεργότητα του ενζύμου PPO.

Στη συνέχεια, περιγράφονται πιο αναλυτικά τα υλικά και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν.

7.2 Υλικά

7.2.1 Πρώτη ύλη

Οι πατάτες που χρησιμοποιήθηκαν, ανήκουν στην ποικιλία Spunta και παραλήφθηκαν από την Σκληράκης Ιωάννης-Γιακούμης Ιάκωβος Ο.Ε., μια εταιρεία μεταποίησης πατάτας στη Νάξο.

7.2.2 Υλικά εδώδιμων επικαλύψεων και εγκλεισμού

Για την παρασκευή των διαλυμάτων των βρώσιμων επικαλύψεων προμηθεύτηκαν από την την εταιρεία Sigma-Aldrich το άμυλο πατάτας, η πηκτίνη και η χιτοζάνη. Η γλυκερόλη παραλήφθηκε απόό την εταιρεία Moulas Scientific. Το ασκορβικό οξύ προμηθεύτηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich ενώ το οξικό οξύ, συγκέντρωσης 10M, από την εταιρεία Fisher Scientific. Το χλωριούχο ασβέστιο (CaCl2, 96%) και το Tween 80 προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Acros Organics.

Για την δημιουργία των φορέων εγκλεισμού, προμηθεύτηκαν σκόνη πρωτεΐνης ορού γάλακτος και πουλλουλάνης IP 20 από την εταιρεία Agropur Ingredients Inc. (USA) και Hayashibara Biochemical Lab. Inc. (Japan), αντίστοιχα. Το αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου (Rosemary oil, RO) προμηθεύτηκε από την εταιρεία Sigma-Aldrich.

7.2.3 Χημικά αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια I_2 και KI, που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της αμυλόζης στα εκχυλίσματα προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich.

Η πολυβινυλοπολυπυρρολιδόνη (PVPP), το Triton X100 και το 1,2-διυδροξυβενζόλιο (κατεχόλη), που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της δραστικότητας της οξειδάσης της πολυφαινόλης (PPO) ελήφθησαν από την εταιρεία Sigma-Aldrich.

Για τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού φορτίου (TPC) των εγκλεισμένων δομών, χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο Folin–Ciocalteau από την εταιρεία Sigma-Aldrich και ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) από την εταιρεία Fisher Scientific (Leicestershire, UK).

7.3 Πειραματική διαδικασία

7.3.1 Ανάκτηση αμύλου από φλούδες πατάτας

7.3.1.1 Προκατεργασία πρώτης ύλης

Αρχικά, οι πατάτες που προμηθεύτηκαν πλύθηκαν με τρεχούμενο νερό προκειμένου να απομακρυνθεί το χώμα από την επιφάνεια τους και αποφλοιώθηκαν με τη βοήθεια ενός κοινού peeler λαχανικών. Οι φλούδες, που αποτελούν το βασικότερο παραπροϊόν των βιομηχανιών μεταποίησης πατάτας, διαχωρίστηκαν από τους κονδύλους της πατάτας και τοποθετήθηκαν σε ένα ταψάκι προκειμένου να εισέλθουν σε φούρνο ξήρανσης υπό κενό. Η ξήρανση του δείγματος πραγματοποιήθηκε στους 40°C, για 48 ώρες, προκειμένου να απομακρυνθεί πλήρως η υγρασία από τις φλούδες.

Εικόνα 7.3.1-1 Φούρνος ξήρασνης υπό κενό

Μετά τη ξήρανση, το ξηρό παραπροϊόν, το οποίο παρουσιάζεται στην ακόλουθη εικόνα, υπόκειται σε ομογενοποίηση με οικιακό αναμίκτη για την άλεση του και την επίτευξη παρόμοιας κοκκομετρίας στη μάζα του. Για τον έλεγχο της κοκκομετρίας, οι αλεσμένες, ξηρές φλούδες διέρχονται από κόσκινα πλέγματος εκ των οποίων επιλέχθηκε η κοκκομετρία εντός του εύρους 200-500 μm.. Η σκόνη φλούδας που προκύπτει, τοποθετείται σε σακούλες τροφίμων και αποθηκεύεται στο ψυγείο στους 4°C μέχρι την περεταίρω χρήση της.

Εικόνα 7.3.1-2 Φλούδες πατάτας έπειτα από ξήρανση

7.3.1.2 Πειραματικός σχεδιασμός εκχύλισης αμύλου

Για την ανάκτηση του αμύλου από τις φλούδες πατάτας, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση υγρού-στερεού με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους: τη συμβατική μέθοδο, την υποβοηθούμενη με μικροκύματα εκχύλιση, την υποβοηθούμενη με υπερήχους εκχύλιση καθώς και τη συνδυασμένη μέθοδο με υπερήχους και μικροκύματα. Ως διαλύτης επιλέχθηκε το απιονισμένο νερό.

Η επίδραση των συνθηκών εκχύλισης στην ανάκτηση του αμύλου από παραπροϊόντα πατάτας (φλούδες) μελετήθηκε με χρήση της μεθοδολογίας αποκριτικών επιφανειών (Response Surface Methodology, RSM) η οποία εκτιμά την επίδραση πολλαπλών μεταβλητών και των αλληλεπιδράσεών τους στη μεταβλητή απόκρισης με τον ελάχιστο αριθμό δοκιμών (πειραμάτων). Οι ανεξάρτητες παράμετροι λειτουργίας που μελετήθηκαν για την ανάκτηση του αμύλου είναι:

- Η ένταση των μικροκυμάτων
- Η ένταση των υπερήχων
- Η αναλογία στερεού : υγρού
- Ο χρόνος εκχύλισης

Οι τιμές των παραμέτρων που μελετήθηκαν παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Κάθε ανεξάρτητη μεταβλητή μεταβλήθηκε σε τρία επίπεδα, τα οποία κωδικοποιούνται με τρεις αριθμούς: -1, 0 και 1.

Πίνακας 7.3.1-1 Συνθήκες εκχύλισης αμύλου από φλούδες πατάτας

Παράμετρος	**Τιμές Κωδικοποίησης**		
	-1	0	1
Ένταση μικροκυμάτων (W)	0	200	500
Ένταση υπερήχων (W)	0	50%	78%

Αναλογία στερεού : υγρού (w/v)	1/10	1/20	1/30
Χρόνος εκχύλισης (min)	5	10	15

Να σημειωθεί, ότι επειδή για τη συσκευή των υπερήχων η ένταση μεταφράζεται ως ποσοστό επί την μέγιστη δυνατή ένταση που μπορεί να εφαρμοσθεί (900 W), τα ποσοστά 0, 50 και 78% στη συσκευή αντιστοιχούν στις τιμές 0, 450 και 700 W.

Για την εκχύλιση αμύλου από φλούδες πατάτας με τη βοήθεια ή μη μικροκυμάτων ή/και υπερήχων, χρησιμοποιήθηκε ο πειραματικός σχεδιασμός κεντρικού σημείου (Central Composite Design (CCD)) για τέσσερις ανεξάρτητους παράγοντες (μεταβλητές διαδικασίας) και πραγματοποιήθηκαν δύο επαναλήψεις για κάθε ανεξάρτητο πείραμα. Ο πλήρης σχεδιασμός περιλαμβάνει 25 πειράματα. Η περιεκτικότητα του τελικού προϊόντος εκχύλισης σε αμυλόζη (mg αμυλόζης / g φλούδας) επιλέχθηκε ως μεταβλητή απόκρισης.

Οι συνδυασμοί των τιμών παραμέτρων για τα πειράματα αριστοποίησης των εκχυλίσεων αμύλου με βάση τον πειραματικό σχεδιασμό κεντρικού σημείου φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 7.3.1-2 Πειραματικός σχεδιασμός εκχύλισης αμύλου από φλούδες πατάτας

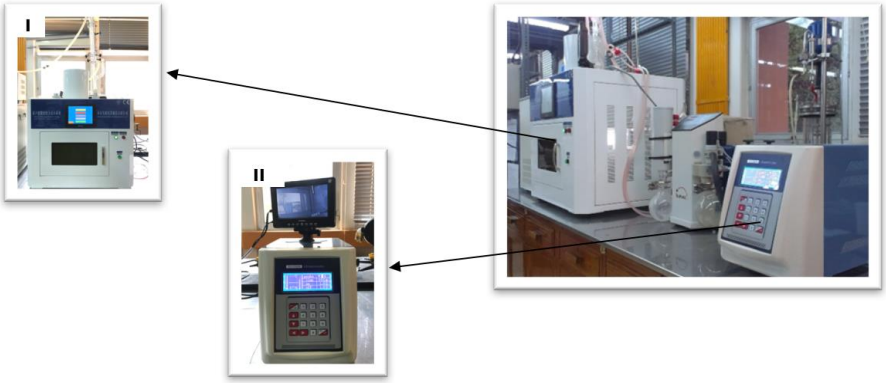
Α/Α	Κωδικός	MAE (W)	UAE(W)	Αναλογία στερεού:υγρού (w/v)	Χρόνος εκχύλισης(min)
1	**-1111**	0	78%	1/30	15
2	**-111-1**	0	78%	1/30	5
3	**-11-11**	0	78%	1/10	15
4	**-11-1-1**	0	78%	1/10	5
5	**-1000**	0	50%	1/20	10
6	**-1-111**	0	0%	1/30	15
7	**-1-11-1**	0	0%	1/30	5
8	**-1-1-11**	0	0%	1/10	15
9	**-1-1-1-1**	0	0%	1/10	5
10	**0100**	200	78%	1/20	10
11	**0-100**	200	0%	1/20	10

12	**0010**	200	50%	1/30	10
13	**00-10**	200	50%	1/10	10
14	**0001**	200	50%	1/20	15
15	**000-1**	200	50%	1/20	5
16	**0000**	200	50%	1/20	10
17	**1111**	500	78%	1/30	15
18	**111-1**	500	78%	1/30	5
19	**11-11**	500	78%	1/10	15
20	**11-1-1**	500	78%	1/10	5
21	**1000**	500	50%	1/20	10
22	**1-111**	500	0%	1/30	15
23	**1-11-1**	500	0%	1/30	5
24	**1-1-11**	500	0%	1/10	15
25	**1-1-1-1**	500	0%	1/10	5

Αρχικά, η ξηρή σκόνη φλούδας ζυγίζεται σε κατάλληλη ποσότητα, ανάλογα με την τιμή της αναλογίας για κάθε πείραμα και αναμιγνύεται με 40 mL απιονισμένου νερού, στο δοχείο της εκχύλισης. Τα δείγματα που προέκυψαν τοποθετήθηκαν στη συσκευή εκχύλισης με υπερήχους και μικροκύματα (XO-SM50 Ultrasonic Microwave Reaction System (Nanjing Xianou Instruments Manufacture co., Ltd., Nanjing City, China)), εκτός από αυτά που η εκχύλιση έγινε χωρίς μικροκύματα ή υπερήχους και στα οποία εφαρμόστηκε απλή ανάδευση, όπως απεικονίζεται παρακάτω.

Εικόνα 7.3.1-3 Μείγμα νερού-σκόνης φλούδας μέσα στο δοχείο εκχύλισης τοποθετημένο μέσα στο θάλαμο εκχύλισης

Συγκεκριμένα, η διαδικασία εκχύλισης περιλάμβανε το δοχείο εκχύλισης να τοποθετείται στον θάλαμο της συσκευής όπου εφαρμόζονταν τα μικροκύματα (Εικόνα 7.3.1-3.I) και αντίστοιχα οι υπέρηχοι να ενεργοποιούνται, όπου απαιτείται, από την αντίστοιχη συσκευή (Εικόνα 7.3.1-3.II).



Εικόνα 7.3.1-4 Διάταξη εκχύλισης UMAE, I) Συσκευή MAE II)Συσκευή UAE

Μετά την εκχύλιση, το περιεχόμενο του δοχείου εκχύλισης αδειάζεται σε κατάλληλο περιέκτη (falcon) και φυγοκεντρείται για 10 λεπτά στις 3300 rpm, σε φυγόκεντρο Nuve, NF 400. Το υπερκείμενο υγρό απορρίπτεται προσεκτικά και λαμβάνεται το ίζημα στο οποίο έχει κατακαθίσει το άμυλο.

7.3.1.3 Προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε αμυλόζη του προϊόντος εκχύλισης

Η περιεκτικότητας σε αμυλόζη των προϊόντων εκχύλισης μπορεί να μετρηθεί από την αντίδραση της με το ιώδιο. Το άμυλο και το ιώδιο σχηματίζουν ένα σκούρο μπλε σύμπλοκο με μέγιστη απορρόφηση στα 600 nm. Στη συνέχεια, περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθείται.

<u>Παρασκευή διαλύματος ιωδίου</u>

Το ιώδιο (I_2) , από τη φύση του, είναι αδιάλυτο στο νερό, παρουσιάζοντας διαλυτότητα μόλις ίση με 1 g / 3450 mL (20°C). Ωστόσο, η διαλυτότητα του στο νερό μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη διαλύματος πυκνού υδροιωδίου (HI) ή αλάτων του, όπως είναι το KI. Αυτό συμβαίνει επειδή το μοριακό ιώδιο αντιδράει με το ανιόν ιωδίου, το οποίο προέρχεται από τη διάσπαση του KI, δίνοντας ένα ανιόν τριιωδίου, το οποίο τελικά είναι υδατοδιαλυτό:

$$KI \rightarrow I^- + K^+$$

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^- (aq)$$

Έτσι, κατάλληλες προζυγισμένες ποσότητες KI και I_2 αναμειγνύονται με ανάλογη ποσότητα απιονισμένου νερού σε θερμοκρασία δωματίου, προκειμένου να σχηματιστεί ένα διάλυμα 0,6% w/v KI και 0,254% w/v I_2. Το διάλυμα φυλάσσεται σε σκοτεινό μέρος, καθώς το ιώδιο είναι ευαίσθητο στο φως.

Προετοιμασία πρότυπων διαλυμάτων αμύλου

Ένα πρότυπο υδατικό διάλυμα διαλυτού αμύλου 0,1% w/v παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας διαλυτό άμυλο πατάτας του εμπορίου, με θέρμανση στους 90°C, για 3 ώρες.

Προετοιμασία δείγματος προς ανάλυση

Το ίζημα από την εκχύλιση τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως μαζί με 50 mL απιονισμένο νερό και το διάλυμα αναδεύτηκε υπό θέρμανση μέχρι η θερμοκρασία να φτάσει κοντά στους 90°C. Το διάλυμα αφέθηκε σε ηρεμία προκειμένου να κρυώσει και αμέσως μετά ακολούθησε φυγοκέντρηση για 10 λεπτά στις 3300 rpm. Το ίζημα απορρίφθηκε και το υπερκείμενο υποβλήθηκε σε διήθηση υπό κενό, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν σωματίδια. Καταγράφηκε ο τελικός όγκος του υγρού.

Φωτομέτρηση

Για την εύρεση της ποσότητας αμυλόζης στα δείγματα, 120 μL διαλύματος ιωδίου προστέθηκαν σε 4 mL δείγματος μέσα σε δοκιμαστικό σωλήνα και αναδεύτηκαν σε συσκευή vortex. Το διάλυμα αποκτάει ένα σκούρο μπλε χρώμα, όπως φαίνεται στην εικόνα, χάρη στο σύμπλοκο αμύλου-ιωδίου και ακολουθεί φωτομέτρηση σε φασματοφωτόμετρο μονής δέσμης (Helios Unicam, USA). στα 600 nm, εφόσον δεν χρειαστεί επιπλέον αραίωση του διαλύματος με απιονισμένο νερό. Το τυφλό διάλυμα παρασκευάζεται με τον ίδιο τρόπο, με τη μόνη διαφορά πως αντί για δείγμα , προστίθεται απιονισμένο νερό.

Εικόνα 7.3.1-5 Αριστερά: Τυφλό διάλυμα , Μέση: Διάλυμα ιωδίου-δείγματος , Δεξιά: Διάλυμα ιωδίου-δείγματος με μικρότερη συγκέντρωση σε αμυλόζη από το μεσαίο

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για το πρότυπο διάλυμα αμύλου, το οποίο με ανάλογες αραιώσεις , φωτομετρήθηκε σε συγκεντρώσεις 1,0,2, 0,1, 0,05 και 0,025 mg/mL, προκειμένου να ληφθεί μια πρότυπη καμπύλη αραίωσης για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων αμυλόζης στα άγνωστης περιεκτικότητας σε αυτή, δείγματα [105].

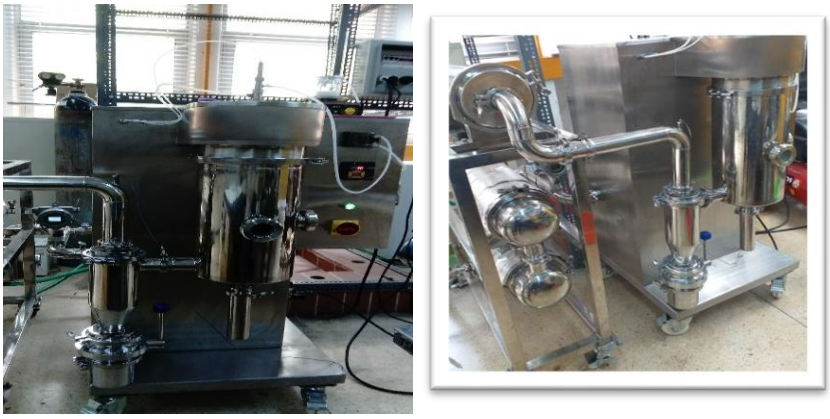
7.3.2 Εγκλεισμός αιθέριου έλαιου δεντρολίβανου

Προκειμένου να ενισχυθεί η δράση των εδώδιμων επικαλύψεων, το αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου (RO) ενσωματώθηκε σε αυτές, ως αντιοξειδωτικός και αντιμικροβιακός παράγοντας σε εγκλεισμένη μορφή. Ο εγκλεισμός του ελαίου υλοποιήθηκε σε μήτρα πρωτεΐνης ορού γάλακτος και πουλλουλάνης (WPI:PUL), με τη χρήση της μεθόδου της ξήρανσης με ψεκασμό και της μεθόδου της ηλεκτροστατικής ινοποίησης.

7.3.2.1 Εγκλεισμός αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου με ξήρανση με ψεκασμό (spray drying)

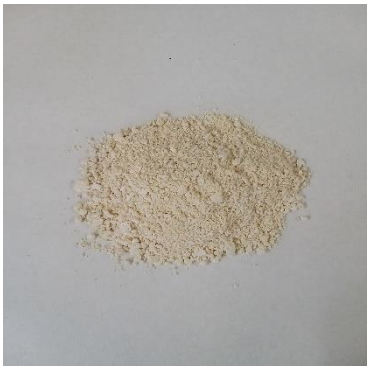
Αρχικά, παρασκευάστηκε το διάλυμα της τροφοδοσίας του εγκλεισμού, ένα γαλάκτωμα, αποτελούμενο από την υδατική μήτρα και το έλαιο. Πρώτα παρασκευάστηκε η υδατική φάση, που αποτελούταν από υδατικό διάλυμα 12% w/v WPI:PUL σε αναλογία ανάμιξης μεταξύ των δύο πολυμερών 80:20 w/w και το διάλυμα αφέθηκε να αναδευθεί με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα (M 6.1, Ingenieurbüro CAT, M. Zipperer GmbH, Ballrechten-Dottingen, Germany) σε θερμοκρασία δωματίου, έως ότου εξασφαλιστεί η πλήρης διαλυτοποίηση των πολυμερών στο διάλυμα. Στη συνέχεια, γαλάκτωμα ελαίου σε νερό παρασκευάστηκε με ανάμιξη του αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου (0,4 g/ mL) σε υδατικό διάλυμα πρωτεΐνης ορού γάλακτος 1,5% w/w (pH=3), χρησιμοποιώντας ομογενοποιητή υψηλής ταχύτητας (T 25 digital ULTRA-TURRAX, IKA, Germany) εφοδιασμένο με εργαλείο διασκορπισμού S25N-18G και με λειτουργία στις 10.500 στροφές ανά λεπτό για 5 λεπτά. Το υδατικό διάλυμα WPI:PUL αναμείχθηκε με το γαλάκτωμα του ελαίου σε αναλογία ανάμειξης 67:33 v/v και αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

Η παραγωγή εγκλεισμένων δομών RO πραγματοποιήθηκε μέσω τροφοδότησης του παραγόμενου γαλακτώματος σε ξηραντήρα με ψεκασμό (Model YC-015, Shanghai Pilotech Instrument & Equipment Co. Ltd, China) ο οποίος λειτουργεί σε ομορροή (Εικόνα 7.3.2.-1). Ο εκνεφωτής που περιλαμβάνει είναι τύπου ακροφύσιου διπλού ρευστού, έχει εσωτερική διάμετρο 0,7 mm και χρησιμοποιεί συμπιεσμένο αέρα με ρυθμό ροής που ελέγχεται από μετρητή ροής μεταβλητής περιοχής. Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης με ψεκασμό, το γαλάκτωμα αναδευόταν συνεχώς σε μαγνητικό αναδευτήρα υπό θέρμανση στους 40°C. Το διάλυμα τροφοδοσίας εισέρχονταν στον ξηραντήρα μέσω περισταλτικής αντλίας. Το μέσο ξήρανσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν αέρας, ο οποίος αφού διερχόταν από ηλεκτρικό θερμαντήρα, ερχόταν σε επαφή με το εκνεφωμένο διάλυμα τροφοδοσίας στον κύριο θάλαμο ξήρανσης. Για την ανάκτηση του προϊόντος χρησιμοποιήθηκε ένας διαχωριστής-κυκλώνας. Η ροή του γαλακτώματος ρυθμίστηκε στα 200 mL/h και η θερμοκρασία εισόδου του αέρα ρυθμίστηκε στους 180°C.



Εικόνα 7.3.2-1 Συσκευή ξήρανσης με ψεκασμό (spray drying)

Από τη μέθοδο προέκυψε εγκλεισμένο δείγμα αιθέριου ελαίου σε πολυμερική μήτρα σε μορφή σκόνης (Εικόνα 7.3.2-2) η οποία συλλέχθηκε και συσκευάστηκε σε πολυστρωματικές συσκευασίες και διατηρήθηκε σε ψύξη μέχρι την περαιτέρω επεξεργασία της.

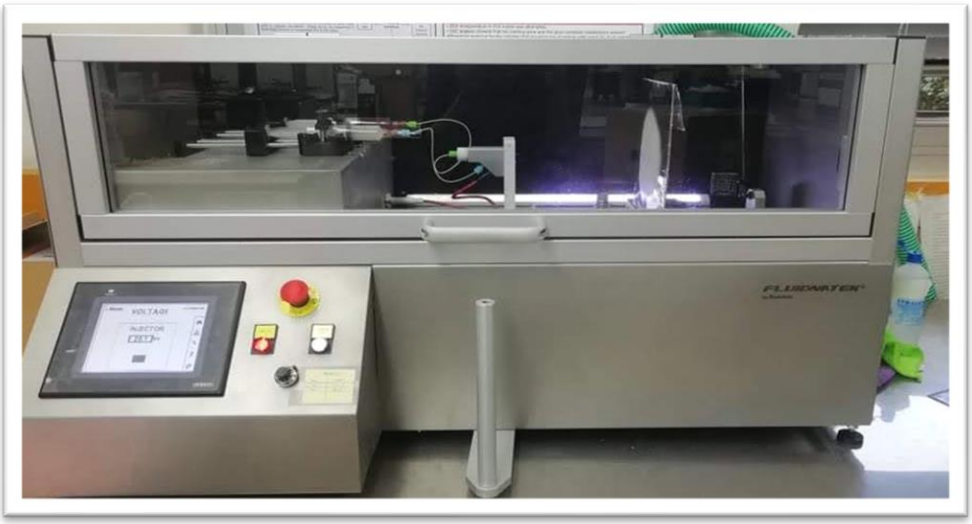


Εικόνα 7.3.2-2 Εγκλεισμένο μέσω spray drying αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου σε πολυμερική μήτρα σε μορφή σκόνης

7.3.2.2 Εγκλεισμός αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου με ηλεκτροστατική ινοποίηση (electrospinning)

Με σκοπό την ανάπτυξη ινών για την ενθυλάκωση του αιθέριου ελαίου, παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα μίγματος WPI:PUL σε αναλογία 30:70 w/w. Η συνολική συγκέντρωση των πολυμερών στο διάλυμα ήταν ίση με 20% w/v. Το διάλυμα αναμίχθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα έως ότου να εξασφαλιστεί η πλήρη διαλυτοποίηση των πολυμερών στο διάλυμα.

Ο εγκλεισμός του ελαίου σε ίνες πραγματοποιήθηκε στη συσκευή ηλεκτροστατικής ινοποίησης FluidNatek (BioInicia S.L., Spain), αποτελούμενη από παροχή υψηλής τάσης 0-30 kV μέσω της μεθόδου ομοαξονικής ηλεκτροστατικής ινοποίησης (coaxial electrospinning) (Εικόνα 7.3.2-3). Στην ομοαξονική μεθοδολογία, δύο ομόκεντρες βελόνες από ανοξείδωτο ατσάλι χρησιμοποιήθηκαν, εκ των οποίων η εσωτερική χρησιμοποιήθηκε για το υλικό πυρήνα (αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου) και η εξωτερική για το διάλυμα της μήτρας (μίγμα WPI:PUL) με αποτέλεσμα το πρόβλημα της μη αναμιξιμότητας να λύνεται και να μην απαιτείται η δημιουργία γαλακτώματος όπως στη ξήρανση με ψεκασμό. Οι βελόνες συνδέθηκαν μέσω σωληνίσκων PTFE σε πλαστικές σύριγγες χωρητικότητας 10 mL που περιείχαν το διάλυμα των πολυμερών και του αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου ξεχωριστά. Οι σύριγγες τοποθετήθηκαν οριζόντια πάνω σε 2 ψηφιακά ελεγχόμενες αντλίες, ενώ οι ομόκεντρες βελόνες προσανατολίστηκαν οριζόντια προς τον συλλέκτη. Οι βελόνες συνδέθηκαν στο θετικό πόλο της συσκευής υψηλής τάσης. Οι ίνες συλλέχθηκαν πάνω σε αλουμινόχαρτο, το οποίο τοποθετήθηκε πάνω σε μία χάλκινη πλάκα (συλλέκτης). Ο συλλέκτης ρυθμίστηκε σε απόσταση 17 cm από την άκρη του τριχοειδούς σωλήνα, η εφαρμοζόμενη τάση στα 24 kV, η ροή του διαλύματος πολυμερών της μήτρας ρυθμίστηκε σε 1 mL/h και η ροή του διαλύματος αιθέριου ελαίου σε 0,1 mL/h.



Εικόνα 7.3.2-3 Συσκευή Ομοαξονικής Ηλεκτροστατικής Ινοποίησης (electrospinning)

Παρακάτω παρουσιάζονται οι εγκλεισμένες με RO ίνες που προέκυψαν μετά την εφαρμογή της ηλεκτροστατικής ινοποίησης.

Εικόνα 7.3.2-4 Εγκλεισμένο μέσω electrospinning αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου σε πολυμερική μήτρα σε μορφή σκόνης

7.3.2.3 Χαρακτηρισμός των προϊόντων εγκλεισμού

7.3.2.3.1 Προσδιορισμός του ολικού φαινολικού φορτίου (Total Phenolic Content, TPC)

Η απόδοση εγκλεισμού του αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου στην πολυμερική μήτρα, τόσο της ξήρανσης με ψεκασμό όσο και της ηλεκτροστατικής ινοποίησης, έγινε έμμεσα με τον προσδιορισμό του ολικού φαινολικού φορτίου (TPC) της σκόνης και των ινών, αντίστοιχα με βάση τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{Ποσοστό εγκλεισμού (\%)} = \frac{mg\ GAE\ \varepsilon\gamma\kappa\lambda\varepsilon\iota\sigma\mu\acute{\varepsilon}\nu o\upsilon\ \varepsilon\lambda\alpha\acute{\iota}o\upsilon}{mg\ GAE\ \varepsilon\lambda\alpha\acute{\iota}o\upsilon(\pi\rho\iota\nu\ \tau o\nu\ \varepsilon\gamma\kappa\lambda\varepsilon\iota\sigma\mu\acute{o})}\ \%$$

Η μέθοδος επιλέχθηκε επειδή το RO, όπως και τα περισσότερα αιθέρια έλαια, είναι πλούσια σε φαινολικές ενώσεις. Συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό του φαινολικού περιεχομένου των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Folin-Ciocalteu. Εν συντομία, 100 μL από το κάθε δείγμα προστέθηκαν σε 7,9 mL απεσταγμένου νερού και 500 μL Folin-Ciocalteu σε δοκιμαστικό σωλήνα. Μετά από ανάδευση σε vortex και παραμονή των διαλυμάτων για 30 λεπτά σε σκοτάδι, προστέθηκαν 1,5 mL διαλύματος 7,5% (w/v) ανθρακικού νατρίου, Na_2CO_3. Ακολούθησε ανάδευση με vortex και επωάστηκαν για 30 λεπτά σε λουτρό θέρμανσης στους 40°C. Στη συνέχεια, μετρήθηκε η απορρόφηση τους στα 765 nm χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο μονής δέσμης. Για το τυφλό διάλυμα η διαδικασία ήταν η ίδια με τη διαφορά ότι στη θέση των 100 μL δείγματος προστίθενται 100 μL απιονισμένου νερού. Τέλος, οι τιμές τους παρεμβληθήκαν σε καμπύλη βαθμονόμησης γαλλικού οξέος από όπου υπολογίστηκε το συνολικό φαινολικό φορτίο και εκφράστηκε ως ισοδύναμα mg γαλλικού οξέος (Gallic acid equivalents, GAE) σε g αρχικού δείγματος.

7.3.2.3.2 Εξέταση μικροδομής με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Η μικροδομή των προϊόντων εγκλεισμού που παρήχθησαν μέσω της ξήρανσης με ψεκασμό και της ηλεκτροστατικής ινοποίησης προσδιορίστηκε με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν αρχικά σε ειδικούς για το SEM δειγματοφορείς και εισήχθησαν στη συσκευή SC7620 Mini Sputter Coater (Quorum Technologies, West Sussex, UK), όπου επιμεταλλώθηκαν με χρυσό για 90 δευτερόλεπτα. Η διαδικασία της επιχρύσωσης αποσκοπεί στο να καταστούν τα δείγματα αγώγιμα, ώστε η δέσμη

ηλεκτρονίων του μικροσκοπίου να μπορεί να σαρώσει την επιφάνεια και τα ηλεκτρόνια να έχουν δίοδο διέλευσης. Στη συνέχεια, τα δείγματα απεικονίστηκαν σε ποικίλες μεγεθύνσεις μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Quanta 200 FEI (2004), OR, USA), χρησιμοποιώντας ανιχνευτή ευρέως πεδίου (large field detector, LFD) σε δυναμικό 12,5 kV.

7.3.2.4 Εφαρμογή της τεχνικής φασματοσκοπίας σάρωσης μειωμένης ολικής ανάκλασης (ATR-FTIR)

Οι αλλαγές στη μοριακή διάταξη των προϊόντων εγκλεισμού που παρήχθησαν μέσω των δύο εξεταζόμενων μεθόδων εγκλεισμού μελετήθηκαν μέσω της συσκευής φασματοσκοπίας σάρωσης (FT/IR-4200, JASCO International Co., Ltd. Japan) η οποία περιλάμβανε τη μονάδα μειωμένης ολικής ανάκλασης (ATR PRO-410-S, JASCO International Co., Ltd. Japan), με σκοπό την εξακρίβωση της ύπαρξης του εγκλεισμένου ελαίου στις δομές. Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε σάρωση σε μήκη κύματος μεταξύ 4000 και 700 cm^{-1}. Η κάθε μέτρηση αποτελούνταν από 32 σαρώσεις σε ανάλυση 4 cm^{-1}.

7.3.3 Εδώδιμη επικάλυψη

7.3.3.1 Παρασκευή διαλυμάτων εδώδιμων επικαλύψεων

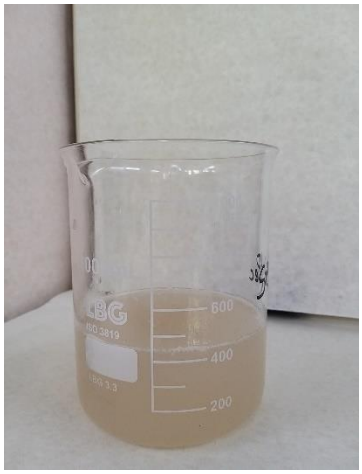
Όλα τα διαλύματα που παρασκευάστηκαν είχαν ως βάση το άμυλο πατάτας. Χρησιμοποιήθηκε άμυλο πατάτας από το εμπόριο αντί για το άμυλο που ανακτήθηκε από τις εκχυλίσεις, για λόγους εξοικονόμησης χρόνου. Σε πρώτη φάση παρασκευάστηκαν αμυλούχα διαλύματα με βάση την πηκτίνη και τη χιτοζάνη, προκειμένου να επιλεχθεί ο κατάλληλος πολυσακχαρίτης για τη διαδικασία. Με βάση τα αποτελέσματα που αναλύονται στην επόμενη ενότητα, η επικάλυψη αμύλου-πηκτίνης αποδείχθηκε πιο αποδοτική από την αντίστοιχη της αμύλου-χιτοζάνης. Έτσι, χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια ως βάση για την ενσωμάτωση των επιλεγμένων αντιμικροβιακών και αντιοξειδωτικών παραγόντων, δηλαδή του αιθέριου έλαιο δεντρολίβανου, εγκλεισμένου ή μη, και του ασκορβικού οξέος, με σκοπό την αύξηση της λειτουργικότητας της μεμβράνης. Στον πίνακα που ακολουθεί αναφέρεται η κωδικοποίηση των δειγμάτων πατάτας με τις επικαλύψεις που προέκυψαν και τα συστατικά τους, των οποίων η παρασκευή περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια.

Πίνακας 7.3.3-1 Κωδικοποίηση δειγμάτων επικαλυμμένης πατάτας και συστατικά των επικαλύψεων

Δείγματα	Άμυλο πατάτας (w/v)	Πηκτίνη (w/v)	Χιτοζάνη (w/v)	Πρόσθετα (w/v)
C	-	-	-	-
Α-Π	1%	2%	-	-
Α-Χ	1%	-	1%	-
Α-Π-Ε	1%	2%	-	0,75% RO, 0,50% AA

Α-Π-SP	1%	2%	-	1,3% εγκλεισμένη με RO (0,75%) σκόνη spray drying και 0,5% AA
Α-Π-EL	1%	2%	-	1,8% εγκλεισμένες με RO (0,75%) ίνες electrospinning και 0,5% AA

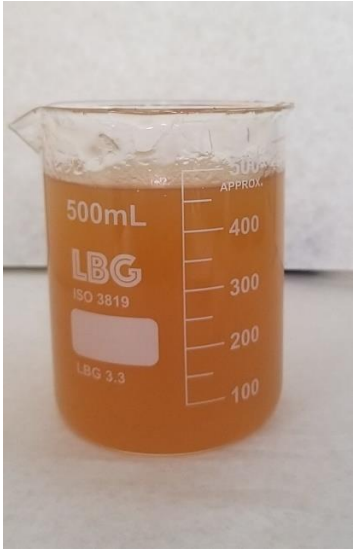
Για την παρασκευή του διαλύματος αμύλου-πηκτίνης (Α-Π), αρχικά προετοιμάστηκε υδατικό διάλυμα αμύλου 2% w/v, το οποίο αφέθηκε για ανάδευση με θέρμανση, στους 90°C, για 3 ώρες, ώστε να ζελατινοποιηθεί το διαλυτό άμυλο και να δώσει ένα διαυγές διάλυμα. Το διάλυμα της πηκτίνης παρασκευάστηκε ξεχωριστά, διαλύοντας κατάλληλη ποσότητα πηκτίνης σε ανάλογη ποσότητα απεσταγμένου νερού (υδατικό διάλυμα 4% w/v) υπό θέρμανση στους 50°C, υποβοηθούμενη από αναδευτήρα, έως ότου ο πολυσακχαρίτης διαλυθεί πλήρως στο νερό. Η γλυκερόλη προστέθηκε ως πλαστικοποιητής σε συγκέντρωση 1,5% w/v. Έπειτα, τα διαλύματα αμύλου και πηκτίνης αναμείχθηκαν σε αναλογία όγκων 1:2 μεταξύ τους, σχηματίζοντας τελικό διάλυμα επικάλυψης 1% w/v αμύλου-2% w/v πηκτίνης.



Εικόνα 7.3.3-1 Διάλυμα αμύλου-πηκτίνης (Α-Π)

Για το σύνθετο διάλυμα αμύλου-χιτοζάνης (Α-Χ) παρασκευάστηκε με τη διαλυτοποίηση χιτοζάνης 2% w/v σε υδατικό διάλυμα οξικού οξέος 1% v/v σε θερμοκρασία δωματίου, υπό ανάδευση. Στη συνέχεια, προστέθηκε 50% γλυκερόλη (με βάση το βάρος της χιτοζάνης) και 0,2% (w/v) Tween 80, που έπαιζαν το ρόλο πλαστικοποιητή και γαλακτωματοποιητή αντίστοιχα. Το

διάλυμα αμύλου παρασκευάστηκε με τον ίδιο τρόπο που περιεγράφηκε παραπάνω. Τα διαλύματα αμύλου και χιτοζάνης αναμείχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου με αναλογία όγκων 1:1 ώστε το διάλυμα που προέκυψε να απαρτίζεται από 1% w/v άμυλο πατάτας και 1% w/v χιτοζάνη.



Εικόνα 7.3.3-2 Διάλυμα αμύλου-χιτοζάνης (A-X)

Παρασκευάζεται επιπλέον και ένα υδατικό διάλυμα $CaCl_2$ 2% w/v, διαλύοντας κατάλληλη ποσότητα $CaCl_2$ σε απιονισμένο νερό σε θερμοκρασία δωματίου.

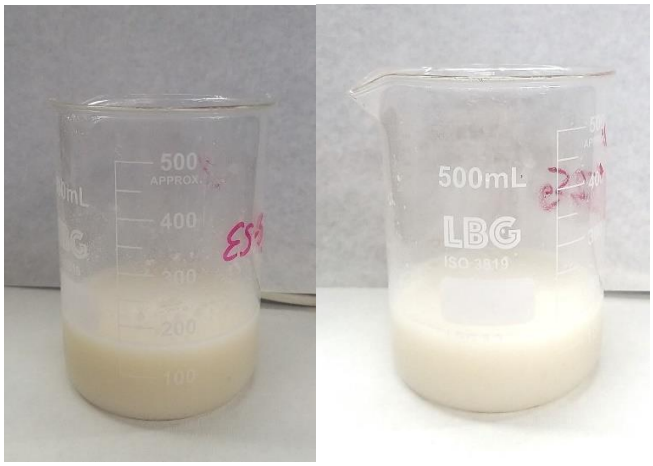
Εικόνα 7.3.3-3 Διάλυμα $CaCl_2$

Για την ενσωμάτωση των πρόσθετων (αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου και ασκορβικό οξύ) στο διάλυμα αμύλου-πηκτίνης, είναι αναγκαία η δημιουργία ενός γαλακτώματος ώστε να αναμιχθεί επιτυχώς το έλαιο με το υδατικό διάλυμα της επικάλυψης. Γι' αυτό το λόγο, παρασκευάζεται ένα

προ-γαλάκτωμα, διαλύοντας σκόνη πρωτεΐνης ορού γάλακτος (WPI) σε συγκέντρωση 2.5% w/v μέσα σε υδατικό διάλυμα οξικού οξέος 7% v/v (pH=3), αναδευόμενο σε θερμοκρασία δωματίου. Μόλις η πρωτεΐνη διαλυτοποιηθεί πλήρως στο διάλυμα, αυτό μεταφέρεται σε ομογενοποιητή υψηλής ταχύτητας εφοδιασμένο με εργαλείο διασκορπισμού S25N-18G σε λειτουργία 10.500 rpm για 5 λεπτά, ενώ παράλληλα προστίθεται σταδιακά στο διάλυμα το έλαιο με τη χρήση σταγονόμετρου σε συγκέντρωση 45%v/v. Μετά το πέρας του χρόνου, το προ-γαλάκτωμα προστίθεται στο διάλυμα επικάλυψης (Α-Π), στο οποίο έχει ενσωματωθεί προηγουμένως το ασκορβικό οξύ σε συγκέντρωση 0,5% w/v, σε τελική αναλογία ανάμιξης 95:5 v/v, σχηματίζοντας ένα τελικό διάλυμα επικάλυψης αμύλου-πηκτίνης εμπλουτισμένο με ασκορβικό οξύ και αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου σε ελεύθερη μορφή (Α-Π-Ε).

Εικόνα 7.3.3-4 Αριστερά:Δημιουργία γαλακτώματος με ομογενοποιητή Δεξιά: Διάλυμα αμύλου-πηκτίνης με ελεύθερο RO (Α-Π-Ε)

Η ενσωμάτωση του αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου στο διάλυμα επικάλυψης αμύλου-πηκτίνης πραγματοποιήθηκε και σε εγκλεισμένη μορφή, σύμφωνα με τις διαδικασίες που αναλύθηκαν στην Ενότητα 7.3.2. Ο υπολογισμός της απαιτούμενης ποσότητας σκόνης (spray drying) ή ινών (electrospinning), βασίστηκε στην απόδοση εγκλεισμού της κάθε διεργασίας εγκλεισμού και της επιθυμητής συγκέντρωσης του ελαίου στο τελικό διάλυμα, δηλαδή 0,75% w/v. Έτσι, η σκόνη εγκλεισμένου ελαίου προστέθηκε στο Α-Π σε συγκέντρωση 1,3 % w/v ενώ οι ίνες εγκλεισμένου ελαίου σε συγκέντρωση 1,8 % w/v, σχηματίζοντας το Α-Π-SP και το Α-Π-EL αντίστοιχα. Πριν την προσθήκη των εγκλεισμένων μορφών ελαίου, είχε προηγηθεί η διαλυτοποίηση ασκορβικού οξέος 0,5% w/v στο διάλυμα επικάλυψης.



Εικόνα 7.3.3-5 Αριστερά: Διάλυμα αμύλου-πηκτίνης με εγκλεισμένο μέσω spray drying RO (Α-Π-SP)
Δεξιά: Διάλυμα αμύλου-πηκτίνης με εγκλεισμένο μέσω electrospinning RO (Α-Π-EL)

7.3.3.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Οι πατάτες που χρησιμοποιήθηκαν πλύθηκαν με νερό βρύσης για την απομάκρυνση του χώματος και ξεφλουδίστηκαν με τη βοήθεια peeler λαχανικών. Ακολούθως, οι μεγαλύτερες σε μέγεθος πατάτες κόπηκαν με μαχαίρι στη μέση κατά μήκος του άξονα τους, ώστε να είναι δυνατή η εφαρμογή τους σε συσκευή τεμαχισμού. Με τη βοήθεια της συσκευής τεμαχισμού, οι πατάτες τεμαχίστηκαν σε μικρότερα ορθογώνια παραλληλεπίπεδα κομμάτια, διαστάσεων 40 mm (μήκος) x 12 mm(πλάτος) x 12mm (ύψος).

Αμέσως μετά τον τεμαχισμό τους, οι πατάτες εμβαπτίζονται στο διάλυμα της εδώδιμης μεμβράνης για 2 λεπτά, προκειμένου να απορροφηθεί η επικάλυψη από το λαχανικό. Στην περίπτωση της πηκτίνης, το δείγμα εμβαπτιζόταν στη συνέχεια στο διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου. Μετά το πέρας των 2 λεπτών, οι πατάτες αφαιρούνται με τη βοήθεια λαβίδας, από το διάλυμα και απλώνονται σε σχάρα, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, για περίπου 15 λεπτά, προκειμένου να στεγνώσει επιφανειακά η μεμβράνη πάνω στο δείγμα. Παράλληλα, ετοιμάστηκαν δείγματα φρεσκοκομμένων πατατών χωρίς επικάλυψη ώστε να λειτουργήσουν ως τυφλά δείγματα (C) και να συγκριθούν με τα επικαλυμμένα.φ

Εικόνα 7.3.3-6 Επικαλυμμένες πατάτες

Ακολουθεί η συσκευασία των δειγμάτων σε πλαστικές σακούλες τροφίμων, από τις οποίες αφαιρείται με το χέρι όσο το δυνατόν περισσότερος αέρας. Οι σακούλες τοποθετούνται στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4°C και αποθηκεύονται εκεί για 14 μέρες. Ως μέρα 0 καταγράφεται η μέρα επικάλυψης των πατατών.

7.3.4 Προσδιορισμός ποιοτικών χαρακτηριστικών δειγμάτων

Στα δείγματα πραγματοποιήθηκαν ανά τακτά χρονικά διαστήματα μετρήσεις των ποιοτικών χαρακτηριστικών τους, προκειμένου να εξετασθεί η αποτελεσματικότητα της κάθε επικάλυψης όσον αφορά την ποιότητα και τον χρόνο ζωής της πατάτας. Συγκεκριμένα, μετρήθηκε η απώλεια βάρους, το χρώμα, η υφή, το μικροβιολογικό φορτίο καθώς και η ενεργότητα του ενζύμου πολυφαινολική οξειδάση (PPO), που είναι υπεύθυνο για το ενζυμικό μαύρισμα και την αλλοίωση της πατάτας, όπως αναλύθηκε στην ενότητα 2.1.5.1. Ο προσδιορισμός του μικροβιολογικού φορτίου έγινε την 7^{η} και τη 14^{η} μέρα αποθήκευσης των δειγμάτων, ενώ οι υπόλοιπες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν ανά 2 μέρες μέχρι τη 10^{η} μέρα και μετά την τελευταία μέρα, δηλαδή τις μέρες 0,2,4,6,8,10 και 14. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.

7.3.4.1 Μέτρηση απώλειας βάρους

Τα δείγματα ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας την μέρα 0, αμέσως πριν την εισαγωγή τους στο ψυγείο, και τα ίδια δείγματα ζυγίστηκαν ξανά τις προκαθορισμένες μέρες. Η απώλεια βάρους υπολογίστηκε από την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Απώλεια βάρους (\%)} = \frac{m_{\alpha\rho\chi\iota\kappa\acute{o}} - m_{\tau\varepsilon\lambda\iota\kappa\acute{o}}}{m_{\alpha\rho\chi\iota\kappa\acute{o}}} \times 100\%$$

όπου $m_{\alpha\rho\chi\iota\kappa\acute{o}}$ = το αρχικό βάρος επικαλυμμένου δείγματος (μέρα 0)

$m_{\tau\varepsilon\lambda\iota\kappa\acute{o}}$ = το τελικό βάρος επικαλυμμένου δείγματος

7.3.4.2 Μέτρηση χρώματος

Οι μεταβολές χρώματος των δειγμάτων μετρήθηκαν με χρήση φωτόμετρου MiniScan XE (Hunter Associates Laboratory Inc, Reston, Virginia), με διάφραγμα κεφαλής μέτρησης διαμέτρου 4 mm. Το φωτόμετρο βαθμονομήθηκε με χρήση πρότυπου λευκού και μαύρου πλακιδίου. Για κάθε δείγμα, ελήφθησαν τέσσερεις επαναληπτικές μετρήσεις, σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειάς του, ώστε να υπολογιστούν οι τιμές των *L*, *α*, *b*. Η παράμετρος *L* προσδιορίζει τη φωτεινότητα (λαμπρότητα) του δείγματος, ενώ οι τιμές των *α* και *b* αποτελούν τις ορθογώνιες συντεταγμένες πάνω στο επίπεδο διατομής του χρώματος, κάθετο στον άξονα μαύρου-άσπρου. Οι θετικές τιμές της παραμέτρου *α* αντιστοιχούν στο κόκκινο χρώμα, ενώ οι αρνητικές στο πράσινο. Αντίστοιχα, οι θετικές τιμές του *b* παραπέμπουν στο κίτρινο, ενώ οι αρνητικές στο μπλε. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δύο επαναλήψεις και λήφθηκε ο μέσος όρος των δύο μετρήσεων. Οι τιμές υπολογίστηκαν με βάση το σύστημα μέτρησης χρώματος CIELAB.

Εικόνα 7.3.4-1 Φωτόμετρο MiniScan XE (Hunter Associates Laboratory Inc, Reston, Virginia)

7.3.4.3 Προσδιορισμός υφής/σκληρότητας

Η σκληρότητα των δειγμάτων πατάτας προσδιορίστηκε με δοκιμές μονοαξονικής συμπίεσης στη συσκευή μηχανικών δοκιμών Zwick (model Z2.5/TN1S, Ulm, Germany), η οποία φαίνεται στην Εικόνα 7.3.4-2. Η συσκευή περιλαμβάνει δύο παράλληλες πλάκες για τη μονοαξονική συμπίεση, μία σταθερή και μία κινούμενη. Ο χειρισμός της συσκευής γίνεται από ηλεκτρονικό υπολογιστή. Πριν την έναρξη του κάθε πειράματος, μετρήθηκαν οι διαστάσεις κάθε δοκιμίου (μήκος, ύψος, πλάτος) με χρήση παχύμετρου.

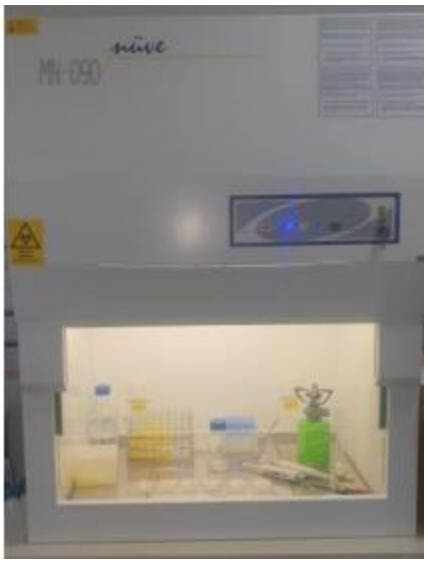
Πριν την έναρξη κάθε δοκιμής, η απόσταση των παράλληλων πλακών ρυθμίστηκε στα 25 mm. Οι δοκιμές συμπίεσης πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C), με σταθερή ταχύτητα 5 mm/min, χρησιμοποιώντας σταθερή δύναμη 2000 N. Η δοκιμή σταματούσε όταν η δύναμη έφτανε στη μέγιστη τιμή της. Οι τιμές της δύναμης και της παραμόρφωσης καταγράφονταν ηλεκτρονικά με τη βοήθεια ειδικού λογισμικού (Zwick PC Software, Version 3.1.). Με βάση τα δεδομένα δύναμης-παραμόρφωσης κατασκευάστηκαν οι καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε δύο επαναλήψεις.

Εικόνα 7.3.4-2 Πάνω: Συσκευή μηχανικών δοκιμών Κάτω: Πατάτα πριν και μετά τη μηχανική συμπίεση

7.3.4.4 Προσδιορισμός μικροβιολογικού φορτίου

Τα επικαλυμμένα δείγματα πατάτας καθώς και το δείγμα αναφοράς, control (P-C) ελέγθηκαν ως προς το ολικό μικροβιακό τους φορτίο (Total Count), την ύπαρξη μούχλας και ζυμομυκήτων (Yeast & Moulds), καθώς και του μικροοργανισμού *Escherichia coli* (E. Coli).

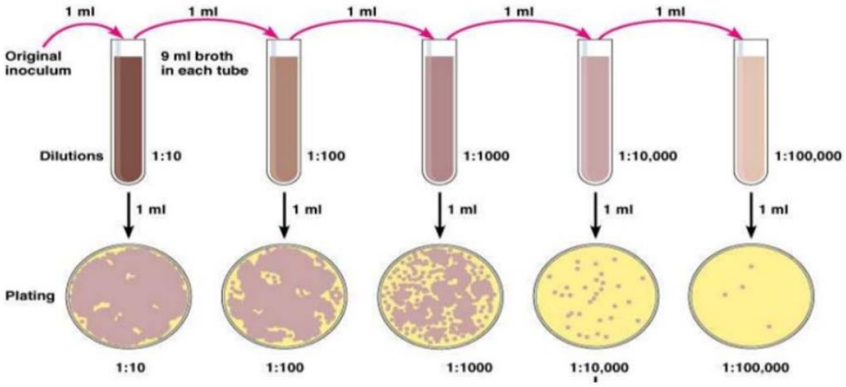
Οι μικροβιακές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε απαγωγό μικροβιακής ανάλυσης (Nüve MN 090 Microbiological Safety Cabinet, Ankara). Προκειμένου να ληφθούν όσο το δυνατόν πιο αξιόπιστες μετρήσεις, είναι απαραίτητη η επίτευξη ασηπτικών συνθηκών, τόσο στον ειδικό πάγκο εργασίας όσο και στον περιβάλλοντα χώρο γύρω από αυτόν. Γι’ αυτό ο πάγκος και τα χρησιμοποιούμενα γάντια αποστειρωνόταν με αιθανόλη πριν την έναρξη αλλά και κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, ενώ διατηρούταν και αναμμένη φλόγα από καμινέτο. Επιπλέον, όλος ο εξοπλισμός (μαχαίρι, λαβίδα, φιαλίδια ζύγισης, ογκομετρικοί σωλήνες δοκιμαστικοί σωλήνες, τιπς πιπέτων και ορός Ringer) είχε αποστειρωθεί πριν τη διαδικασία, σε χύτρα με απιονισμένο νερό σε θερμοκρασία 1000°C. Ο ορός Ringer παρασκευάστηκε με τη διαλυτοποίηση ενός δισκίου Ringer ((Ringer tablet, Merck code 1.15525, Darmstadt, Germany) σε 500 mL απιονισμένου νερού.



Εικόνα 7.3.4-3 Απαγωγός μικροβιακής ανάλυσης

Αρχικά, ανοίχθηκει η σακούλα με το δείγμα μέσα στον απαγωγό, η πατάτα λήφθηκε με λαβίδα και ζυγίστηκε σε ζυγό ακριβείας, ο οποίος έχει τοποθετηθεί μέσα στον απαγωγό. Το δείγμα τεμαχίστηκε σε μικρότερα κομματάκια, με τη βοήθεια του αποστειρωμένου μαχαιριού, και τοποθετήηκε σε αποστειρωμένη σακούλα με φίλτρο. Στη συνέχεια, προστέθηκε ο ορός Ringer σε αναλογία 1:9 και ακολούθησε η παραλαβή του υγρού μέσω της εκχύλισης με Stomacher για 1,5 λεπτό περίπου.

Εφαρμόστηκε η τεχνική των διαδοχικών αραιώσεων. Έχουν στηθεί 6 δοκιμαστικοί σωλήνες στη σειρά και στους 5 από αυτούς προστέθηκαν 9 mL όρου Ringer με τη βοήθεια πιπέτας. Στον 1^{ο} δοκιμαστικό σωλήνα, αδειάστηκε το περιεχόμενο της σακούλας και το διάλυμα αυτό χαρακτηρίζεται ως 10^{-1}. Έπειτα, λήφθηκε με πιπέτα 1 mL από το 10^{-1} διάλυμα, εισήχθηκε στο 2^{ο} δοκιμαστικό σωλήνα και ακολούθησε πολύ καλή ανάδευση με vortex. Το διάλυμα του 2^{ου} δοκιμαστικού σωλήνα αποτελεί το 10^{-2} (2^{η} αραίωση). Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε τόσες φορές ανάλογα με τις αραιώσεις που επιλέγονται.



Εικόνα 7.3.4-4 Τεχνική διαδοχικών αραιώσεων

Αφού ολοκληρώθηκαν οι αραιώσεις, λήφθηκε 1 mL από κάθε δοκιμαστικό σωλήνα και προστέθηκε σε ειδικά τρυβλία, στα οποία έχει επιστρωθεί κατάλληλο θρεπτικό υλικό για τη δημιουργία ευνοϊκών συνθηκών για τον μικροοργανισμό που εξετάζεται. Έτσι, για τη μέτρηση του ολικού μικροβιακού φορτίου , τα αραιωμένα δείγματα τοποθετήθηκαν στα ανάλογα τρυβλία και επωάστηκαν στους 37°C για 48 ώρες. Αντίστοιχα για τον προσδιορισμό της μούχλας και των ζυμομυκητών, πραγματοποιήθηκε η ίδια διαδικασία με χρόνο επώασης 7 ημέρες στους 25-30°C, ενώ για το μικοοργανισμό E.Coli τα δείγματα επωάστηκαν για 24 ώρες στους 37°C.

Μετά την επώαση των δειγμάτων στον ανάλογο χρόνο τους, καταμετρήθηκαν οι αποικίες (CFU) που είχαν σχηματιστεί σαν κουκκίδες στα τρυβλία κατά την επώαση, με τη βοήθεια μαρκαδόρου.

7.3.4.5 Προσδιορισμός ενεγότητας του ενζύμου PPO

Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 2.1.5.1, ένας από τους βασικότερους λόγους της μικρής διάρκειας ζωής των φρεσκοτεμαχισμένων πατατών είναι η αλλοίωση των οργανοληπτικών τους χαρακτηριστικών και η ποιοτική υποβάθμιση που επιφέρει η δράση του ενζύμου PPO, του οποίου η δράση εντείνεται με την επαφή με το οξυγόνο. Οι εδώδιμες επικαλύψεις ως φράγματα του οξυγόνου και άλλων αερίων, μπορούν να περιορίσουν το φαινόμενο αυτό. Έτσι κρίθηκε απαραίτητη η ποσοτικοποίηση της δραστικότητας του ενζύμου στις επικαλυμμένες πατάτες, προκειμένου να διερευνηθεί καλύτερα η δράση των εδώδιμων μεμβρανών.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε περιλαμβάνει την απομόνωση του ενζύμου από τον κόνδυλο της πατάτας και τη μέτρηση της ενεργότητας του [106]. Αρχικά, παρασκευάστηκαν δύο ρυθμιστικά διαλύματα Na_2HPO_4/ NaH_2PO_4 συγκέντρωσης 0,2 και 0,05 M (pH=6.5). Η εκχύλιση του ενζύμου πραγματοποιήθηκε αναμειγνύοντας 6 g λιωμένης σε γουδί πατάτας, με 6 mL ρυθμιστικού διαλύματος Na_2HPO_4/ NaH_2PO_4 (pH=6.5), το οποίο περιείχε PVPP και Triton X100 σε συγκεντρώσεις 4% w/v και 1%v/v αντίστοιχα. Το διάλυμα αναδεύτηκε με βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα σε θερμοκρασία δωματίου για 10 λεπτά και ακολούθησε φυγοκέντρηση στις 3500 rpm για άλλα 10 λεπτά. Το ίζημα απορρίφθηκε και το υπερκείμενο υγρό που περιείχε το ακατέργαστο ένζυμο, περάστηκε από φίλτρο 0,45 μm, για την απομάκρυνση τυχόν μικροσωματιδίων και διατηρήθηκε σε παγόλουτρο (0°C) μέχρι να έρθει η ώρα της μέτρησης της ενεργότητας του. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκε διάλυμα κατεχόλης 0,07M, η οποία επιλέχθηκε ως υπόστρωμα του ενζύμου, με την χρήση του δεύτερου ρυθμιστικού διαλύματος Na_2HPO_4/ NaH_2PO_4 συγκέντρωσης 0,05M (pH=6,5).

Με τη βοήθεια πιπέτας προστέθηκαν 120 μL ενζυμικού εκχυλίσματος μαζί με 3 mL υποστρώματος κατεχόλης, σε κυψελίδα χαλαζία. Το διάλυμα αναδεύτηκε χαλαρά με το χέρι προκειμένου το ένζυμο να έρθει σε επαφή καλύτερα με το υπόστρωμα και να αντιδράσουν μεταξύ τους, προσδίδοντας ένα κίτρινο χρώμα στο διάλυμα. Η κυψελίδα τοποθετήθηκε αμέσως στο φωτόμετρο στα 420 nm και η τιμή της απορρόφησης, η οποία αυξανόταν με το χρόνο, σημειωνόταν ανά 10 δευτερόλεπτα σε διάστημα 2 λεπτών. Ως t=0 , θεωρήθηκε ο χρόνος εισαγωγής της κυψελίδας στο φωτόμετρο, με την αντίστοιχη αρχική ένδειξη τιμή απορρόφησης.

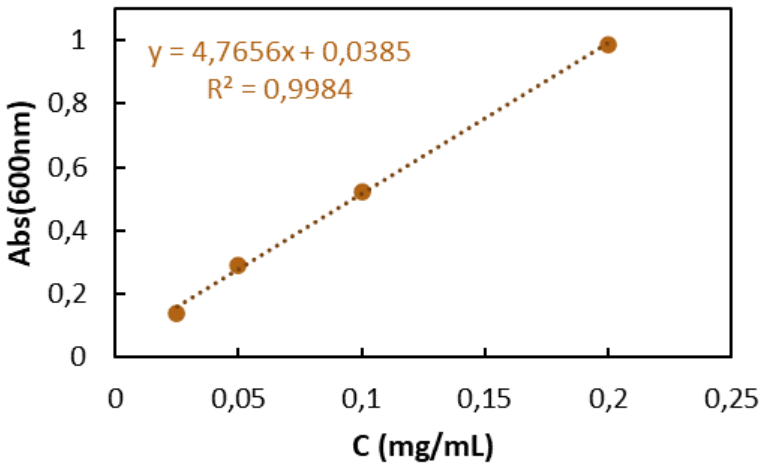
8 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

8.1 Αποτελέσματα εκχύλισης

8.1.1 Ποσοτικός προσδιορισμός αμύλου

Για την εύρεση της απόδοσης των εκχυλισμάτων σε αμυλόζη, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ιωδίου που περιεγράφηκε στην ενότητα 7.3.1.3. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό της αμυλόζης, είναι απαραίτητη η κατασκευή μιας καμπύλης αναφοράς, όπως περιγράφεται στη συνέχεια.

Οι απορροφήσεις που προκύπτουν από τη φωτομέτρηση των πρότυπων δειγμάτων γνωστών συγκεντρώσεων διαλυτού αμύλου χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς που φαίνεται στο Διάγραμμα 8.1.1.-1:



Διάγραμμα 8.1.1-1 Καμπύλη αναφοράς για το διαλυτό άμυλο

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι η εξίσωση της καμπύλης που σχηματίζεται είναι:

$$y = 4{,}7656x + 0.0385 \qquad Εξίσωση\ 1$$

Όπου,

y: η τιμή της απορρόφησης που δίνει το φωτόμετρο για το δείγμα

x: η περιεκτικότητα του δείγματος σε αμυλόζη σε mg/mL

Η εξίσωση 1 χρησιμοποιείται για τη μετατροπή της απορρόφησης που δίνει το φωτόμετρο σε συγκέντρωση της ένωσης σε mg ανά mL δείγματος.

Έτσι, ο ποσοτικός προσδιορισμός της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε αμυλόζη, γίνεται από την Εξίσωση 1. Η υπολογιζόμενη συγκέντρωση από την εξίσωση προκύπτει σε mg αμυλόζης /mL αραιωμένου δείγματος και διαιρείται με τον αντίστοιχο συντελεστή αραίωσης που χρησιμοποιήθηκε. Έπειτα, για τη μετατροπή της υπολογιζόμενης συγκέντρωσης σε mg αμυλόζης/g ξηρής φλούδας σε σκόνη που χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση, πολλαπλασιάζεται

με τον όγκο του υγρού δείγματος ο οποίος προέκυψε μετά τη διήθηση και στη συνέχεια διαιρείται με τα αρχικά g σκόνης ξηρής φλούδας που χρησιμοποιήθηκαν. Τα τελικά νούμερα που προκύπτουν σε mg αμυλόζης/ g φλούδας για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Συμπεριλαμβάνεται το σφάλμα κάθε μέτρησης καθώς και η τελική θερμοκρασία εκχύλισης.

Πίνακας 8.1.1-1 Συγκέντρωση αμυλόζης στα μετρούμενα δείγματα (mg/g πρώτης ύλης)

Α/Α	Κωδικός	mg αμυλόζης/g φλούδας	Τ(°C)
1	-1111	160,57 ±5,45	22,2
2	-111-1	216,55 ±10,37	21,3
3	-11-11	115,96 ±6,24	23,1
4	-11-1-1	155,17 ±11,68	21,3
5	-1000	177,09 ±12,97	21,1
6	-1-111	165,50 ±15,27	38,0
7	-1-11-1	201,30 ±14,56	46,0
8	-1-1-11	83,98 ±18,21	41,0
9	-1-1-1-1	104,44 ±8,19	39,0
10	0100	141,30 ±19,45	48,2
11	0-100	114,29 ±12,36	48,3
12	0010	133,71 ±18,59	39,4
13	00-10	80,78 ±2,54	47,6
14	0001	124,70 ±16,48	42,6
15	000-1	99,36 ±8,64	47,2
16	0000	134,67 ±9,58	50,6
17	1111	120,02 ±11,59	52,8
18	111-1	194,48 ±14,87	46,6
19	11-11	71,01 ±12,64	49,7

20	11-1-1	94,35 ±7,52	52,9
21	1000	155,62 ±11,12	49,1
22	1-111	147,91 ±19,65	51,5
23	1-11-1	172,69 ±16,51	50,9
24	1-1-11	62,49 ±7,16	53,5
25	1-1-1-1	70,58 ±8,19	54,3

8.1.2 Αριστοποίηση εκχύλισης

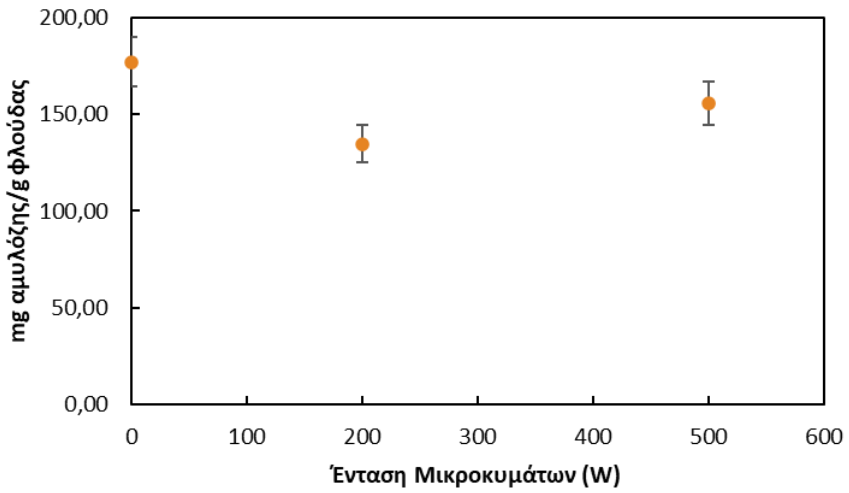
Στην παρούσα εργασία, εφαρμόστηκε η εκχύλιση υποβοηθούμενη με μικροκύματα ή/και υπερήχους. Η αριστοποίηση της εκχύλισης πραγματοποιήθηκε θεωρώντας ως παράμετρο αριστοποίησης την απόδοση των δειγμάτων σε διαλυτό άμυλο (αμυλόζη) και ως μεταβλητές αριστοποίησης: α) την ένταση των μικροκυμάτων, β) την ένταση των υπερήχων, γ) την αναλογία στερεού : διαλύτη και δ) τον χρόνο εκχύλισης.

Με βάση τον Πίνακα 8.1.1-1, οι βέλτιστες συνθήκες εκχύλισης προκύπτουν για το δείγμα με κωδικό -111-1,το οποίο απέδωσε 216,55 mg αμυλόζης/ g φλούδας, και είναι αυτές που παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 8.1.2-1 Συνθήκες λειτουργίας βέλτιστου δείγματος εκχύλισης

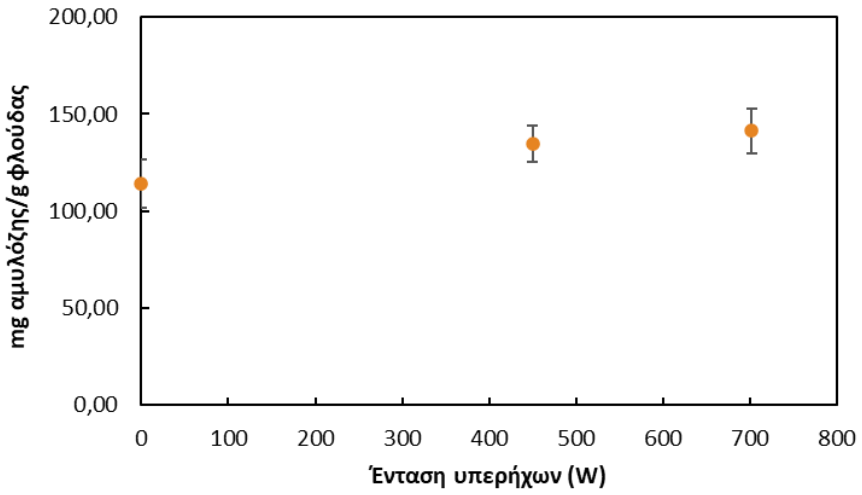
Ένταση μικροκυμάτων (W)	Ένταση υπερήχων (W)	Αναλογία στερεού : υγρού (w/v)	Χρόνος εκχύλισης (min)
0	700	1/30	5

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται μέσω των ακόλουθων διαγραμμάτων η επίδραση της κάθε μεταβλητής στην απόδοση της εκχύλισης. Τα διαγράμματα κατασκευάστηκαν μεταβάλλοντας την τιμή της κάθε παραμέτρου που εξετάζεται και κρατώντας σταθερές τις τιμές των υπόλοιπων μεταβλητών στην ενδιάμεσα εξεταζόμενη τιμή, δηλαδή αυτή του κεντρικού σημείου.



Διάγραμμα 8.1.2-1 Επίδραση της έντασης των μικροκυμάτων (MW) στην απόδοση της εκχύλισης

Με βάση το Διάγραμμα 8.1.2-1, παρατηρείται ότι για σταθερή ένταση υπερήχων στα 450 W, σταθερή αναλογία στερεού : υγρού στο 0,05 και σταθερό χρόνο εκχύλισης στα 10 min, η χρήση των μικροκυμάτων μειώνει την απόδοση των εκχυλισμάτων σε αμυλόζη. Περεταίρω αύξηση της έντασης, συγκεκριμένα από 200 σε 500 W, πρακτικά δεν οδηγεί σε περαιτέρω μείωση της απόδοσης (δείγματα 0000 και 1000 αντίστοιχα στον Πίνακα 8.1.1-1). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην αυξημένη θερμοκρασία που επικρατεί στο διάλυμα εκχύλισης που δημιουργείται από την εφαρμογή και την ένταση των μικροκυμάτων. Οι θερμοκρασίες που παρατηρήθηκαν στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκαν μικροκύματα είναι κοντά στους 50°C. Η μείωση της απόδοσης οφείλεται στο γεγονός ότι όσο η θερμοκρασία αυξάνει, η δομή των κόκκων αμύλου σταδιακά μειώνεται και είναι πιθανή η εκροή κάποιων μορίων αμυλόζης από τον κόκκο, τα οποία διαλυτοποιούνται στο νερό με συνέπεια να απορρίπτονται αργότερα μαζί με το υπερκείμενο υγρό της εκχύλισης με τη φυγοκέντρηση που πραγματοποιείται για την μέτρηση της αμυλόζης στο δείγμα. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί πως δεν παρατηρείται πλήρης διαλυτοποίηση των κόκκων αμύλου, καθώς το διάλυμα δεν έχει φτάσει ακόμα τη θερμοκρασία ζελατινοποίησης του (62-68°C για το άμυλο πατάτας) [107].

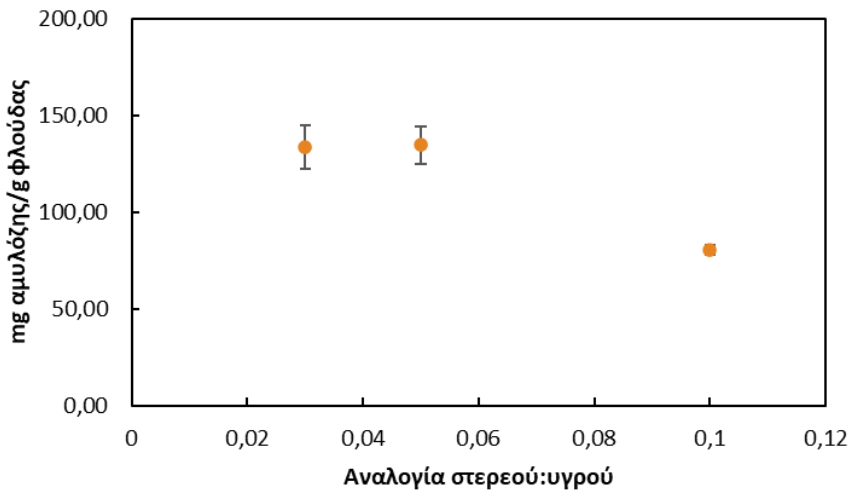


Διάγραμμα 8.1.2-2 Επίδραση της έντασης των υπερήχων (UW) στην απόδοση της εκχύλισης

Σύμφωνα με το διάγραμμα, φαίνεται ότι η χρήση της ενέργειας των υπερήχων, αυξάνει την απόδοση της εκχύλισης όταν οι άλλες παράμετροι παραμένουν σταθερές. Η ισχύς των υπερήχων αποτελεί μια μεταβλητή που επηρεάζει την εμφάνιση σπηλαίωσης. Η εφαρμογή μεγαλύτερης ισχύος μπορεί λοιπόν να επιταχύνει τη διαδικασία διάδοσης των υπερηχητικών κυμάτων στο μέσο και να οδηγήσει σε πρόσκρουση από πίδακες υψηλής ταχύτητας. Ως αποτέλεσμα, παρατηρείται διάβρωση της επιφάνειας και κατακερματισμός των σωματιδίων ταυτόχρονα, οδηγώντας με αυτόν τον τρόπο σε περισσότερα κανάλια και χώρους για τη διάχυση του διαλύτη. Όταν ο διαλύτης διαχέεται εύκολα στα σωματίδια, διευκολύνεται η απελευθέρωση του αμύλου στον διαλύτη.

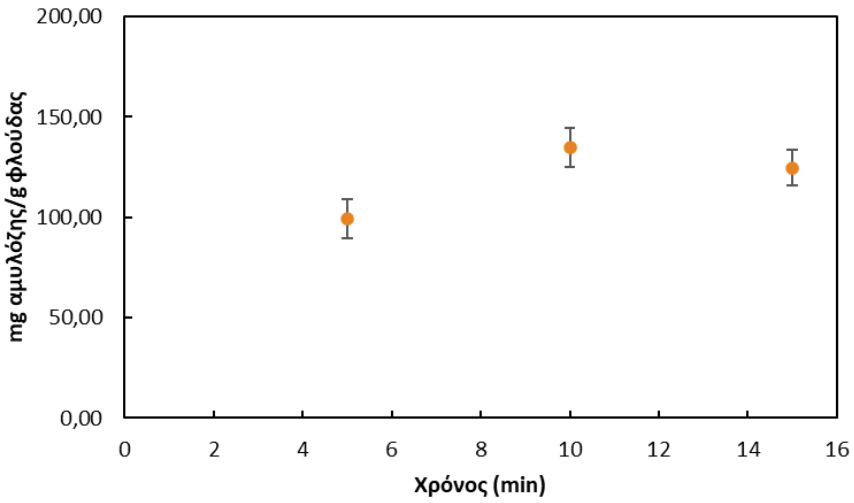
Ωστόσο, παρατηρείται πως περεταίρω αύξηση της ισχύος των υπερήχων από τα 450 στα 702 W δεν φαίνεται να οδηγεί σε κάποια σημαντική αύξηση της απόδοσης. Μάλιστα έχει βρεθεί σε άλλη μελέτη εκχύλισης αμύλου ότι η υπερβολική υπερηχητική ισχύς μειώνει την απόδοση, καθώς θα μπορούσε να υποβαθμίσει τη δομή του αμύλου, μειώνοντας έτσι την απόδοση [108].

Γενικότερα, η ισχύς των υπερήχων σχετίζεται άμεσα με το χρόνο στον οποίο εκτίθεται το δείγμα υπό την επήρεια των υπερηχητικών κυμάτων, οπότε απαιτείται περεταίρω διερεύνηση για την αλληλεπίδραση των δύο αυτών μεταβλητών.



Διάγραμμα 8.1.2-3 Επίδραση της αναλογίας στερεού : υγρού στην απόδοση της εκχύλισης

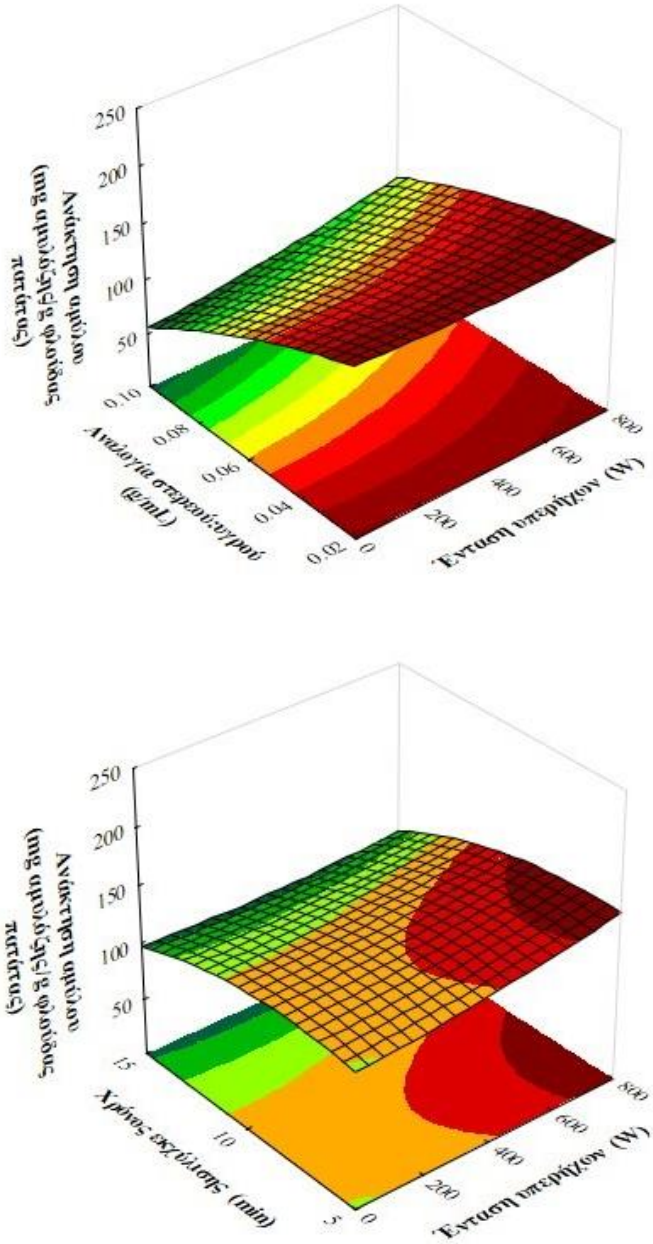
Με βάση τα αποτελέσματα του διαγράμματος 8.1.2-3, φαίνεται ότι η αύξηση της αναλογίας στερεού : υγρού, δηλαδή όταν χρησιμοποιούνται πιο πυκνά διαλύματα ως προς το στερεό, δεν επιδρά με θετικό τρόπο στην απόδοση της διεργασίας σε αμυλόζη. Συγκεκριμένα, όταν η εκχύλιση πραγματοποιείται με αναλογία στερεού : υγρού ίση με 1:20 (0,05) εμφανίζει πρακτικά ίδιο αποτέλεσμα με την περίπτωση που χρησιμοποιείται αναλογία στερεού: διαλύτη ίση με 1/30 (0,03). Επομένως, κρίνεται ότι η χρήση μεγαλύτερης ποσότητας διαλύτη είναι περιττή για την εκχύλιση υπό τις συγκεκριμένες παραμέτρους. Όταν όμως το διάλυμα που εκχυλίζεται είναι ακόμη πιο πυκνό ως προς το στερεό (αναλογία 1:10 w/v), η απόδοση μειώνεται σε μεγάλο βαθμό και συγκεκριμένα πέφτει από 134,67 σε 80,78 mg αμυλόζης /g φλούδας. Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε κορεσμό του διαλύτη λόγω της αυξανόμενης φόρτισης στερεού οδηγώντας σε ατελή αλληλεπίδραση στερεού : υγρού. Επιπλέον, ισχύει ότι μια μεγαλύτερη αναλογία μεταξύ στερεού και υγρού προκαλεί μια υψηλότερη βαθμίδα συγκέντρωσης, η οποία αποτελεί και την κινητήρια δύναμη στην εκχύλιση με διαλύτη. Έτσι, μια φθίνουσα βαθμίδα συγκέντρωσης μεταξύ του εσωτερικού αμύλου και του εξωτερικού διαλύτη, μειώνει το ρυθμό μεταφοράς μάζας από τη στερεά μήτρα στον διαλύτη, έχοντας αρνητικό αντίκτυπο στην απόδοση της εκχύλισης [108].



Διάγραμμα 8.1.2-4 Επίδραση του χρόνου στην απόδοση της εκχύλισης

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, η αύξηση της χρονικής διάρκειας της εκχύλισης, υπό σταθερές συνθήκες των υπόλοιπων παραμέτρων, οδήγησε σε αρχική αύξηση της απόδοσης και έπειτα σε μείωση της σε μικρό βαθμό. Πιθανότατα, μετά από κάποιο σημείο, το διάλυμα της εκχύλισης έχει κορεστεί από το διαλύτη και δε μπορεί να αποδώσει παραπάνω. Η χρονική διάρκεια της εκχύλισης, όπως αναφέρθηκε, στην περίπτωση αυτή εξαρτάται και από την ένταση των υπερήχων ή/και των μικροκυμάτων, καθώς ο χρόνος έκθεσης του δείγματος υπό την ενέργεια τους μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την απόδοση της διεργασίας. Άρα, είναι πιθανό η μείωση που παρατηρείται στην απόδοση στο διάγραμμα 8.1.2-4 όταν ο χρόνος αυξάνεται στα 15 min, να οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην παρατεταμένη έκθεση του δείγματος υπό την επήρεια των μικροκυμάτων και των υπερήχων.

Προκειμένου να αξιολογηθεί συνδυαστικά η επίδραση των εξεταζόμενων μεταβλητών στην απόδοση της εκχύλισης, καθώς και η αλληλεπίδραση τους χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία αποκριτικών επιφανειών (Response Surface Methodology, RSM). Προέκυψαν τα ακόλουθα 3-D γραφήματα αποκριτικής επιφάνειας για τις αλληλεπιδράσεις των μεταβλητών που επηρέασαν σε μεγαλύτερο βαθμό την απόδοση της διεργασίας.



Διάγραμμα 8.1.2-5 Γραφήματα αποκριτικής επιφάνειας που δείχνουν τις επιδράσεις της ισχύος των υπερήχων, του λόγου στερεού προς υγρό, του χρόνου εκχύλισης στην ανάκτηση αμύλου από φλούδες πατάτας (mg αμυλόζης/φλούδα πατάτας). (Πάνω) αναλογία στερεού:υγρού σε συνάρτηση με την ισχύ των υπερήχων (ισχύς μικροκυμάτων: 200 W, χρόνος εκχύλισης: 10 λεπτά)- (Κάτω) χρόνος εκχύλισης σε συνάρτηση με την ισχύ των υπερήχων (ισχύς μικροκυμάτων: 200 W, αναλογία στερεού:υγρού: 0,05 g/mL)

Με βάση το Διάγραμμα 8.1.2-5 (πάνω) παρατηρείται ότι για κάθε τιμή της έντασης των υπερήχων η αύξηση της αναλογίας μεταξύ στερεού και υγρού οδηγεί σε μείωση της απόδοσης σε mg αμυλόζης / g φλούδας, καθώς ο διαλύτης δε βρίσκεται σε επαρκή ποσότητα ώστε να είναι αποτελεσματικός σε υψηλότερη φόρτιση στερεού. Επιπλέον, τα πυκνά διαλύματα εμφανίζουν

μεγαλύτερο ιξώδες με αποτέλεσμα να εμφανίζεται μεγαλύτερη αντίσταση στα υπερηχητικά κύματα που οδηγεί σε χαμηλότερη αποτελεσματική ενέργεια υπερήχων για τη διάσπαση των σωματιδίων φλούδας και την απελευθέρωση του αμύλου [108].

Στο Διάγραμμα 8.1.2-5 (κάτω) παρουσιάζεται η απόδοση των εκχυλισμάτων σε αμυλόζη συναρτήσει της έντασης των υπερήχων και της διάρκειας εκχύλισης. Με βάση τα αποτελέσματα, η αύξηση της ισχύος των υπερήχων για μικρότερη διάρκεια εκχύλισης, επέφερε άνοδο της απόδοσης της διεργασίας. Καλύτερες αποδόσεις φαίνεται να προέρχονται από αυξημένη ένταση υπερήχων σε μικρό διάστημα έκθεσης του δείγματος. Παρόμοια αποτελέσματα σημειώθηκαν για την εκχύλιση αμύλου με υψηλή περιεκτικότητα σε αμυλόζη από τη ρίζα *Radix Puerarie* με τη χρήση της τεχνικής των υπερήχων, όπου το περιεχόμενο των εκχυλισμάτων σε αμυλόζη αυξήθηκε με την αύξηση της έντασης. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται σε μερικό αποπολυμερισμό που υφίστανται τα μόρια αμυλόζης και αμυλοπηκτίνης κατά την επεξεργασία με υπερήχους, γεγονός που με τη σειρά του αυξάνει τον αριθμό των γραμμικών αλυσίδων και την περιεκτικότητα του αμύλου σε αμυλόζη [109]. Ωστόσο, παρατηρείται επίσης ότι περεταίρω αύξηση του χρόνου εκχύλισης σε τιμές πάνω από 10 min, η απόδοση μειώνεται για οποιαδήποτε τιμή έντασης υπερήχων. Αυτό είναι φυσικό καθώς όταν η διάρκεια της επεξεργασίας με υπερήχους είναι πολύ μεγάλη, ενδέχεται να οδηγήσει σε υπερβολική μηχανική θραύση των δεσμών και καταστροφή των μοριακών ομοιοπολικών δεσμών, μειώνοντας έτσι την απόδοση του αμύλου, πιθανόν λόγω των ελεύθερων ριζών που δημιουργούνται στο διάλυμα από την κατάρρευση των φυσαλίδων και την μετέπειτα αλληλεπίδραση τους με μόρια νερού(ρίζες H^- και OH^-) [110]. Σε άλλη μελέτη, η απόδοση της εκχύλισης σε άμυλο που λήφθηκε με λειτουργία των υπερήχων στο 70% για 15 min βρέθηκε χαμηλότερη από εκείνη που λήφθηκε με λειτουργία των υπερήχων στο 50% και στο 60%, για τον ίδιο χρόνο εκχύλισης [108].

8.2 Αποτελέσματα εγκλεισμού

Για τον εγκλεισμό του αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου σε μήτρα WPI:PUL εφαρμόστηκαν δύο τεχνικές, αυτή της ξήρανσης με ψεκασμό (spray drying) και αυτή της ηλεκτροστατικής ινοποίησης (electrospinning). Για τον έμμεσο προσδιορισμό της απόδοσης εγκλεισμού του ελαίου μέσω των δύο διεργασιών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος προσδιορισμού ολικού φαινολικού περιεχομένου (TPC). Επιπλέον, οι δομές που προέκυψαν από τον εγκλεισμό χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μορφολογία τους και τη μοριακή τους δομή.

8.2.1 Απόδοση εγκλεισμού αιθέριου ελαίου δετρολίβανου

Για τον υπολογισμό του ποσοστού εγκλεισμού του ελαίου στην πολυμερική μήτρα WPI:PUL μετρήθηκε το ολικό φαινολικό περιεχόμενο του ελαίου πριν τον εγκλεισμό και μετά από αυτόν, στην εγκλεισμένη του μορφή, με τη μέθοδο Folin-Ciocalteau. Η μέθοδος αυτή πραγματοποιήθηκε και για τους δύο τρόπους εγκλεισμού.

Το ολικό φαινολικό περιεχόμενο για το ελεύθερο έλαιο υπολογίστηκε ίσο με:

TPC ελαίου(mg GAE/g) = 97,74

Από τη φωτομέτρηση των δειγμάτων και με βάση τον τύπο , προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρατίθενται στον ακόλουθο πίνακα.

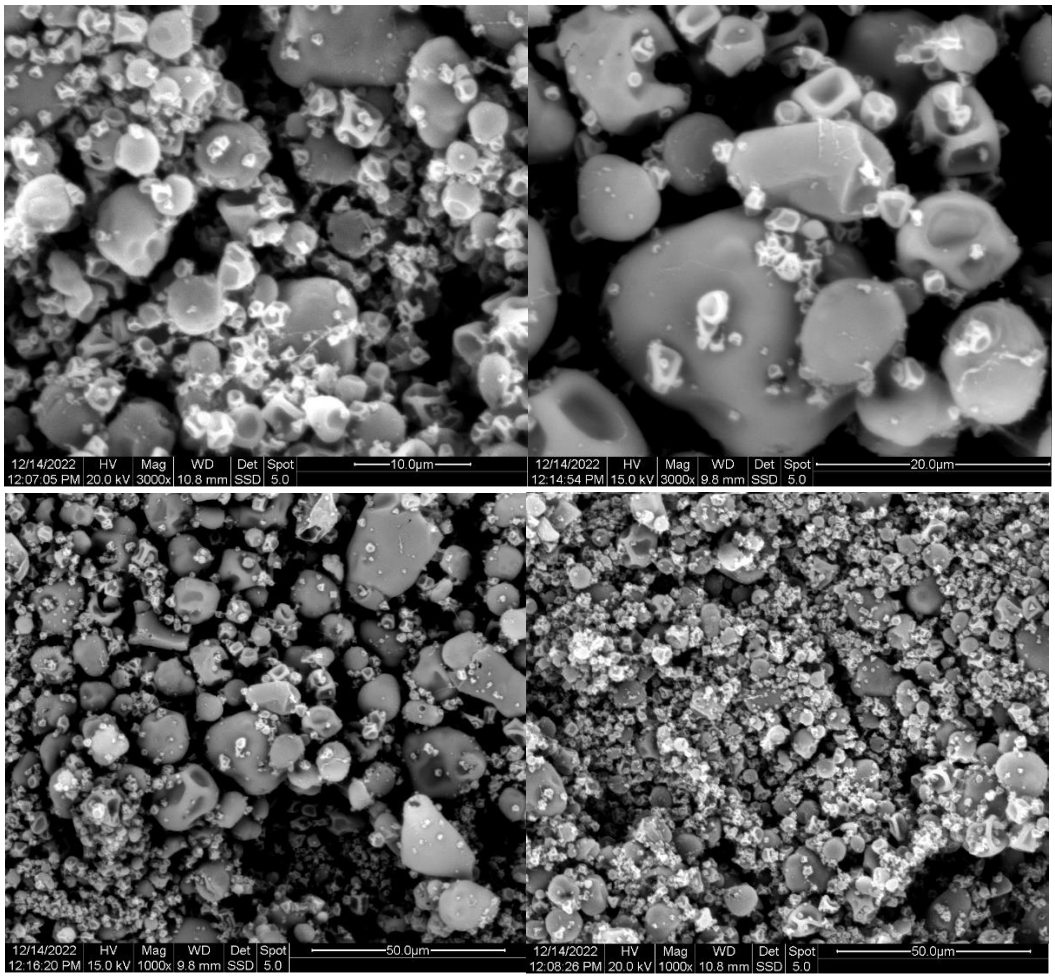
Πίνακας 8.2.1-1 Υπολογισμό ποσοστού εγκλεισμού αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου

Τεχνική εγκλεισμού	**TPC εγκλεισμένου ελαίου(mg GAE/g προϊόντος εγκλεισμού)**	**Ποσοστό Εγκλεισμού**
Spray drying	56,39±3,42	87%
Electrospinning	40,73±2,56	83%

Πρατηρείται πως η απόδοση εγκλεισμού είναι αρκετά υψηλή και για τις δύο τεχνικές, επιβεβαιώνοντας την αποτελεσματικότητα της μήτρας και των συνθηκών που επιλέχθηκαν.

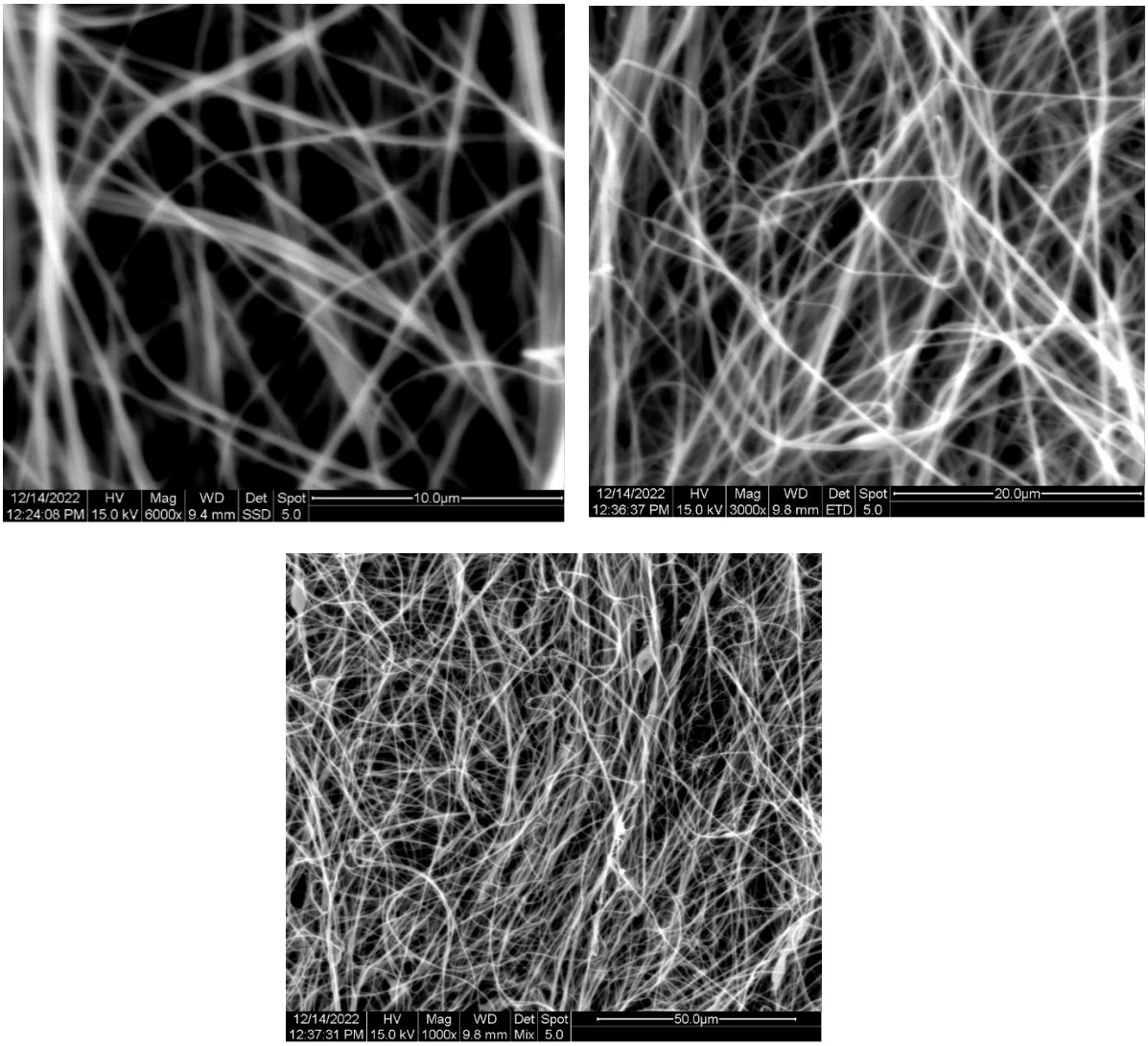
8.2.2 Χαρακτηρισμός δομής-Μορφολογία των προϊόντων εγκλεισμού αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου

Η μελέτη της μορφολογίας και των δύο εγκλεισμένων δομών πραγματοποιήθηκε μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Οι απεικονίσεις που προέκυψαν με την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου παρατίθενται παρακάτω.



Εικόνα 8.2.2-1 Μορφολογία δομών εγκλεισμού RO μέσω spray drying σε κλίμακα 10μm (πάνω αριστερά), 20μm (πάνω δεξιά) και 50μm (κάτω)

Παρατηρείται ότι τα προϊόντα εγκλεισμού που λήφθηκαν από την ξήρανση με εκνέφωση (spray drying), αποτελούνται από δομές σε σχήμα μικροσφαιρών διαφόρων μεγεθών, με καλή διασπορά και απουσία ορατών ρωγμών και σπασιμάτων στα σωματίδια. Η εν λόγω παραγόμενη μορφολογία είναι επιθυμητή καθώς η απουσία ρωγμών υποδηλώνει τον επιτυχημένο εγκλεισμό των ενώσεων στόχων, εφόσον δεν μπορεί να διαχυθεί το συστατικό από το εσωτερικό της εγκλεισμένης δομής στην επιφάνειά του και να απελευθερωθεί από τη μήτρα εγκλεισμού.

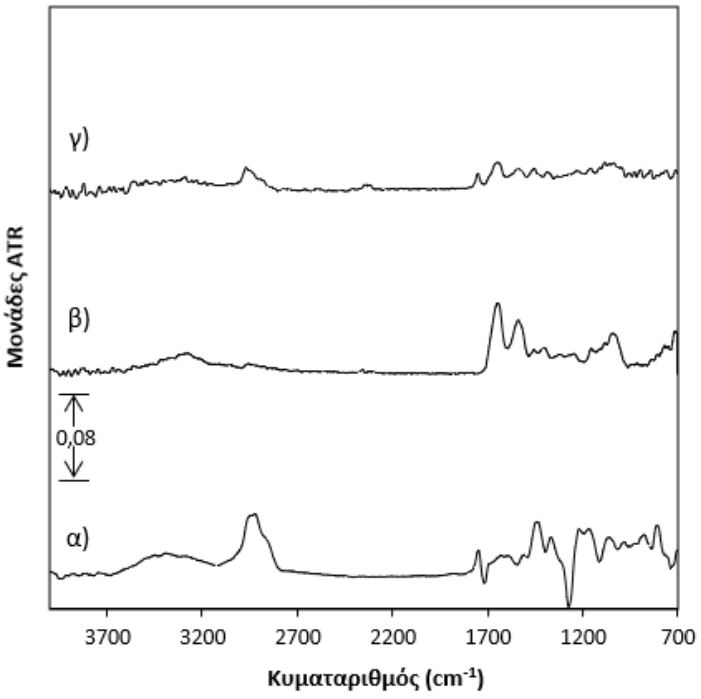


Εικόνα 8.2.2-2 Μορφολογία δομών εγκλεισμού RO μέσω electrospinning σε κλίμακα 10μm(πάνω αριστερά),20μm(πάνω δεξιά) και50μm(κάτω)

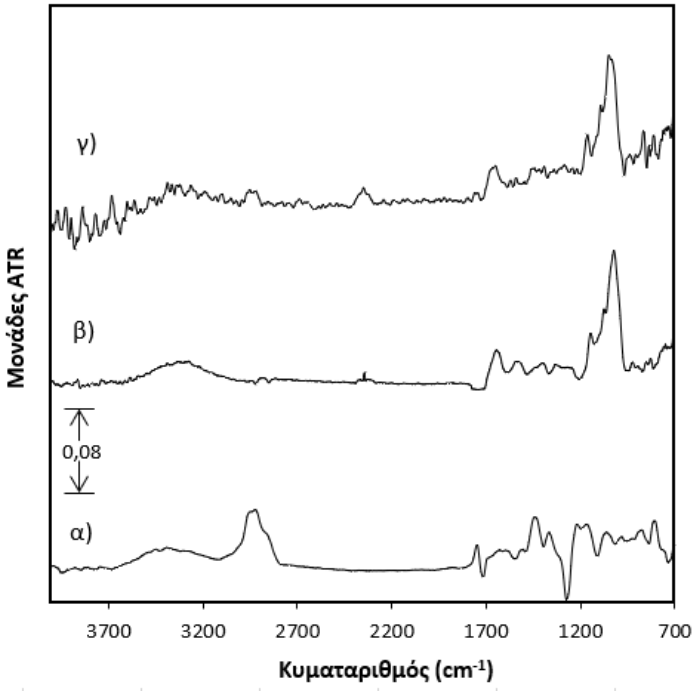
Όπως φαίνεται και στις παραπάνω εικόνες, τα αποτελέσματα του εγκλεισμού του αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου στην υδατική μήτρα WPI:PUL (30:70)%w/w, μέσω της ηλεκτροστατικής ινοποίησης είναι αρκετά ικανοποιητικά. Συγκεκριμένα, οι νανοΐνες που παρήχθησαν χαρακτηρίζονται από τυχαίο προσανατολισμό, ομοιομορφία, καλή διασπορά του συστατικού και ελάχιστους σφαιρικούς σχηματισμούς-αστοχίες (beads) και συσσωματώματα.

8.2.3 Εφαρμογή της τεχνικής ATR-FTIR για επιβεβαίωση του εγκλεισμού

Με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας υπερύθρου, μπορούν να μελετηθούν τα νέα σύμπλοκα που έχουν σχηματιστεί με τον εγκλεισμό και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της μήτρας και του ενεργού συστατικού. Επομένως, η εφαρμογή της τεχνικής ATR-FTIR, παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με τους χημικούς δεσμούς, επιτρέπει τον έλεγχο της παρουσίας του αιθέριου ελαίου στο σύστημα εγκλεισμού. Τα φάσματα που λήφθηκαν για τις μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν, το αιθέριο έλαιο και τις εγκλεισμένες δομές φαίνονται στις παρακάτω εικόνες.



Διάγραμμα 8.2.3-1 Φάσματα ATR-FTIR του αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου (α), των δομών WPI:PUL (80:20) (β) και των δομών WPI:PUL (80:20) με εγκλεισμένο μέσω spray drying αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου (γ)



Διάγραμμα 8.2.3-2 Φάσματα ATR-FTIR του αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου (α), των δομών WPI:PUL (30:70) (β) και των δομών WPI:PUL (30:70) με εγκλεισμένο μέσω electrospinning αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου (γ)

Πρατηρείται, ότι τα φάσματα ATR-FTIR των εγκλεισμένων προιόντων και για τις δύο τεχνικές, παρουσιάζουν χαρακτηριστικές κορυφές τόσο του φορέα εγκλεισμού όσο και του δραστικού συστατικού. Αναλυτικότερα, οι χαρακτηριστικές κορυφές της WPI στον κυματαριθμό 1643 cm^{-1} για το αμίδιο τύπου I ή για τη δόνηση τάσης του δεσμού C=O (C=O stretching) και στον κυματαριθμό 1528 cm^{-1} για το αμίδιο τύπου II ή για τη δόνηση τάσης και κάμψης του δεσμού N-H (N-H stretching and bending) εμφανίζονται και στις δύο μήτρες εγκλεισμού που χρησιμοποιήθηκαν. Επιπλέον, οι χαρακτηριστικές κορυφές της PUL στους κυματαριθμούς ανάμεσα στα 1200 και 1030 cm^{-1} για το δεσμό C-O, στον κυματαριθμό 1147 cm^{-1} για τη δόνηση τάσης του (1→4) γλυκοσιδικού δεσμού και στους κυματαριθμούς 844 cm^{-1} και 930 cm^{-1} που προέρχονται από τις μονάδες α-γλυκοπυρανοσίδης και τους α-(1→6) γλυκοσιδικούς δεσμούς, αντίστοιχα, παρουσιάζονται στις δομές εγκλεισμού [103]. Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα 8.2.3-1 (γ) και 8.2.3-2 (γ) οι κορυφές αυτές συναντώνται και στα δύο προϊόντα εγκλεισμού, επιβεβαίωνοντας την ύπραξη της μήτρας. Όσον αφορά το ενθυλακωμένο συστατικό, δηλαδή το αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου, και οι δύο εγκλεισμένες μορφές, εμφανίζουν υψηλότερες απορροφήσεις στους κυματαριθμούς μεταξύ των 3000 cm^{-1} και 2800 cm^{-1} σε σχέση με τις δομές WPI:PUL, φανερώνοντας την ύπραξη του ελαίου σύμφωνα με το φάσμα του (διαγράμματα 8.2.3-1 (α) και 8.2.3-2 (α)). Η ύπαρξη του αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου στα προϊόντα εγκλεισμού μπορεί να γίνει αντιληπτή και από την παρουσία της χαρακτηριστικής κορυφής στο διάγραμμα 8.2.3-1 (α), στα 1745 cm^{-1}, η οποία υποδηλώνει την παρουσία της 1,8-κινεόλης, βασικού συστατικού του αιθέριου ελαίου [111].

8.3 Αξιολόγηση των εδώδιμων επικαλύψεων

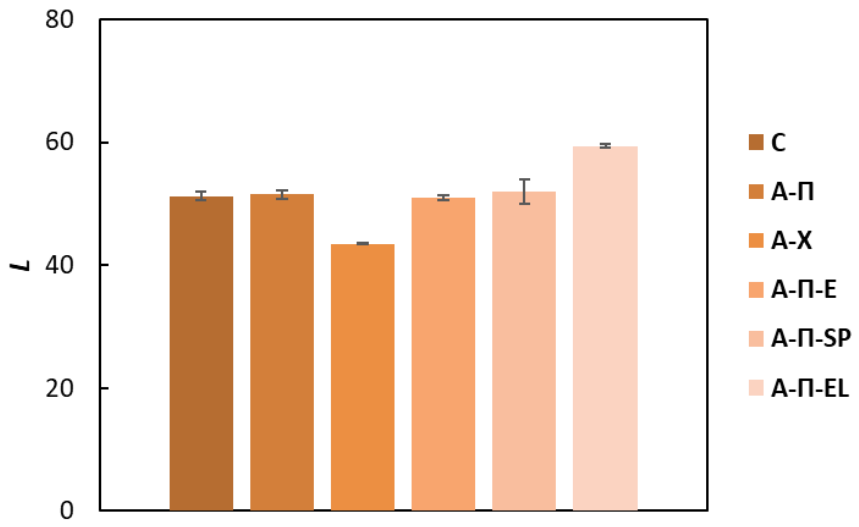
Η αξιολόγηση των εδώδιμων επικαλύψεων έγινε με βάση την επίδραση που είχε κάθε είδος επικάλυψης, στα ποιοτικά χαρακτηριστικά της πατάτας σε βάθος χρόνου 14 ημερών αποθήκευσης στους 4°C. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επεξεργασίας τους και μελετώνται οι μεταβολές στα ποιοτικά χαρακτηριστικά.

8.3.1 Μελέτη ιδιοτήτων πατάτας με την εφαρμογή εδώδιμων επικαλύψεων

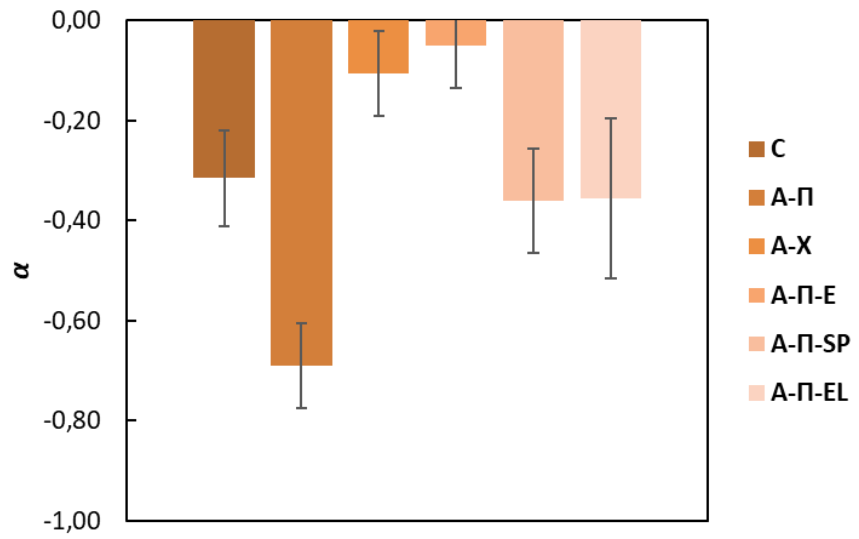
Η εφαρμογή μιας βρώσιμης μεμβράνης σε ένα τρόφιμο μπορεί να επηρεάσει κάποια ποιοτικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, επηρεάζοντας την ευρύτερη αποδοχή από τους καταναλωτές. Παρακάτω, μελετάται η επίδραση στην εμφάνιση, το χρώμα και την υφή, που έχει η εφαρμογή της κάθε επικάλυψης στις πατάτες τη μέρα που αυτές εφαρμόζονται (ημέρα 0).

8.3.1.1 Χρώμα

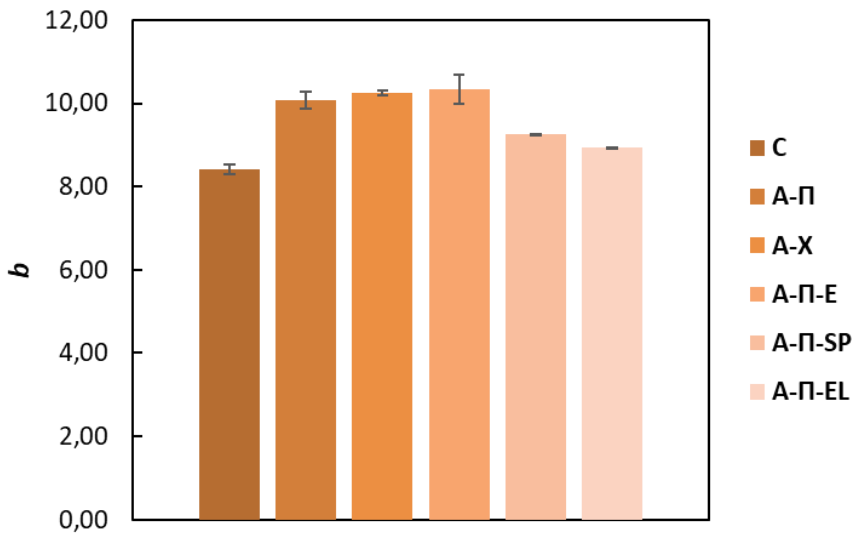
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι τιμές των χρωματικών παραμέτρων *L*,*a*,*b* που μετρήθηκαν αμέσως μετά την εμβάπτιση των πατατών σε κάθε διάλυμα επικάλυψης και συγκρίνονται μεταξύ τους καθώς και με τις αντίστοιχες τιμές μη επικαλυμμένης πατάτας (control).



Διάγραμμα 8.3.1-1 Επίδραση κάθε εξεταζόμενης επικάλυψης στη χρωματική παράμετρο *L* της πατάτας



Διάγραμμα 8.3.1-2 Επίδραση κάθε εξεταζόμενης επικάλυψης στη χρωματική παράμετρο *α* της πατάτας



Διάγραμμα 8.3.1-3 Επίδραση κάθε εξεταζόμενης επικάλυψης στη χρωματική παράμετρο *b* της πατάτας

Το χρώμα αποτελεί μιας από τις σημαντικότερες παραμέτρους στα τρόφιμα, καθώς μπορεί να επηρεάσει με θετικό ή αρνητικό τρόπο την ποιότητα και την εμφάνιση του και συνεπώς την προτίμηση του από τους καταναλωτές. Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα, ο παράγοντας της φωτεινότητας *L* δε φάνηκε να άλλαξε σημαντικά με την εφαρμογή της κάθε επικάλυψης. Συγκεκριμένα τα δείγματα C, Α-Π, Α-Π-Ε και Α-Π-SP εμφανίζουν πολύ παρεμφερείς τιμές λαμπρότητας οι οποίες κυμάνθηκαν μεταξύ 50,94 έως 52,03. Σε γενικές γραμμές οι εδώδιμες επικαλύψεις σχηματίζουν λεία και γυαλιστερά διαλύματα, οπότε είναι φυσικό να εμφανίζουν μεγάλες τιμές *L*. Δεδομένου ότι το 100 αντιστοιχεί σε άσπρο δείγμα ενώ το 0 σε μαύρο, τα δείγματα μπορούν να χαρακτηρισθούν ως λευκά/φωτεινά. Η τιμή *L* που απέδωσε το δείγμα Α-Χ είναι αρκετά μικρότερη από τις υπόλοιπες τιμές (ίση με 43,50), ενώ το δείγμα με τη μεγαλύτερη τιμή φωτεινότητας φαίνεται να είναι το Α-Π-EL.

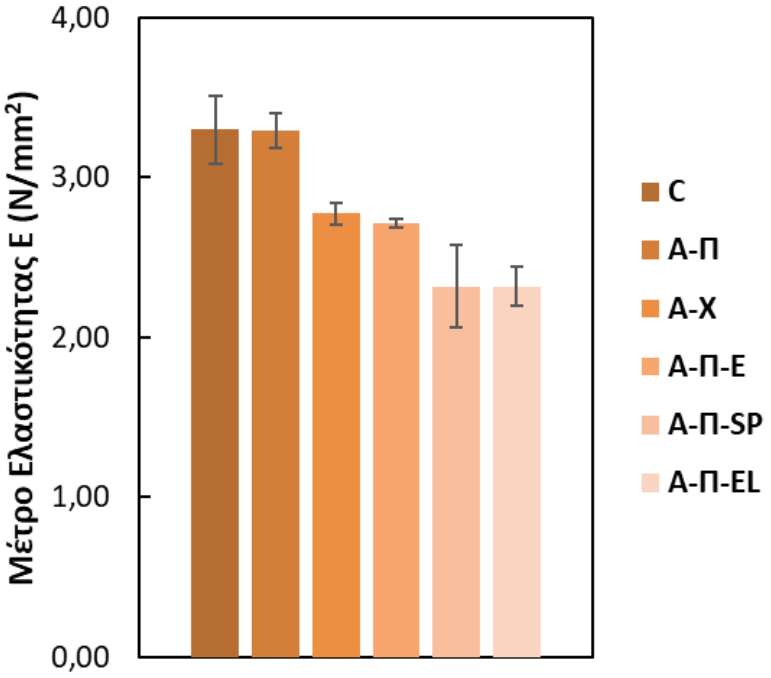
Όσον αφορά την παράμετρο *α*, αυτή κυμάνθηκε σε αρνητικές μόνο τιμές, οι οποίες αντιπροσωπεύουν θεωρητικά τις αποχρώσεις του πράσινου ενώ αντίθετα οι θετικές τιμές τις αποχρώσεις του κόκκινου. Ωστόσο, κατά απόλυτη τιμή τα δείγματα δεν εμφάνισαν μεγάλες τιμές (μικρότερες της μονάδας), καθώς δεν προσεγγίζουν την απόχρωση του πράσινου. Τα δείγματα C, Α-Π-SP και Α-Π-EL εμφάνισαν παρεμφερείς τιμές *α* ίσες με -0,32 και -0,36 για τις επικαλύψεις με εγκλεισμένες δομές αντίστοιχα. Η τιμή του *α* μειώθηκε στο δείγμα Α-Π σε σχέση με το C, από -0,32 σε -0,69, που είναι και η μέγιστη τιμή *α* που παρατηρείται ενώ στα δείγματα Α-Χ και Α-Π-Ε το *α* αυξήθηκε σε -0,11 και -0,05 αντίστοιχα. Η αύξηση της τιμής του *α* όσον αφορά το δείγμα Α-Χ, πιθανόν οφείλεται στο έντονο πορτοκαλί χρώμα του διαλύματος αμύλου-χιτοζάνης (Εικόνα 7.3.3-2), καθώς το πορτοκαλί είναι πιο κοντά χρωματικά στις αποχρώσεις του κόκκινου σε σχέση με του πράσινου.

Η παράμετρος *b* αντιστοιχεί σε αποχρώσεις του μπλε όταν παίρνει αρνητικές τιμές, ενώ όταν παίρνει θετικές τιμές σε αποχρώσεις του κίτρινου. Στα δείγματα πατάτας είναι λογικό να

εμφανίσει σχετικά μεγάλες θετικές τιμές, λόγω του φυσικού κίτρινου χρώματος της σάρκας της, το οποίο ανάλογα με την ποικιλία και την ωρίμανση μπορεί να είναι πιο απαλό ή πιο έντονο. Ίσως να ήταν αναμενόμενο, η εφαρμογή των επικαλύψεων να μετριάσει το φυσικό κίτρινο χρώμα της πατάτας, καθώς οι περισσότερες σχηματίζουν σχετικά λευκά διαλύματα (εκτός από τη χιτοζάνη). Κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε, καθώς όλα τα επικαλυμμένα δείγματα, εμφάνισαν πιο υψηλές τιμές *b* από το control του οποίου η τιμή βρέθηκε ίση με 8,41. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο βαθμό ωρίμανσης των αποθηκευμένων κονδύλων πατάτας καθώς οι πατάτες που είναι αποθηκευμένες περισσότερο καιρό συνήθως είναι πιο κιτρινωπές και τα πειράματα δεν πραγματοποιήθηκαν όλα σε ίδιο χρόνο. Υψηλότερες τιμές είχαν τα Α-Π, Α-Χ και Α-Π-Ε. Αντίστοιχα με το *α*, το Α-Χ που αντιστοιχεί σε έντονα πορτοκαλί επικάλυψη, είναι φυσιολογικό να σημείωσε μεγαλύτερη τιμή *b*, δηλαδή πιο έντονο κίτρινο χρώμα. Τα δείγματα με το εγκλεισμένο έλαιο, δηλαδή τα Α-Π-SP και Α-Π-EL είχαν μικρότερες τιμές *b* σε σχέση με τις υπόλοιπες επικαλύψεις (9,27 και 8,93 αντίστοιχα), καθώς τα διαλύματα των επικαλύψεων ήταν λευκού χρώματος λόγω της παρουσίας των μητρών WPI και PUL, που αποτελούν λευκές σκόνες.

8.3.1.2 Υφή

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο κυμάνθηκαν οι τιμές της ελαστικότητας, και συνεπώς της σκληρότητας, των δειγμάτων σε σχέση με το control, με την προσθήκη της κάθε επικάλυψης.



Διάγραμμα 8.3.1-4 Επίδραση της εφαρμογής κάθε επικάλυψης στην υφή της πατάτας

Το διάγραμμα παρουσιάζει τις τιμές ελαστικότητας που εμφάνισαν όλα τα δείγματα, οι οποίες είναι άμεσα και αναλογικά συνδεδεμένες με τη σκληρότητα, δηλαδή όσο μεγαλύτερο είναι το

μέτρο ελαστικότητας τόσο μεγαλύτερο είναι και το μέτρο σκληρότητας. Η τιμή της σκληρότητας φαίνεται να μειώθηκε με την επικάλυψη του δείγματος, καθώς όλα τα επικαλυμμένα δείγματα, εκτός του Α-Π, παρουσιάζουν μικρότερες τιμές από την αντίστοιχη του control η οποία ισούται με 3,30 N/mm^2. Το Α-Π εμφάνισε ίση τιμή με το control (3,29 N/mm^2). Όπως και στην περίπτωση της εξέτασης του χρώματος, η χρονική διάρκεια μεταξύ της διεξαγωγής των πειραμάτων πιθανόν να επηρέασε τις τιμές της σκληρότητας, καθώς μεγάλος βαθμός ωρίμανσης της πατάτας οδηγεί σε μαλάκωμα του ιστού της. Το μέτρο σκληρότητας φάνηκε να κυμαίνεται σε χαμηλότερες τιμές (2,32 έως 2,99), όταν η επικάλυψη περιείχε το αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου σε ελεύθερη ή εγκλεισμένη μορφή. Μελέτες εφαρμογής εδώδιμων μεμβρανών με αιθέρια έλαια και σε άλλα φρεσκοκομμένα φρούτα ή λαχανικά, όπως είναι το μήλο, έχουν παρατηρήσει τη μείωση της σκληρότητας του ιστού, πιθανόν λόγω της διείσδυσης του ελαίου στον κυτταρικό ιστό και την δημιουργία αλλοιώσεων στη δομή τους. Ακόμη, όταν το διάλυμα της εδώδιμης επικάλυψης παρασκευάζεται σε χαμηλές τιμές pH, όπως στην περίπτωση των Α-Χ και Α-Π-Ε (παρουσία οξικού οξέος), υπάρχει ο κίνδυνος όξινης υδρόλυσης των κυτταρικών τοιχωμάτων του φρούτου ή λαχανικού γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε δομική υποβάθμιση [84].

8.3.2 Μελέτη διατηρησιμότητας επικαλυμμένων δειγμάτων

Η αξιολόγηση της αποδοτικότητας κάθε επικάλυψης στις πατάτες έγινε με βάση την ικανότητα της να διατηρεί ή ακόμα καλύτερα, να βελτιώνει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους, σε διάστημα αποθήκευσης 14 ημερών στους 4°C.

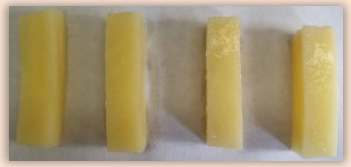
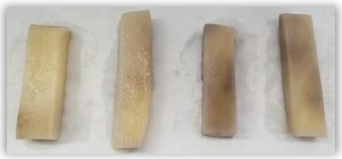
8.3.2.1 Αξιολόγηση εδώδιμων μεμβρανών χωρίς προσθήκη βιοδραστικών ουσιών

Σε πρώτη φάση, τα δείγματα επικαλύφθηκαν με μεμβράνες αμύλου-πηκτίνης (Α-Π) και αμύλου-χιτοζάνης (Α-Χ), προκειμένου να βρεθεί ο συνδυασμός των πολυσακχαριτών ο οποίος θα «ταιριάξει» καλύτερα στα δείγματα πατάτας και θα δώσει τα βέλτιστα αποτελέσματα, μελετώντας τη μεταβολή των κυριών χαρακτηριστικών του τελικού προϊόντος σε διάρκεια χρόνου.

8.3.2.1.1 Οπτική Παρατήρηση

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται σε φωτογραφίες τα επικαλυμμένα δείγματα, καθώς και τα control, κατά τη διάρκεια αποθήκευσης τους ώστε να παρατηρηθούν οι αλλαγές που σημειώνουν στην εμφάνιση τους ανά 2 μέρες για χρονικό διάστημα 2 εβδομάδων.

Πίνακας 8.3.2-1 Απεικόνιση των επικαλυμμένων και μη πατατών στη διάρκεια του χρόνου

Χρόνος αποθήκευσης (μέρες)	C	A-Π	A-X
0			
2η			
4η			
6η			

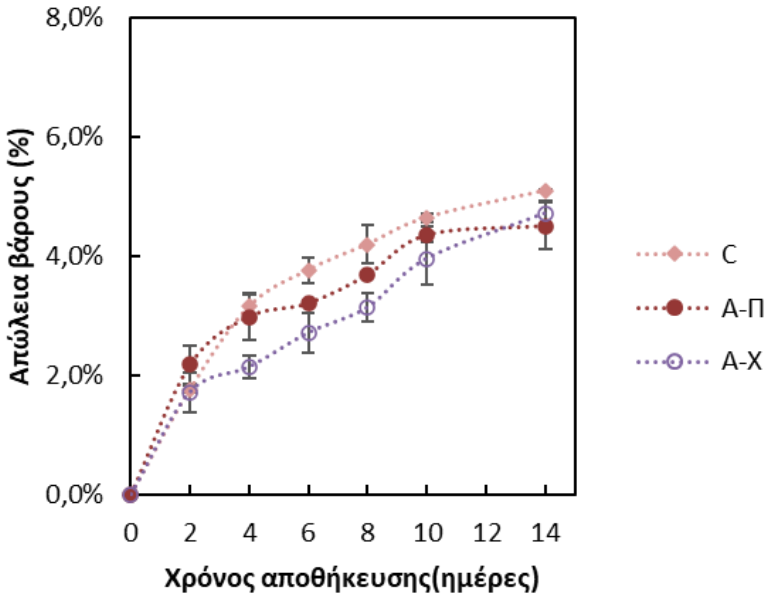
8η			
10η			
14η			

Παρατηρείται ότι τα δείγματα που επικαλύφθηκαν με μεμβράνη αμύλου-πηκτίνης διατήρησαν σε μεγαλύτερο βαθμό την αρχική τους εικόνα σε σχέση με το δείγμα control, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Συγκεκριμένα, μέχρι και την 6η μέρα αποθήκευσης, φαίνεται απλά να είναι ελάχιστα πιο κιτρινωπές ενώ αρχίζουν να «καφετίζουν» από την 8η μέρα αποθήκευσης, ολοένα και περισσότερο μέχρι και την τελευταία μέρα, ως αποτέλεσμα του ενζυμικού μαυρίσματος. Επίσης, παρατηρείται μια αυξημένη λαμπρότητα στα επικαλυμμένα δείγματα σε σχέση με το control. Από την άλλη πλευρά, τα control φαίνεται να έχουν πιο έντονο κίτρινο χρώμα από τη 2η κιόλας μέρα, ενώ με την πάροδο των ημερών αρχίζουν να εμφανίζονται καφέ στίγματα πάνω στην επιφάνεια των πατατών, λόγω του ενζυμικού μαυρίσματος. Από τα προηγούμενα, συμπεραίνεται ότι η επικάλυψη του αμύλου-πηκτίνης συνέβαλλε στην διατήρηση της εμφάνισης, καθώς οδήγησε σε αποδεκτά εμφανισιακά δείγματα έως και τη μέρα 6 και οριακά και τη μέρα 8, σε αντίθεση με τα control, των οποίων η εμφάνιση δεν είναι αποδεκτή σε αρκετά δείγματα από τις πρώτες κιόλας μέρες.

Όσον αφορά τα δείγματα Α-Χ, από τη 2η κιόλας μέρα εμφάνισαν σκούρα καφέ στίγματα στην επιφάνεια τους. Το φαινόμενο αυτό εντείνεται ακόμα περισσότερο μέσα στις επόμενες μέρες, καταλαμβάνοντας οριακά ολόκληρη την επιφάνεια της πατάτας τη 14η μέρα αποθήκευσης. Είναι προφανές ότι η εμφάνιση είναι χειρότερη από τα μη επικαλυμμένα δείγματα και συνεπώς μη αποδεκτή.

8.3.2.1.2 Απώλεια βάρους

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η απώλεια βάρους των επικαλυμμένων δειγμάτων σε σύγκριση με το μη επικαλυμμένο δείγμα.



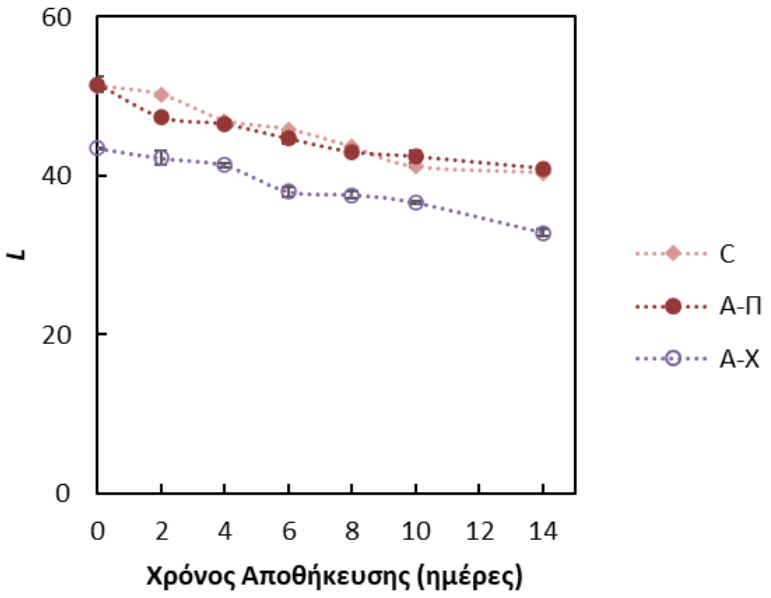
Διάγραμμα 8.3.2-1 Απώλεια βάρους των επικαλυμμένων και μη δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου

Στα τρόφιμα η απώλεια βάρους είναι αποτέλεσμα διάχυσης αερίων έχοντας ως κινούσα δύναμη την τάση των υδρατμών [112]. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι θεωρείται ότι η απώλεια βάρους αντιστοιχεί σχεδόν αποκλειστικά στην απώλεια νερού, δεδομένου ότι άλλα συστατικά που μπορεί να χαθούν, όπως αρώματα ή γεύσεις, και αέρια προϊόντα της αναπνοής είναι πρακτικά μη ανιχνεύσιμα από άποψη βάρους [75].

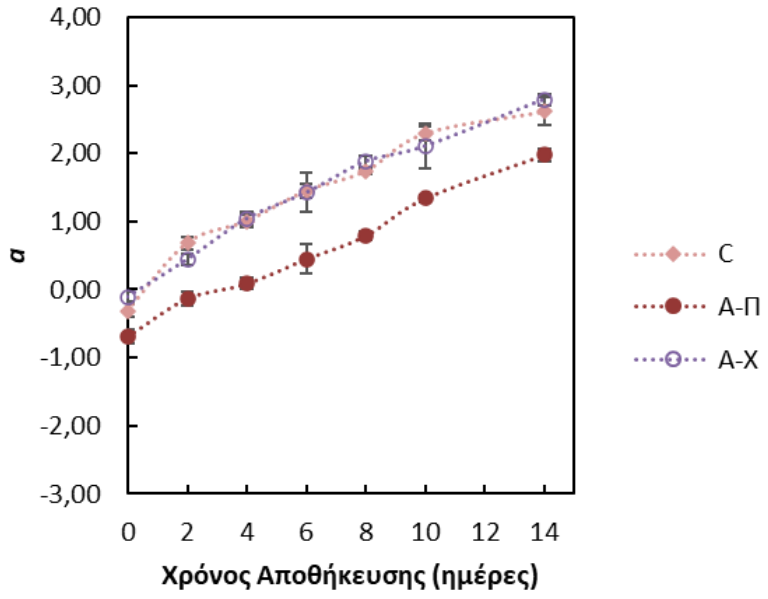
Από το διάγραμμα φαίνεται ότι ο ρυθμός απώλειας βάρους παρουσιάζει μια αυξητική τάση με την πάροδο των ημερών, σε όλα τα δείγματα. Παρά το γεγονός ότι οι πολυσακχαρίτες λόγω της υδροφιλίας τους, αποτελούν φτωχό φράγμα έναντι των υδρατμών, παρατηρείται ότι η εφαρμογή και των δύο επικαλύψεων οδηγεί σε μικρότερες απώλειες βάρους, σε σχέση με το δείγμα control, το οποίο την τελευταία μέρα αποθήκευσης του είχε χάσει το 5,10% του αρχικού του βάρους. Η συμπεριφορά αυτή δικαιολογείται από το γεγονός ότι η εφαρμογή επικάλυψης τροποποιεί την εσωτερική ατμόσφαιρα του τροφίμου και καθορίζει το ρυθμό αναπνοής του δυσχεραίνοντας τη διέλευση των αερίων, συνεπώς και των υδρατμών, και επιβραδύνοντας με αυτόν τον τρόπο την απώλεια βάρους [112].Το δείγμα Α-Π φαίνεται να παρουσιάζει ελαφρώς υψηλότερα ποσοστά απώλειας βάρους μέχρι και τη 10^{η} μέρα αποθήκευσης, σε σχέση με το δείγμα Α-Χ. Ωστόσο, τα δείγματα με επικάλυψη χιτοζάνης τη 14^{η} μέρα αποθήκευσης σημειώνουν υψηλότερο τελικό ποσοστό απώλειας βάρους από τα δείγματα με επικάλυψη πηκτίνης. Αυτό συμβαίνει διότι οι μεμβράνες με βάση τη χιτοζάνη παρουσιάζουν υψηλή διαπερατότητα από υδρατμούς, όπως αναφέρθηκε παραπάνω στην ενότητα 5.4.1.1.

8.3.2.1.3 Χρώμα

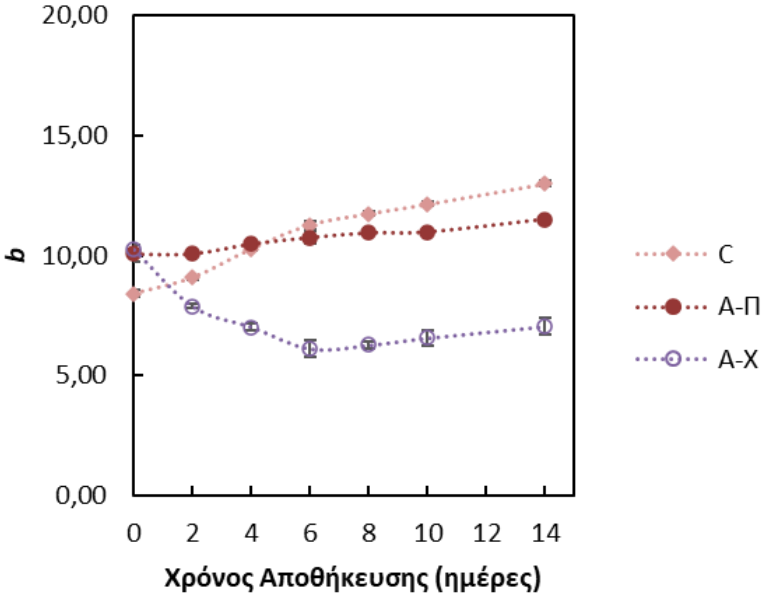
Στα ακόλουθα διαγράμματα φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο μεταβάλλονται οι χρωματικές παράμετροι *L*,*α*,*b* στα επικαλυμμένα και μη δείγματα, κατά την πάροδο του χρόνου.



Διάγραμμα 8.3.2-2 Μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου *L* των επικαλυμμένων και μη δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου



Διάγραμμα 8.3.2-3 Μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου *α* των επικαλυμμένων και μη δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου



Διάγραμμα 8.3.2-4 Μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου *b* των επικαλυμμένων και μη δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου

Οι μεγαλύτερες αλλαγές που παρατηρούνται όσον αφορά το χρώμα, στα περισσότερα φρεσκοκομμένα φρούτα και λαχανικά, ανάμεσα τους και η πατάτα, οφείλονται στο φαινόμενο του ενζυμικού μαυρίσματος. Η έκθεση των επιφανειών στο οξυγόνο της ατμόσφαιρας, οδηγεί στην, καταλυόμενη από το PPO, οξείδωση φαινολικών υποστρωμάτων σε ορθοκινόνες και τον

μετέπειτα πολυμερισμό των τελευταίων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία σκούρων κηλίδων στην επιφάνεια του τροφίμου. Στο χρώμα η ένταση του φαινόμενου αυτού αποτυπώνεται με τη μείωση της παραμέτρου *L* και την αύξηση των παραμέτρων *α* και *b* [113]. Στο διάγραμμα που αφορά το *L*, παρατηρείται όντως μια μείωση της τιμής του με την πάροδο του χρόνου σε όλα τα δείγματα. Το γεγονός αυτό βρίσκεται σε αντιστοιχία με τη συνολική εικόνα των δειγμάτων (Ενότητα 8.3.2.1.1), καθώς σκουραίνουν όσο περνάνε οι μέρες και επομένως η φωτεινότητα τους είναι μειωμένη. Οι τιμές *L* των δειγμάτων C και Α-Π κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα, με μικροδιαφορές, ξεκινώντας από 51,27 και 51,50 και τελειώνοντας με 40,38 και 40,94 αντίστοιχα, συμπεραίνοντας ότι η επικάλυψη του αμύλου- πηκτίνης δε βοήθησε στη διατήρηση της λαμπρότητας της πατάτας. Από την άλλη πλευρά, οι τιμές *L* για τα δείγματα με επικάλυψη αμύλου-χιτοζάνης είναι χαμηλότερες από τις υπόλοιπες τιμές, καθώς τα δείγματα εμφάνισαν έντονα σκούρα στίγματα από τη 2^{η} κιόλας μέρα.

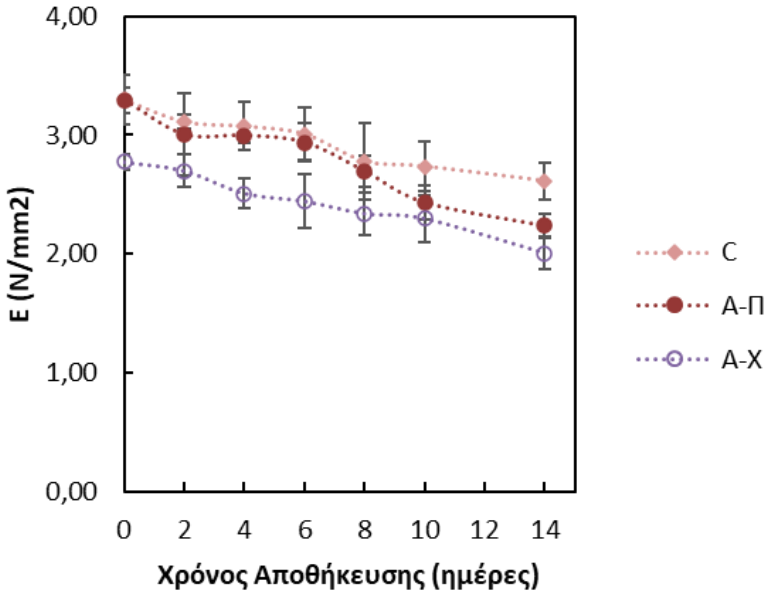
Σχετικά με τη μεταβολή της παραμέτρου *α*, αυτή παρουσίασε αυξητική τάση, αρχίζοντας από ελαφρώς αρνητικά τιμές και καταλήγοντας σε χαμηλές θετικές τιμές, κατά τη διάρκεια των ημερών αποθήκευσης εξαιτίας του ενζυμικού μαυρίσματος. Η τάση αυτή είναι σύμφωνη με την εικόνα των δειγμάτων, καθώς με την πάροδο του χρόνου οι πατάτες προσέγγιζαν περισσότερο τις πιο πορτοκαλοκίτρινες αποχρώσεις. Η επικάλυψη αμύλου-πηκτίνης μοιάζει να είναι πιο αποτελεσματική, καθώς οδήγησε σε χαμηλότερες, σε σχέση με το C, τιμές *α* από την αρχή μέχρι και το τέλος της αποθήκευσης (-0,69 έως 1,98). Αντίθετα, η επικάλυψη του αμύλου-χιτοζάνης οδήγησε σε τιμές *α*, πολύ παρόμοιες με τις αντίστοιχες του control δείγματος, αρχίζοντας από -0,11 και τελειώνοντας με 2,76.

Η παράμετρος *b*, είναι αναμενόμενο να αυξάνεται λόγω του ενζυμικού μαυρίσματος, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα να αυξάνει την ένταση του κίτρινου χρώματος στις πατάτες, άρα και της τιμής *b*. Η αύξηση αυτή παρατηρείται στα δείγματα C και Α-Π, ενώ το φαινόμενο μπορεί να γίνει αντιληπτό και από τις φωτογραφίες των δειγμάτων αυτών παραπάνω όπου οι πατάτες αποκτούν πιο κιτρινωπή απόχρωση σε σχέση με τη πιο λευκή που είχαν τη μέρα 0. Το δείγμα Α-Π, παρόλο που τις πρώτες μέρες παρουσίασε υψηλότερες τιμές *b* σε σχέση με το control, διατήρησε σε μεγάλο βαθμό τη τιμή μέχρι τη 14^{η} μέρα όπου η τελική τιμή είναι μόλις 1,5 μονάδα μεγαλύτερη από την αρχική. Αντίθετα, στο δείγμα C το *b* ξεκινάει από 8,41, αυξάνεται διαρκώς μέσα στις ημέρες και καταλήγει σε τελική τιμή 12,99, σχεδόν τριπλάσια μεταβολή σε σχέση με το Α-Π. Από την άλλη πλευρά, τα επικαλυμμένα με χιτοζάνη δείγματα εμφανίζουν αντίθετη τάση στη μεταβολή του *b*, το οποίο μειώνεται στη διάρκεια του χρόνου. Τα δείγματα πατάτας Α-Χ εμφάνισαν πολύ σκούρα καφέ στίγματα σε μεγάλο μέρος της επιφάνειας τους, ένδειξη έντονης επίδρασης του φαινομένου του ενζυμικού μαυρίσματος, γεγονός όμως που δε βρίσκεται σύμφωνο με τις σχετικά χαμηλές τιμές *b*. Επειδή το *b* φανερώνει την ένταση του κίτρινου χρώματος σε θετικές τιμές και του μπλε σε αρνητικές τιμές, είναι πιθανό το έντονο καφέ χρώμα να μην αντιπροσωπεύεται από μεγάλες τιμές *b*. Ωστόσο, το μπλε και το κίτρινο αποτελούν δύο από τα τρία χρώματα (μαζί με το κόκκινο) που συνθέτουν το καφέ χρώμα, επομένως ίσως είναι λογικό το καφέ να αντιπροσωπεύεται από σχετικά χαμηλές θετικές τιμές *b*. Σε μια έρευνα για την αισθητηριακή κάλυψη χρωμάτων σε ράβδους σοκολάτας, μετρήθηκε το χρώμα σοκολάτων με

διαφορετική περιεκτικότητα σε κακάο με βάση την κλίμακα *L*,*a*,*b*. Το *b* με την αύξηση της περιεκτικότητας σε κακάο, και συνεπώς την ένταση του καφέ χρώματος, στη σοκολάτα, μειώθηκε, προσεγγίζοντας κατά βάση τιμές παρόμοιες με τις αντίστοιχες των δειγμάτων Α-Χ [114].

8.3.2.1.4 Υφή

Στο διάγραμμα που παρατίθεται, παρουσιάζονται οι μεταβολές των τιμών σκληρότητας των εξεταζόμενων δειγμάτων.



Διάγραμμα 8.3.2-5 Μεταβολή της υφής των επικαλυμμένων και μη δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου

Η υποβάθμιση της υφής αποτελεί σημαντικό παράγοντα αλλοίωσης των φρεσκοτεμαχισμένων φρούτων και λαχανικών, και είναι αποτέλεσμα της αύξησης του ρυθμού ωρίμανσης και της απώλειας νερού. Συγκεκριμένα, βιοχημικές μεταβολές που υφίστανται δομές όπως το κυτταρικό τοίχωμα και η κυτταρική μεμβράνη κατά την ωρίμανση, οδηγούν σε απώλεια της συνοχής μεταξύ των κυττάρων και ως τελικό αποτέλεσμα μαλακότερες και ασθενέστερες δομές [75]. Γι' αυτό το λόγο οι τιμές σκληρότητας και των τριών εξεταζόμενων δειγμάτων παρουσιάζουν καθοδική τάση στο διάγραμμα με την πάροδο του χρόνου.

Η επικάλυψη έχει ως στόχο να επιβραδύνει την πρόωρη ωρίμανση του κομμένου τροφίμου και συνεπώς και τη μείωση της σκληρότητας του. Ωστόσο, στα δείγματα πατάτας δε συνέβη κάτι τέτοιο, αφού, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα, τόσο τα Α-Π όσο και τα Α-Χ, εμφάνισαν μικρότερες τιμές ελαστικότητας (άρα και σκληρότητας) από τα C δείγματα. Οι πιο υψηλές τιμές σκληρότητας των control μπορούν να αποδοθούν στην αφυδάτωση τους, η οποία πραγματοποιήθηκε σε μεγαλύτερο βαθμό από τα υπόλοιπα δείγματα σύμφωνα με το Διάγραμμα 8.3.2-5. Επιπλέον, είναι πιθανό η μετρίαση του φαινομένου του μαλακώματος των

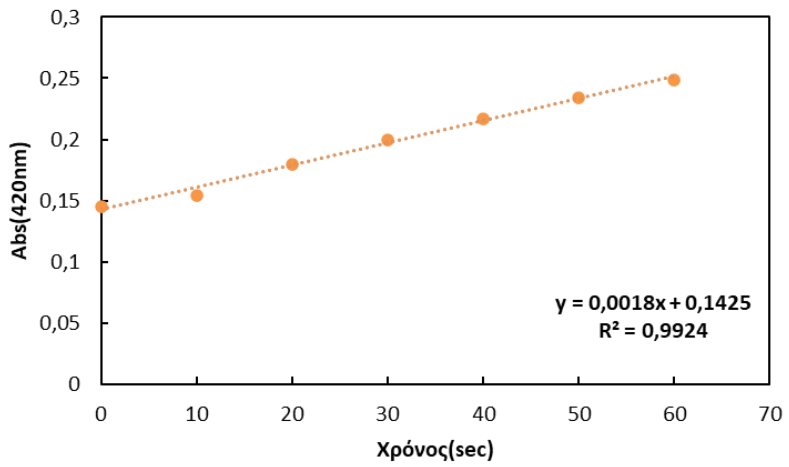
ιστών στις μη επικαλυμμένες πατάτες να οφείλεται στην έκκριση της σουβερίνης (φαινόμενο που εξηγείται στην ενότητα 2.1.5) η οποία έχει την τάση να σκληραίνει τους ιστούς.

Συγκρίνοντας τις δύο επικαλύψεις μεταξύ τους, φαίνεται ότι η επικάλυψη με την πηκτίνη κατάφερε να διατηρήσει τις τιμές σκληρότητας σε πιο υψηλά επίπεδα, κοντινότερες σε αυτές του control, από τη χιτοζάνη. Πιθανή αιτιολόγηση για το γεγονός αυτό είναι η εμβάπτιση των δειγμάτων Α-Π σε διάλυμα $CaCl_2$, αμέσως μετά την εμβάπτιση του στο διάλυμα αμύλου-πηκτίνης. Ειδικότερα, τα ιόντα ασβεστίου αλληλεπιδρούν με πηκτινοπολυμερή του κυτταρικού τοιχώματος και τα συνδέουν μεταξύ τους με σκοπό την ενίσχυση της συνοχής μεταξύ των κυττάρων μέσω της δημιουργίας ενός δικτυωμένου δικτύου που αυξάνει τη μηχανική αντοχή του τοιχώματος. Έτσι η παρουσία τους μπορεί να αναστείλει ή τουλάχιστον να καθυστερήσει το φαινόμενο του μαρασμού στα νωπά φρούτα και λαχανικά [73, 75].

Όσον αφορά τη χιτοζάνη, όπως αναφέρθηκε και για το Διάγραμμα 8.3.1-4, οι χαμηλές τιμές σκληρότητας θα μπορούσαν να οφείλονται σε πιθανή όξινη υδρόλυση των συστατικών των κυτταρικών τοιχωμάτων και συνεπώς υποβάθμιση της δομής της πατάτας, καθώς η χιτοζάνη είναι διαλυτή μόνο σε οξέα.

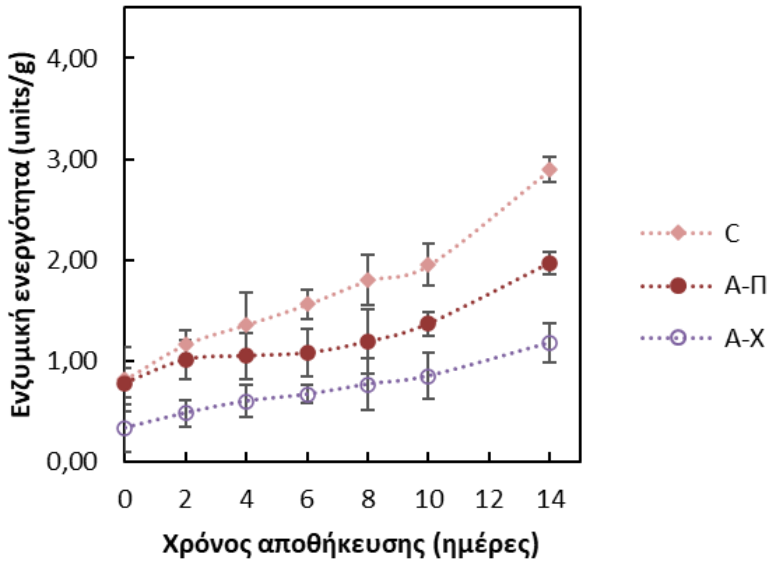
8.3.2.1.5 Ενεργότητα PPO

Για τον υπολογισμό της ενεργότητας του ενζύμου PPO κάθε δείγματος, λήφθηκαν υπόψη οι τιμές της απορρόφησης του ενζυμικού εκχυλίσματος, το οποίο παραλήφθηκε σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφθηκε στην ενότητα 7.3.4.5. Οι τιμές της απορρόφησης που λήφθηκαν στα πρώτα 60 sec παραστάθηκαν γραφικά συναρτήσει του χρόνου αντίδρασης, ώστε να απεικονιστεί η κινητική της ενζυμικής αντίδρασης. Σημειώνεται, ότι οι τιμές απορρόφησης μετά τα 60 sec και μέχρι το πέρας των 2 min, δε λαμβάνονται υπόψη καθώς μένουν σχεδόν σταθερές με το χρόνο. Η ενζυμική δραστικότητα που αντιστοιχεί σε μία μονάδα δραστικότητας PPO (unit) ορίστηκε ως η μεταβολή της απορρόφησης κατά 0,001 μονάδες ανά λεπτό στα 420 nm. Επομένως, με βάση τη μέθοδο των ελάχιστων τετραγώνων, βρέθηκε η γραμμική εξίσωση της καμπύλης και υπολογίστηκε έτσι η κλίση της καμπύλης. Η κλίση για τη καμπύλη κάθε δείγματος διαιρέθηκε με το 0,001 ώστε να προκύψει το αποτέλεσμα σε units και έπειτα εκφράστηκε σε units/g πατάτας, με διαίρεση με το βάρος του δείγματος πατάτας. Ένα παράδειγμα του διαγράμματος και της εξίσωσης που κατασκευάζεται για κάθε δείγμα παρατίθεται παρακάτω.



Διάγραμμα 8.3.2-6 Καμπύλη υπολογισμού ενεργότητας PPO

Παρακάτω, στο διάγραμμα παρατίθενται οι τιμές της ενεργότητας του ενζύμου PPO σε units/g και ο τρόπος μεταβολής τους κατά τη διάρκεια αποθήκευσης των δειγμάτων.



Διάγραμμα 8.3.2-7 Μεταβολή της ενεργότητας της PPO των επικαλυμμένων και μη δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου

Το ένζυμο πολυφαινολική οξειδάση, PPO εν συντομία, είναι υπεύθυνο για το ενζυμικό μαύρισμα της πατάτας, καθώς καταλύει τις αντιδράσεις που οδηγούν σε αυτό. Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 2.1.5.1, η ένταση του φαινομένου αυξάνεται με την αύξηση της δραστικότητας του ενζύμου, το οποίο ενεργοποιείται με την επαφή του με το οξυγόνο. Είναι φυσικό η δραστικότητα του ενζύμου να αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου, καθώς το ένζυμο, απουσία παρεμποδιστικού παράγοντα, αλληλεπιδρά διαρκώς με το οξυγόνο, παρατείνοντας έτσι το

φαινόμενο του ενζυμικού μαυρίσματος, με αποτέλεσμα την περεταίρω αλλοίωση της πατάτας. Η αυξητική τάση της ενεργότητας του ενζύμου αποτυπώνεται και στα 3 εξεταζόμενα δείγματα.

Ένας από τους βασικότερους στόχους της εφαρμογής εδώδιμων μεμβρανών είναι η λειτουργία τους ως προστατευτικό φράγμα απέναντι σε αέρια, συμπεριλαμβανόμενου και του οξυγόνου. Η επικάλυψη του αμύλου-πηκτίνης φάνηκε να είναι αποτελεσματική στην επιβράδυνση και τη μείωση του ενζυμικού μαυρίσματος, καθώς τα δείγματα Α-Π έδωσαν μικρότερες τιμές ενεργότητας PPO, σε σύγκριση με το control, αλλά και χαμηλότερο ρυθμό αύξησης ανάμεσα στις μέρες αποθήκευσης. Συγκεκριμένα τη 14^{η} μέρα αποθήκευσης η ενέργοτητα του PPO στο δείγμα Α-Π μετρήθηκε ίση με 1,97 units/g έναντι του control που βρέθηκε ίση με 2,90 units/g. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τόσο το άμυλο (και κυρίως η αμυλόζη [66]) όσο και η πηκτίνη σχηματίζουν φιλμ με σχεδόν μηδενική διαπερατότητα σε οξυγόνο, το οποίο, όπως προαναφέρθηκε, παίζει σημαντικό ρόλο στο ενζυμικό μαύρισμα. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σύμφωνο με την εμφάνιση και τις τιμές των χρωματικών παραμέτρων των δειγμάτων.

Όσον αφορά τα δείγματα Α-Χ, εμφάνισαν τις χαμηλότερες τιμές ενεργότητας PPO, γεγονός όμως που δεν αποτυπώνεται καθόλου στην πράξη με την εικόνα τους, αφού πρόκεινται για τα χειρότερα εμφανισιακά δείγματα με τα πιο σκούρα στίγματα. Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 5.4.1.1, οι βρώσιμες επικαλύψεις χιτοζάνης παρουσιάζουν μέτρια διαπερατότητα στο οξυγόνο.

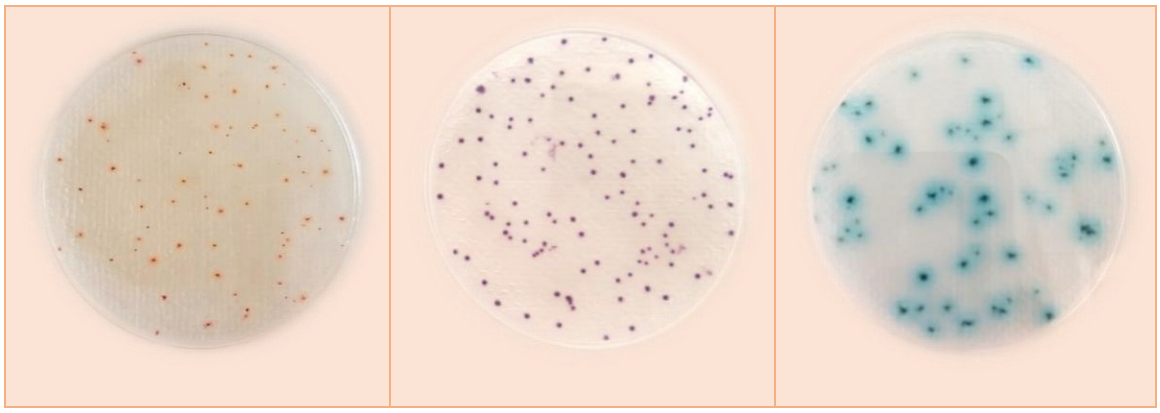
8.3.2.1.6 Μικροβιολογικό φορτίο

Τόσο τα δείγματα χωρίς επικάλυψη όσο και τα επικαλυμμένα δείγματα ελέγχθηκαν ως προς το ολικό μικροβιακό τους φορτίο, την ύπαρξη μούχλας και ζυμομυκητών καθώς και του μικροοργανισμού *Escherichia Coli*, την 7^{η} και τη 14^{η} μέρα αποθήκευσης τους στο ψυγείο.

Αφού μετρήθηκε ο αριθμός των αποικιών σε κάθε τρυβλίο (cfu), διαιρέθηκε με το βάρος του δείγματος πατάτας και το τελικό αποτέλεσμα εκφράστηκε σε log(cfu/g πατάτας), όπως φαίνεται στους πίνακες που ακολουθούν στη συνέχεια.

Πίνακας 8.3.2-2 Απεικόνιση των αποικιών των μικροοργανισμών σε κάθε τρυβλίο

Ολικό μικροβιακό φορτίο (Total Count)	E. Coli	Ζύμες και Μύκητες (Yeast&Moulds)



Όλα τα δείγματα αξιολογούνται με βάση τα αποδεκτά όρια που βρεθήκανε βιβλιογραφικά. Συγκεκριμένα, για προϊόντα διατροφής με παρατεταμένη διάρκεια ζωής που απαιτούν διατήρηση σε ψύξη, το ολικό μικροβιακό φορτίο είναι ικανοποιητικό κάτω των 10^6 cfu/g και οριακά αποδεκτό μεταξύ 10^6-10^8 cfu/g ενώ σε μεγαλύτερες τιμές απορρίπτεται. Ο μικροοργανισμός E.Coli είναι αποδεκτός σε επίπεδα μέχρι 100 cfu/g και ιδανικά μικρότερος από 20. Όσον αφορά την ανάπτυξη μούχλας και ζυμομυκητών το φορτίο τους δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 10^5 cfu/g [20, 115].

Πίνακας 8.3.2-3 Μικροβιακό φορτίο επικαλυμμένων και μη δειγμάτων την 7η μέρα αποθήκευσης στους 4°C (log (cfu / g πατάτας))

Δείγμα	Ολικό μικροβιακό φορτίο (Total Count)	E.Coli	Ζύμες και Μύκητες (Yeast & Moulds)
C	5,27	3,94	1,85
Α-Π	3,14	3,42	1,56
Α-Χ	3,50	1,15	2,68

Πίνακας 8.3.2-4 Μικροβιακό φορτίο επικαλυμμένων και μη δειγμάτων τη 14η μέρα αποθήκευσης στους 4°C (log (cfu / g πατάτας))

Δείγμα	Ολικό μικροβιακό φορτίο (Total Count)	E.Coli	Ζύμες και Μύκητες (Yeast & Moulds)
C	6,13	7,08	4,27
Α-Π	5,30	5,03	2,24
Α-Χ	6,17	1,87	5,65

Με βάση τους δύο παραπάνω πίνακες φαίνεται ότι το μικροβιακό φορτίο για όλους τους εξεταζόμενους μικροοργανισμούς αυξήθηκε από την 7η στη 14η μέρα αποθήκευσης, για όλα τα δείγματα. Αυτό είναι φυσικό καθώς, όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 2.1.5.2, τα ελάχιστα επεξεργασμένα λαχανικά, όπως είναι οι κομμένες πατάτες, αποτελούν κατάλληλο περιβάλλον για την ανάπτυξη μικροοργανισμών λόγω της μεγάλης ποσότητας υγρασίας και θρεπτικών συστατικών που υπάρχουν στην επιφάνειά τους. Η εφαρμογή της επικάλυψης φαίνεται να έχει θετική επίδραση στην παρεμπόδιση της μικροβιακής ανάπτυξης, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις το μικροβιακό φορτίο είναι πιο μειωμένο σε σχέση με τα control. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η επικάλυψη του προϊόντος συμβάλλει στη δημιουργία μιας τροποποιημένης ατμόσφαιρας, η οποία μπορεί να αλλάξει τον ρυθμό ανάπτυξης των βακτηρίων αλλοίωσης και των παθογόνων βακτηρίων. Οι τροποποιημένες ατμόσφαιρες μπορεί να εμποδίζουν την ανάπτυξη οργανισμών που συνήθως ευθύνονται για την αλλοίωση, αλλά ενθαρρύνουν την ανάπτυξη παθογόνων μικροοργανισμών [75].

Ωστόσο, η επικάλυψη στη συγκεκριμένη περίπτωση δε φαίνεται να είναι αρκετή για να αποτρέψει ή να καθυστερήσει περεταίρω την ανάπτυξη των μικροβίων, καθώς μόνο το δείγμα με επικάλυψη αμύλου-χιτοζάνης παρουσιάζει μικροβιακό φορτίο εντός αποδεκτών ορίων και για τις 3 κατηγορίες την 7η μέρα αποθήκευσης, ενώ κανένα από τα τρία δείγματα δεν πληροί και τα τρία κριτήρια τη 14η μέρα.

Η επικάλυψη αμύλου-πηκτίνης οδηγεί στην ανάπτυξη του μικρότερου αριθμού μικροοργανισμών και του χαμηλότερου φορτίου ζυμών και μυκητών, σε τιμές που βρίσκονται στα αποδεκτά όρια μέχρι και την τελευταία μέρα αποθήκευσης. Ωστόσο, η ανάπτυξη του E.Coli κυμαίνεται σε μεγάλα επίπεδα.

Αντίθετα, η επικάλυψη με βάση τη χιτοζάνη φαίνεται να έχει αποτελεσματική δράση απέναντι στον μικροοργανισμό E.Coli, καθώς τα δείγματα A-X παρουσιάζουν αρκετά χαμηλότερο φορτίο σε σχέση με τα άλλα δείγματα μέχρι και την τελευταία μέρα, το οποίο βρίσκεται εντός των προκαθορισμένων ορίων. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αντιμικροβιακή δράση που διαθέτει η χιτοζάνη. Πιστεύεται ότι τα θετικά φορτισμένα μόρια χιτοζάνης αλληλεπιδρούν με αρνητικά φορτισμένες μεμβράνες μικροβιακών κυττάρων, προκαλώντας αλλαγή στη διαπερατότητα των μικροβιακών κυττάρων που οδηγεί σε διαρροή κυτταρικών συστατικών [66]. Παρόλο που την 7η μέρα οδηγεί σε αποδεκτά, από μικροβιολογικής άποψης, δείγματα, την τελευταία μέρα αποθήκευσης παρουσιάζουν υψηλό ολικό μικροβιολογικό φορτίο και ανάπτυξη ζυμών και μούχλας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ανάπτυξη μούχλας σε κάποια δείγματα A-X, μπορούσε να γίνει αντιληπτή και με γυμνό μάτι.

Είναι σαφές ότι η εδώδιμη επικάλυψη της πηκτίνης επιλέχθηκε έναντι της επικάλυψης της χιτοζάνης για τα δείγματα πατάτας. Η απόφαση αυτή μπορεί να στηριχθεί στη χείριστη εμφάνιση και συνεπώς το χρώμα, που παρατηρήθηκε από τη 4η μέρα αποθήκευσης και έπειτα, στα δείγματα A-X, η οποία δεν είναι καθόλου ελκυστική για το καταναλωτικό κοινό. Παρά την αντιμικροβιακή δράση που παρουσίασε έναντι του E.Coli, η εμφανής παρουσία μούχλας τη 14η μέρα επηρεάζει ακόμα παραπάνω με αρνητικό τρόπο την εικόνα τους.

Η επικάλυψη πηκτίνης εμφάνισε καλύτερες αποδόσεις σχεδόν σε όλα τα εξεταζόμενα χαρακτηριστικά, με εξαίρεση την ενεργότητα PPO και το φορτίο E.Coli. Ωστόσο, αναμένεται με την προσθήκη των αντιοξειδωτικών και αντιμικροβιακών παραγόντων να ενισχυθεί περεταίρω η δράση της επικάλυψης στην πατάτα και να βελτιωθούν τα χαρακτηριστικά στα οποία υστερεί η σκέτη επικάλυψη.

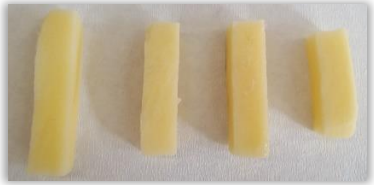
8.3.2.2 Αξιολόγηση εδώδιμων επικαλύψεων με προσθήκη βιοδραστικών ουσιών

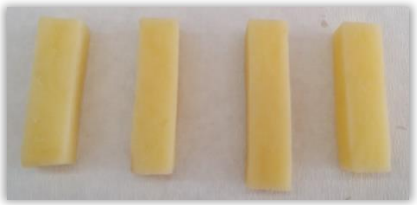
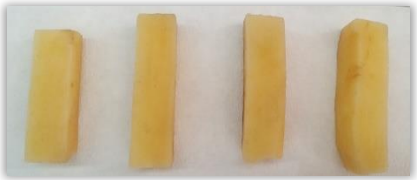
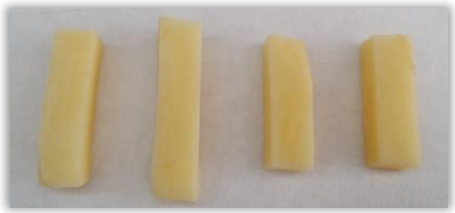
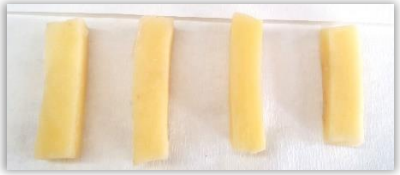
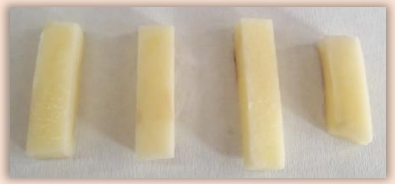
Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, προέκυψε ότι ο συνδυασμός αμύλου-πηκτίνης ως βρώσιμη επικάλυψη είναι πιο ικανός από το συνδυασμό αμύλου-χιτοζάνης να παρατείνει το χρόνο ζωής των φρεσκοκομμένων πατατών. Για την ενίσχυση της δράσης της μεμβράνης, ενσωματώθηκαν σε αυτήν ασκορβικό οξύ και αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου σε ελεύθερη ή εγκλεισμένη με δύο τρόπους μορφή. Όλα τα δείγματα που προέκυψαν, συμπεριλαμβανόμενου και των δειγμάτων C και A-Π, συγκρίθηκαν μεταξύ τους.

8.3.2.2.1 Οπτική Παρατήρηση

Παρατίθεται μέσω φωτογραφιών, η οπτική παρατήρηση των επικαλυμμένων και μη δειγμάτων στη διάρκεια των 14 ημερών που αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο.

Πίνακας 8.3.2-5 Απεικόνιση των επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου

Χρόνος αποθήκευσης (ημέρες)	Α-Π-Ε	Α-Π-SP	Α-Π-EL
0			
2η			
4η			

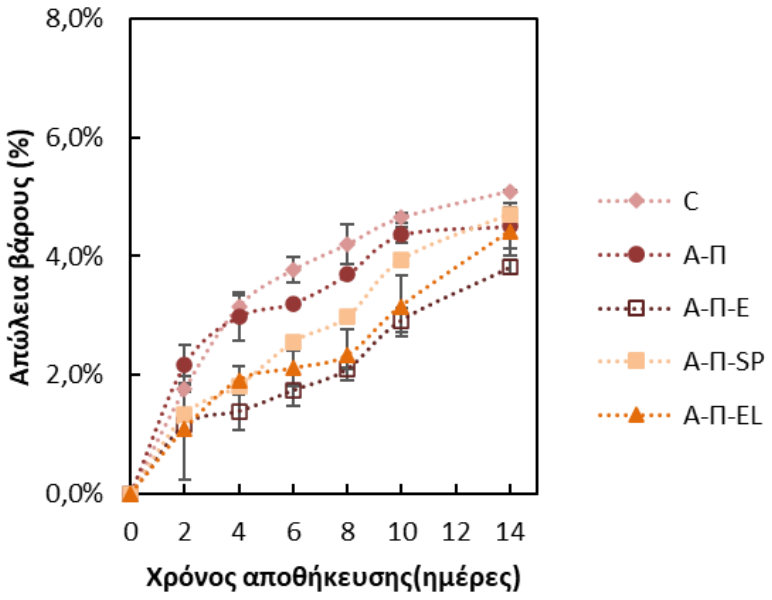
6η			
8η			
10η			
14η			

Με βάση τον παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι κανένα από τα τρία εξεταζόμενα δείγματα δεν εμφάνισε ιδιαίτερες αλλαγές στην εικόνα του μέχρι και την 8η μέρα. Τα δείγματα Α-Π-Ε σε γενικές γραμμές είναι λίγο πιο γυαλιστερά σε σχέση με τα Α-Π-SP και Α-Π-EL. Το ενζυμικό μαύρισμα φαίνεται να καταλαμβάνει περισσότερο τα δείγματα Α-Π-Ε από τη 10η μέρα αποθήκευσης ως το τέλος, αφού οι πατάτες αρχίζουν να αποκτούν πιο καφετιές αποχρώσεις στην επιφάνεια τους. Συγκρίνοντας τις εικόνες αυτές με τις αντίστοιχες του Πίνακα 8.3.2-1, γίνεται αντιληπτό ότι η προσθήκη των βιοδραστικών συστατικών σε εγκλεισμένη ή μη μορφή, επίδρασε θετικά στην εμφάνιση των τεμαχισμένων πατατών.

Στα δείγματα όπου το ένα από τα δύο βιοδραστικά συστατικά βρίσκεται σε εγκλεισμένη μορφή, δεν παρατηρείται σχεδόν καμία αλλαγή στην εικόνα τους μέχρι και τη 14η μέρα αποθήκευσης. Μάλιστα, τα δείγματα όπου το έλαιο είχε εγκλειστεί με τη μέθοδο του electrospinning παρουσιάζουν λιγότερο κιτρινωπές και περισσότερο λευκές αποχρώσεις ιδιαίτερα τη 10η και 14η μέρα, ενώ με το spray drying περισσότερο κιτρινωπές. Την τελευταία μέρα αποθήκευσης το Α-Π-SP, εμφάνισε κάποια μικρά καφέ στίγματα, όμως όχι σε όλο τον αριθμό των δειγμάτων.

8.3.2.2.2 Απώλεια βάρους

Στο ακόλουθο διάγραμμα, παρουσιάζεται η απώλεια βάρους που σημείωσαν όλα τα δείγματα στην πάροδο του χρόνου.



Διάγραμμα 8.3.2-8 Απώλεια βάρους των επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου

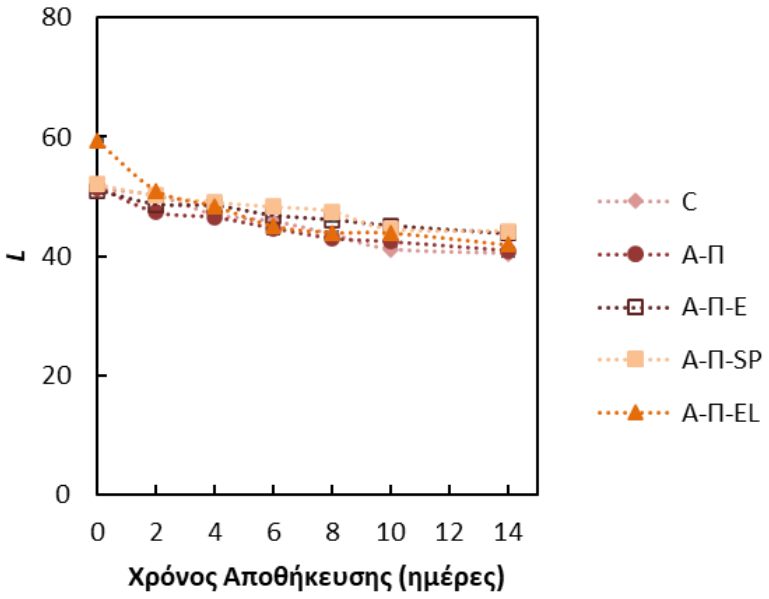
Από το Διάγραμμα 8.3.2-8 φαίνεται η απώλεια βάρους και των δειγμάτων που επικαλύφθηκαν με μεμβράνες που περιέχουν βιοδραστικά συστατικά, αυξάνεται μέσα στις ημέρες. Επίσης, σε όλα τα δείγματα φάνηκε η εντονότερη μεταβολή να είναι μεταξύ της 10ης και της 14η μέρας. Ωστόσο, παρατηρείται ότι στα δείγματα με βιοδραστικά συστατικά, δηλαδή τα Α-Π-Ε, Α-Π-SP και

Α-Π-EL, προκλήθηκαν μικρότερες μεταβολές στην απώλεια βάρους τους σε σύγκριση τόσο με τα control όσο και με τα Α-Π. Σε πολλές αντίστοιχες μελέτες για επικάλυψη φρεσκοτεμαχισμένων φρούτων και λαχανικών, έχει παρατηρηθεί λιγότερη απώλεια βάρους στα δείγματα, όταν ένα αιθέριο έλαιο, όπως αυτό του δεντρολίβανου στη συγκεκριμένη περίπτωση, ήταν μέρος της επίστρωσης. Η δράση αυτή οφείλεται στον υδρόφοβο χαρακτήρα των ελαίων, η παρουσία των οποίων σε επικαλύψεις με μορφή γαλακτώματος κυρίως, ενισχύει τον υδρόφοβο χαρακτήρα τους με αποτέλεσμα να βελτιώνει τα χαρακτηριστικά φραγμού των υδρατμών. Η προστασία από την απώλεια υγρασίας είναι πολύ σημαντική στην περίπτωση αυτή, καθώς η επικάλυψη απαρτίζεται από τους πολυσακχαρίτες, άμυλο και πηκτίνη, που όπως αναφέρθηκε παραπάνω, αποτελούν φτωχά φράγματα των υδρατμών. Όμως είναι σημαντικό να τονιστεί, ότι η παρουσία του RO απλά επιβραδύνει την απώλεια βάρους και δεν την παρεμποδίζει εντελώς, καθώς η απώλεια υδρατμών από το τρόφιμο, λαμβάνει χώρα στο υδρόφιλο τμήμα της μεμβράνης. Συνεπώς, η αναλογία υδρόφιλων και υδρόφοβων ή απλώς η συγκέντρωση του αιθέριου ελαίου στην επικάλυψη έχει κρίσιμη σημασία, καθώς η συγκέντρωση παίζει σημαντικό ρόλο στη διαπερατότητα των υδρατμών [84].

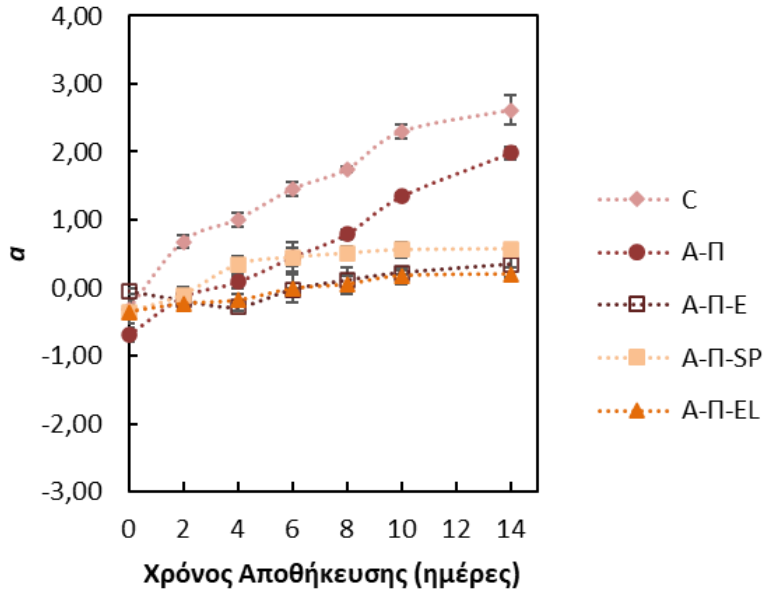
Τα δείγματα Α-Π-Ε, όπου το RO βρισκόταν σε ελεύθερη μορφή στην επικάλυψη, φαίνεται να σημειώνουν λίγο πιο χαμηλές απώλειες βάρους από τα Α-Π-SP και Α-Π-EL, όπου το RO ήταν σε εγκλεισμένη μορφή, έχοντας σημειώσει τη τελευταία μέρα αποθήκευσης απώλεια βάρους ίση με 3,81%. Επιπλέον, από το διάγραμμα μπορεί να γίνει αντιληπτό πως τα δείγματα Α-Π-SP εμφάνισαν υψηλότερες απώλειες υγρασίας σε σχέση με τα Α-Π-EL, ενώ μάλιστα τη 14^{η} μέρα η τελική απώλεια βάρους ξεπερνούσε την τιμή της απλής επικάλυψης χωρίς βιοδραστικά (4,71% και 4,51% αντιστοίχως). Η επικάλυψη Α-Π-SP, περιέχει έλαιο εγκλεισμένο σε μήτρα WPI:PUL με αναλογία 80:20 μεταξύ τους ενώ στην επικάλυψη Α-Π-EL το έλαιο είναι εγκλεισμένο σε μήτρα WPI:PUL με αναλογία 30:70 μεταξύ τους. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 5.4.1.2, οι εδώδιμες μεμβράνες από πρωτεΐνη όρου γάλακτος συνιστούν φτωχά φράγματα για την υγρασία, επομένως η προσθήκη της σε μεγαλύτερη ποσότητα σε ένα ήδη υδρόφιλο διάλυμα είναι λογικό να μην είναι ευνοϊκή όσον αφορά την προστασία από τους υδρατμούς.

8.3.2.2.3 Χρώμα

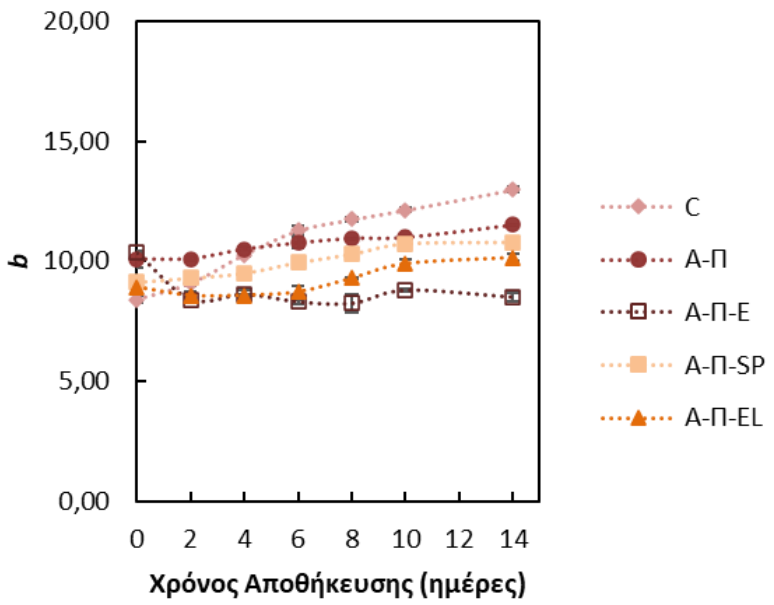
Στα επόμενα διαγράμματα, φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο αλλάζουν οι παράμετροι του χρώματος *L*, *α*,*b*, οι οποίες μετρήθηκαν σε όλα τα δείγματα στο χρόνο αποθήκευσης τους.



Διάγραμμα 8.3.2-9 Μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου *L* των επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου



Διάγραμμα 8.3.2-10 Μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου *a* των επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου



Διάγραμμα 8.3.2-11 Μεταβολή της χρωματικής παραμέτρου *b* των επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο βαθμός έντασης του ενζυμικού μαυρίσματος στα δείγματα μπορεί να καθοριστεί από την τάση που έχουν οι τιμές των παραμέτρων του χρώματος *L*,*α*,*b*. Όσο η παράμετρος *L* μικραίνει και οι παράμετροι *α* και *b* μεγαλώνουν, τόσο περισσότερο το ενζυμικό μαύρισμα έχει καταβάλλει το δείγμα πατάτας.

Σύμφωνα με το πρώτο διάγραμμα, η παράμετρος *L* φαίνεται να παίρνει σχεδόν ίδιες τιμές για όλα τα δείγματα αλλά και να μειώνεται με τον ίδιο ρυθμό στη διάρκεια των ημερών. Οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ του 50,94 έως και 52,03 την μέρα 0 και μεταξύ 40,38 και 44,13 με εξαίρεση το δείγμα Α-Π-EL, το οποίο σημείωσε αρκετά μεγαλύτερη τιμή φωτεινότητας την μέρα επικάλυψης του, ίση με 59,39. Παρόλο που οι τιμές του *L* μειώνονται στο χρόνο, ως φυσικό αποτέλεσμα του ενζυμικού μαυρίσματος, δε μπορεί να κριθεί η αποτελεσματικότητα κάθε επικάλυψης με κριτήριο τη συγκεκριμένη παράμετρο.

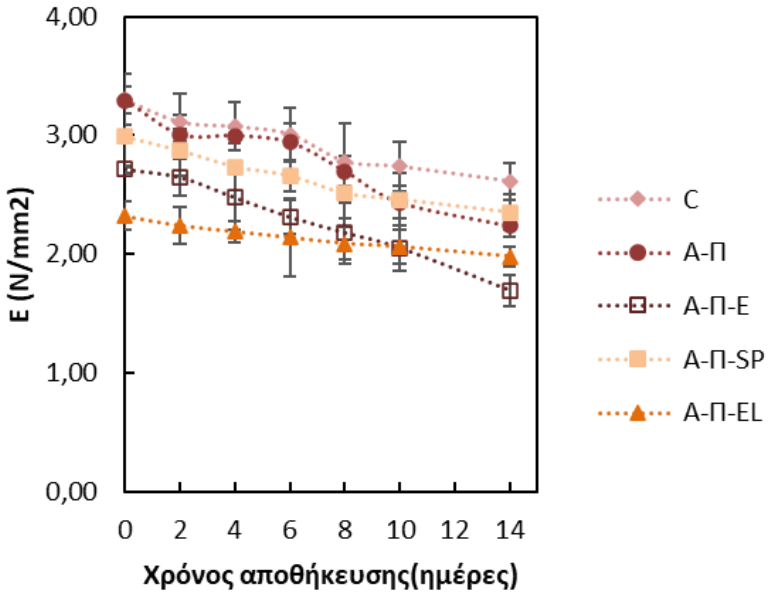
Από την άλλη πλευρά, οι τιμές που παίρνει το *α* και ο ρυθμός με τον οποίο μεταβάλλονται μέσα στις μέρες διαφέρουν από δείγμα σε δείγμα. Οι τιμές του *α* για τα δείγματα Α-Π-Ε, Α-Π-SP και Α-Π-EL κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα σε σχέση με τις αντίστοιχες των Α-Π, ενώ αυξάνονται με μικρότερο ρυθμό κατά το χρόνο αποθήκευσης. Συγκεκριμένα, το *α* για τα δείγματα με τα βιοδραστικά συστατικά κυμάνθηκε σε τιμές αρχικά αρνητικές και έπειτα μικρότερες της μονάδας, ενώ το δείγμα χωρίς τα βιοδραστικά συστατικά μετρήθηκε μέχρι και 2, την τελευταία μέρα. Το γεγονός μπορεί να αποτελέσει μια ένδειξη της αποτελεσματικότητας του ασκορβικού οξέος αλλά και του αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου ως αντιοξειδωτικοί παράγοντες στην επιβράδυνση του ενζυμικού μαυρίσματος στις πατάτες. Όσον αφορά τα δείγματα με τα πρόσθετα, οι τιμές του *α* για τα δείγματα Α-Π-Ε και Α-Π-EL κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα ενώ για το Α-Π-SP, οι τιμές ήταν ελαφρώς πιο ανεβασμένες όλες τις μέρες.

Οι τιμές του *b* φαίνεται να αυξάνονται κατά βάση για όλα τα δείγματα, όπως είναι φυσικό αποτέλεσμα του ενζυμικού μαυρίσματος, καθώς το φαινόμενο αυτό έχει την τάση να αυξάνει την ένταση του κίτρινου χρώματος στις πατάτες. Οι μικρότερες τιμές *b* των δειγμάτων με τα βιοδραστικά συστατικά σε σχέση με τα δείγματα χωρίς αυτά οφείλεται στη δράση αυτών έναντι του μαυρίσματος. Μάλιστα, στο δείγμα Α-Π-Ε, το *b* μένει σχεδόν σταθερό καθ' όλη την αποθήκευση με μικρά σκαμπανεβάσματα, ενώ φαίνεται να μειώνεται αρκετά η τιμή του τη 2^{η} κιόλας μέρα από 10,34 σε 8,40, υποδεικνύοντας ίσως την άμεση δράση του ΑΑ και του ελεύθερου RO ως παρεμποδιστές του μαυρίσματος. Παρόμοια και στο δείγμα με το εγκλεισμένο μέσω electrospinning RO, τις 6 πρώτες μέρες το δείγμα έχει παρόμοιες τιμές *b* και έπειτα αυξάνονται με ελεγχόμενο ρυθμό. Όσον αφορά το δείγμα με το εγκλεισμένο μέσω spray drying RO, το *b* αυξάνεται με σταθερό και αργό ρυθμό κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης των πατατών.

Με βάση τις τιμές και τις μεταβολές στο χρόνο των παραμέτρων *α* και *b* σε συνδυασμό με την εμφάνιση των δειγμάτων, μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι το ασκορβικό οξύ και το αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου, εγκλεισμένο ή μη, κρίθηκαν αποδοτικοί στην επιβράδυνση του ενζυμικού μαυρίσματος, κυρίως στη περίπτωση του Α-Π-Ε και Α-Π-EL. Περεταίρω ανάλυση και σύγκριση των εγκλεισμένων και μη δειγμάτων γίνεται παρακάτω με βάση τις τιμές της ενεργότητας του ενζύμου που είναι υπεύθυνο για το ενζυμικό μαύρισμα, δηλαδή της πολυφαινολικής οξειδάσης (PPO).

8.3.2.2.4 Υφή

Οι μεταβολές στις τιμές του μέτρου σκληρότητας για όλες τις επικαλυμμένες πατάτες παρουσιάζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



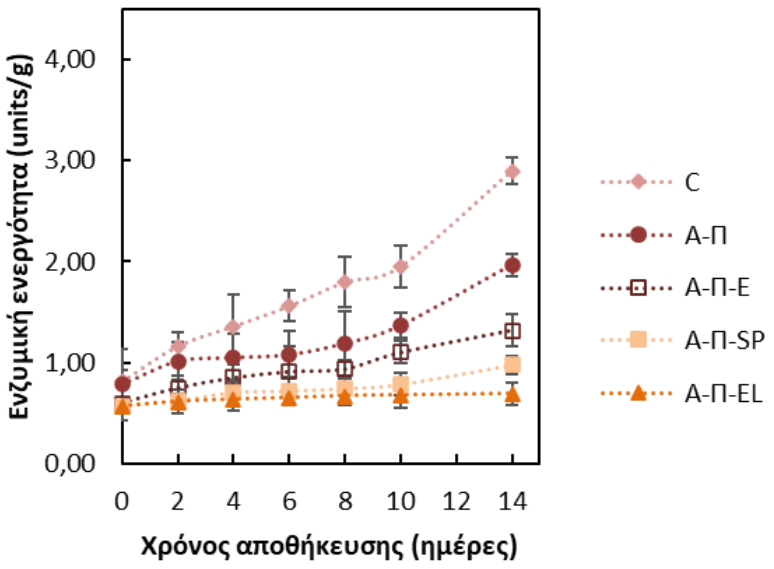
Διάγραμμα 8.3.2-12 Μεταβολή της υφής των επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου

Η τιμή της σκληρότητας με την πάροδο των ημερών και συνεπώς την περαιτέρω ωρίμανση της πατάτας, μειώνεται, όπως είναι εμφανές και από το παραπάνω διάγραμμα. Η ενσωμάτωση βιοδραστικών συστατικών στις επικαλύψεις δηλαδή του ασκορβικού οξέος και το αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου σε ελεύθερη ή εγκλεισμένη μορφή, δε φαίνεται να βοήθησε στην άνοδο των τιμών σκληρότητας, φέροντας μάλιστα το αντίθετο αποτέλεσμα. Όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 5.5.3, η παρουσία αιθέριων ελαίων στις βρώσιμες επικαλύψεις που εφαρμόζονται σε τρόφιμα συχνά οδηγούν σε μείωση των τιμών σκληρότητας, καθώς είναι πιθανό το έλαιο να μειώνει τη μηχανική αντοχή σε ρήξη λόγω των δομικών ασυνεχειών που προκαλεί η φάση που διασκορπίζεται στο λάδι. Για παράδειγμα, παρόμοια αποτελέσματα σημειώθηκαν όταν διερευνήθηκε η επίδραση της επικάλυψης αλγινικού που περιέχει αιθέριο έλαιο στη σφριγηλότητα του φρεσκοκομμένου πεπονιού και παρατηρήθηκαν αρνητικά αποτελέσματα, ιδιαίτερα όσο η συγκέντρωση του αιθέριου ελαίου στη μεμβράνη αυξανόταν. Η ίδια διαπίστωση έγινε όταν κύβοι μήλου επικαλύφθηκαν με γελλάνη με ενσωματωμένη γερανιόλη και τα δείγματα αυτά παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές σκληρότητας σε σχέση με άλλα σκευάσματα επικάλυψης χωρίς γερανιόλη [84].

Με βάση το διάγραμμα παρατηρείται επίσης, ότι τα δείγματα όπου το RO είχε εγκλειστεί με τη μέθοδο του electrospinning, είναι τα λιγότερο σκληρά αλλά εμφανίζουν χαμηλότερο ρυθμό μείωσης της αρχικής τους σκληρότητας σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα, η τιμή των οποίων έπεσε μόλις κατά 0,35 N/mm^2. Η σκληρότητα των δειγμάτων όπου το RO είχε εγκλειστεί με τη μέθοδο του spray drying , φαίνεται να μειώνεται και αυτή με πιο αργό ρυθμό σε σχέση με τα control και τα Α-Π, καθώς η τιμή της μειώθηκε από 2,99 σε 2,35 N/mm^2. Επιπλέον, τα δείγματα Α-Π-SP προσεγγίζουν περισσότερο τις τιμές σκληρότητας των C και Α-Π με τα Α-Π-Ε να ακολουθούν σε σειρά, αλλά να σημειώνουν την πιο χαμηλή τιμή σκληρότητας που μετρήθηκε, την $14^η$ μέρα αποθήκευσης. Έτσι, μπορεί να συμπεραθεί ότι παρόλο που οι επικαλύψεις Α-Π SP και Α-Π-EL, μαλάκωσαν τους ιστούς, συνέβαλαν στην καλύτερη διατήρηση της αρχικής σκληρότητας των δειγμάτων, πιθανόν λόγω της πιο αποτελεσματικής επιβράδυνσης της ωρίμανσης της πατάτας που επέφεραν.

8.3.2.2.5 Ενεργότητα PPO

Στα επόμενα διαγράμματα, παρατίθενται οι αλλαγές που σημειώνονται στη δραστικότητα του ενζύμου PPO στα δείγματα κατά το πέρασμα των ημερών αποθήκευσης.



Διάγραμμα 8.3.2-13 Μεταβολή της ενεργότητας της PPO των επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων στη διάρκεια του χρόνου

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, η ενσωμάτωση του ασκορβικού οξέος (AA) και του αιθέριου ελαίου (RO) στην επικάλυψη του αμύλου-πηκτίνης, εμπόδισαν τη δράση της PPO, μειώνοντας τη δραστικότητα του. Πιο ειδικά, τα δείγματα Α-Π-Ε, Α-Π-SP και Α-Π-EL σημείωσαν χαμηλότερες τιμές ενεργότητας PPO από το Α-Π, καθώς και χαμηλότερο ρυθμό αύξησης της τιμής τους. Η δραστικότητα του ενζύμου στο Α-Π τη μέρα 14 μετρήθηκε ίση με περίπου 2 units/g έναντι του Α-Π-Ε που μετρήθηκε ίση με 1,32 units/g ενώ τα υπόλοιπα δείγματα με το εγκλεισμένο συστατικό σημείωσαν τελική τιμή ενεργότητας μικρότερη της μονάδας. Το AA είναι αποδεδειγμένα αποδοτικός αντιοξειδωτικός παράγοντας κατά του ενζυμικά μαυρίσματος, όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 5.5.3.1. Μπορεί να μην αλληλεπιδρά άμεσα με το ένζυμο, αλλά διαθέτει την ικανότητα να επιβραδύνει το ενζυμικό μαύρισμα καθώς μπορεί είτε σε αρχικό στάδιο να αναστείλει την αντίδραση υδροξυλίωσης των μονοφαινόλων σε ορθοδιφαινόλες, η οποία απαιτεί την παρουσία οξυγόνου, είτε σε δεύτερο στάδιο να ανάγει τις σχηματιζόμενες ορθοκινόνες στις πρόδρομες διφαινόλες τους. Παρόμοια δράση μπορούν να παρουσιάσουν και άλλοι αντιοξειδωτικοί παράγοντες όπως τα αιθέρια έλαια και συγκεκριμένα το RO, ενισχύοντας τη δράση του AA. Τα αντιοξειδωτικά μπορούν να αντιδράσουν αρχικά με το οξυγόνο και έπειτα με όλα τα άλλα ενδιάμεσα προϊόντα του ενζυμικού μαυρίσματος, που αναφέρθηκαν. Ακόμη, όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 5.5.3, οι αντιοξειδωτικές ενώσεις των αιθέριων ελαίων είναι ικανές να περιορίσουν την απώλεια του ίδιου του ασκορβικού οξέος, το οποίο είναι επιρρεπές σε αποικοδόμηση από το οξυγόνο. Η δράση του RO μπορεί να εξηγηθεί από το διάγραμμα, καθώς τα δείγματα με εγκλεισμένο RO παρουσιάζουν μειωμένη ενεργότητα ενζύμου καθ' όλες τις ημέρες αποθήκευσης τους, σε σύγκριση με τα δείγματα με το ελεύθερο RO. Επιπλέον, η δραστικότητα του ενζύμου στα δείγματα Α-Π-Ε φαίνεται να αυξάνεται παραπάνω από τη μέρα 8 και μέχρι το τέλος της αποθήκευσης σε σχέση με τα Α-Π-SP και Α-Π-EL δείγματα. Αυτό οφείλεται στην ελεγχόμενη αποδέσμευση του εγκλεισμένου αντιοξειδωτικού, η οποία επιτυγχάνεται μέσω

και των δύο μεθόδων εγκλεισμού με αποτέλεσμα την παρατεταμένη δράση του κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Με άλλα λόγια, ακόμα και αν το ΑΑ σταματήσει να επιδρά μετά από κάποιο διάστημα, τη δράση του μπορεί να αντικαταστήσει μερικώς το «παγιδευμένο» RO, το οποίο απελευθερώνεται από τη μήτρα με ελεγχόμενο ρυθμό.

Όσον αφορά τις μεθόδους εγκλεισμού, παρατηρείται ότι στην περίπτωση που το έλαιο εγκλείστηκε με τη μέθοδο του electrospinning και ενσωματώθηκε στην επικάλυψη με τη μορφή ινών, η ενεργότητα της οξειδάσης διατηρήθηκε σχεδόν ίδια μέχρι και το τέλος της αποθήκευσης, ενώ γενικότερα κυμάνθηκε στις μικρότερες από όλα τα δείγματα τιμές (από 0,57 κατέληξε σε 0,69). Η επικάλυψη με το εγκλεισμένο μέσω spray drying έλαιο ήταν και αυτή αποτελεσματική, η 2η πιο αποδοτική από όλα τα δείγματα, καθώς παρουσίασε και αυτή χαμηλές τιμές ενεργότητας αλλά οδήγησε σε λίγο μεγαλύτερη αύξηση της τιμής της τις 4 τελευταίες μέρες αποθήκευσης σε σχέση με το αντίστοιχο της ηλεκτροστατικής ινοποίησης. Επομένως, θα μπορούσε να ειπωθεί ότι μέσω του εγκλεισμού με electrospinning επιτεύχθηκε πιο ελεγχόμενη αποδέσμευση του ελαίου στο διάλυμα επικάλυψης αμύλου-πηκτίνης και συνεπώς σε διάστημα 14 ημερών. Η ελαφρώς καλύτερη απόδοση των Α-Π-EL σε σύγκριση με τα Α-Π-SP, μπορεί να αποδοθεί και στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα πουλλουλάνης στη 1η επικάλυψη, η οποία αποτελεί εξαιρετικό φράγμα του O_2, καθώς είναι αδιαπέραστο από αυτή. Η πρωτεΐνη όρου γάλακτος από την άλλη που περιέχεται σε μεγαλύτερο ποσοστό από την πουλλουλάνη στο διάλυμα με το spray drying, παρουσιάζει χαμηλή διαπερατότητα σε $O_{2,}$, όμως όχι μηδενική.

8.3.2.2.6 Μικροβιολογικό φορτίο

Παρακάτω, οργανώνονται σε πίνακες τα αποτελέσματα των μικροβιολογικών αναλύσεων στα δείγματα Α-Π-Ε, Α-Π-SP και Α-Π-EL, για τις μέρες 7 και 14.

Πίνακας 8.3.2-6 Μικροβιακό φορτίο επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων την 14η μέρα αποθήκευσης στους 4°C (log (cfu / g πατάτας))

Δείγμα	Ολικό μικροβιακό φορτίο (Total Count)	E.Coli	Ζύμες και Μύκητες (Yeast & Moulds)
Α-Π-Ε	2,66	0	0,99
Α-Π-SP	2,15	0	1,29
Α-Π-EL	1,96	0	1,78

Πίνακας 8.3.2-7 Μικροβιακό φορτίο επικαλυμμένων με μεμβράνες με βιοδραστικά συστατικά δειγμάτων την 14η μέρα αποθήκευσης στους 4°C (log (cfu / g πατάτας))

Δείγμα	Ολικό μικροβιακό φορτίο (Total Count)	E.Coli	Ζύμες και Μύκητες (Yeast & Moulds)

Α-Π-Ε	4,28	1,36	3,02
Α-Π-SP	3,16	0	2,58
Α-Π-EL	2,54	0	2,47

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα των πινάκων παραπάνω, φαίνεται ότι όλα τα δείγματα που περιείχαν τα βιοδραστικά συστατικά τηρούν τα όρια που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Το αποτέλεσμα αυτό είναι φυσικό και επιθυμητό, εφόσον η επιλογή του αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου ως ένα από τα δύο βιοδραστικά συστατικά βασίστηκε σε μεγάλο βαθμό στις αντιμικροβιακές του ικανότητες. Εκτός από το αιθέριο έλαιο, η χρήση του ασκορβικού οξέος πιθανόν να ενίσχυσε τον αντιμικροβιακό χαρακτήρα της μεμβράνης. Το ασκορβικό οξύ είναι ένα οργανικό οξύ τα οποία παρουσιάζουν και αυτά αντιμικροβιακή δράση. Η αντιμικροβιακή δράση των οργανικών οξέων οφείλεται σε μείωση του περιβαλλοντικού pH, διαταραχή της μεταφοράς και της διαπερατότητας των μεμβρανών, συσσώρευση ανιόντων ή μείωση του εσωτερικού κυτταρικού pH λόγω της διάσπασης του οξέος από τα ιόντα υδρογόνου [20].

Ο μικροοργανισμός E.Coli απουσίαζε και από τα 3 εξεταζόμενα δείγματα κατά τη διάρκεια των ημερών αποθήκευσης και βρέθηκε μόνο σε χαμηλή ποσότητα τη 14^{η} μέρα στο δείγμα, όπου το έλαιο βρισκόταν σε ελεύθερη μορφή. Επιπλέον, ο εγκλεισμός του ελαίου οδήγησε σε δείγματα με χαμηλότερο ολικό μικροβιακό φορτίο, αλλά και με λιγότερη ανάπτυξη ζυμών και μυκητών τις εξεταζόμενες μέρες. Η διαφορά των τελευταίων με τα δείγματα Α-Π-Ε, φαίνεται πιο έντονα τη 14^{η} μέρα, επιβεβαιώνοντας με αυτόν τον τρόπο την επίτευξη της ελεγχόμενης και σταδιακής αποδέσμευσης του εγκλεισμένου συστατικού.

Τα δείγματα Α-Π-EL εμφανίζουν ελάχιστα χαμηλότερο ολικό μικροβιακό φορτίο και φορτίο ζυμών και μούχλας σε σχέση με τα δείγματα Α-Π-SP. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση πουλλουλάνης που διαθέτει το δείγμα με το electrospinning, η οποία έχει αναφερθεί ότι δεν μπορεί να αφομοιωθεί εύκολα ως πηγή άνθρακα από βακτήρια, μούχλες και μύκητες που ευθύνονται για την αλλοίωση των τροφίμων [116].

9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

9.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε σε πρώτο στάδιο η αξιοποίηση παραπροϊόντων βιομηχανιών επεξεργασίας πατάτας και συγκεκριμένα φλούδες, για την ανάκτηση αμύλου με σκοπό τη χρήση του σε δεύτερο στάδιο, στην εφαρμογή εδώδιμων επικαλύψεων με ή χωρίς βιοδραστικά συστατικά σε φρεσκοκομμένες πατάτες. Μελετήθηκαν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων πατάτας και αξιολογήθηκαν με βάση τη δυνατότητα παράτασης της διάρκειας ζωής τους.

Για την ανάκτηση του αμύλου από φλούδες πατάτας, χρησιμοποιήθηκαν «πράσινες» και φιλικές προς το περιβάλλον τεχνολογίες εκχύλισης και συγκεκριμένα εκχύλιση παρουσία μικροκυμάτων ή/και υπερήχων. Η πρώτη ύλη ξηράθηκε και αλέστηκε ενώ ως διαλύτης επιλέχθηκε το νερό. Η διεργασία βελτιστοποιήθηκε ως προς τις συνθήκες λειτουργίας της με κριτήριο την απόδοση των εκχυλισμάτων σε αμυλόζη ανά mg πρώτης ύλης χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του πειραματικού σχεδιασμού κεντρικού σημείου (Central Composite Design (CCD)). Οι παράμετροι ως προς τις οποίες διερευνήθηκε η βελτιστοποίηση της εκχύλισης είναι: α) η ένταση των μικροκυμάτων (MW), β) η ένταση των υπερήχων (US), γ) η αναλογία στερεού : διαλύτη στο διάλυμα που εκχυλίστηκε και δ) ο χρόνος εκχύλισης. Με βάση τα αποτελέσματα προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Από τα εκχυλίσματα που προέκυψαν διαπιστώθηκε ότι η χρήση μικροκυμάτων μείωσε την απόδοση της εκχύλισης, όταν οι τιμές των υπόλοιπων τριών παραμέτρων διατηρήθηκαν σταθερές και ίσες με αυτές που αντιστοιχούν στο κεντρικό σημείο, δηλαδή για US=450 W, διάρκεια εκχύλισης ίση με 10 min και αναλογία στερεού : υγρού ίση με 1:20. Η χρήση μικροκυμάτων οδηγεί σε ανάπτυξη αυξημένης θερμοκρασίας στο διάλυμα της εκχύλισης, η οποία συμβάλλει στη διαλυτοποίηση μερικών μορίων αμυλόζης και συνεπώς την απώλεια τους από το τελικό εκχύλισμα.
- Αντίθετα, η χρήση υπερήχων αυξάνει την απόδοση της εκχύλισης, υπό σταθερές συνθήκες των υπόλοιπων παραμέτρων (MW=200 W, διάρκεια εκχύλισης ίση με 10 min και αναλογία στερεού : υγρού ίση με 1:20), πιθανόν λόγω αυξημένου φαινομένου σπηλαίωσης. Ωστόσο, περεταίρω αύξηση της έντασης των υπερήχων από 450 σε700 W, δεν οδηγεί σε σημαντική αύξηση της απόδοσης.
- Η αναλογία στερεού : υγρού φαίνεται να είναι μια μεταβλητή που επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της διεργασίας, με βάση τα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, παρόλο που για αύξηση της αναλογίας από 1:30 σε 1:20 w/v, υπό σταθερές συνθήκες, η απόδοση δε μεταβάλλεται, όταν το διάλυμα εκχύλισης γίνεται ακόμα πυκνότερο ως προς το στερεό (1:10 w/v), η απόδοση μειώνεται απότομα από 134,67 σε 80,78 mg αμυλόζης / g φλούδας. Παρατηρώντας τα συνολικά αποτελέσματα, με τη χρήση της μεγαλύτερης προέκυψαν κατά βάση οι χαμηλότερες αποδόσεις ανεξαρτήτως των υπόλοιπων επιλεγμένων παραμέτρων, γεγονός που πιθανόν οφείλεται στην παρεμπόδιση των φαινομένων μεταφοράς μεταξύ αμύλου στη στερεά μήτρα και διαλύτη, που προκάλεσε η υπερβολική φόρτιση στερεού.

- Ο χρόνος εκχύλισης, όταν μελετάται ως ανεξάρτητη μεταβλητή, επιδρά θετικά στην απόδοση της εκχύλισης όταν αυξάνεται η τιμή του μέχρι τα 10 min, ωστόσο περαιτέρω αύξηση του οδηγεί σε ελάχιστη μείωση της εκχύλισης από 134,67 σε 124,70 mg αμυλόζης / g φλούδας, λογικά λόγω κορεσμού του δείγματος.
- Το βέλτιστο δείγμα από τους συνδυασμούς που εξετάστηκαν προέκυψε ίσο με 216,55 mg αμυλόζης / g φλούδας και αναφέρεται στις εξής συνθήκες: ME =0 W, UE = 700W, διάρκεια εκχύλισης = 10 min και αναλογία στερεού : υγρού = 1:30 w/v.
- Με βάση τη μεθοδολογία των αποκριτικών επιφανειών, οι μεταβλητές με τη μεγαλύτερη επίδραση στην απόδοση της εκχύλισης βρέθηκαν να είναι η αναλογία στερεού : υγρού και ο χρόνος εκχύλισης, καθώς και η αλληλεπίδραση της καθεμίας μεταβλητής από αυτές με την ένταση υπερήχων. Ειδικότερα, σύμφωνα με τα 3-D διαγράμματα, η αύξηση της αναλογίας στερεού : υγρού μειώνει την απόδοση της διεργασίας για οποιαδήποτε τιμή της έντασης των υπερήχων, όπως συζητήθηκε προηγουμένως, εξαιτίας της μεγαλύτερης αντίστασης στην υπερηχητική ενέργεια που εμφανίζουν τα πιο πυκνά και συνεπώς πιο ιξώδη διαλύματα. Επιπλέον, η αύξηση της έντασης των υπερήχων σε συνδυασμό με τη μείωση του χρόνου έκθεσης του δείγματος στην υπερηχητική ενέργεια, δίνει τα βέλτιστα αποτελέσματα, όπως γίνεται αντιληπτό και από τις συνθήκες του καλύτερου δείγματος. Για εφαρμογή μεγάλης ισχύος υπερήχων σε μεγαλύτερη διάρκεια η απόδοση μειώνεται, λόγω δομικών αλλοιώσεων που πιθανόν να υφίσταται το άμυλο από την έντονη και παρατεταμένη υπερηχητική ενέργεια.

Με βάση τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η χρήση της τεχνολογίας των υπερήχων βοήθησε στην ανάκτηση του αμύλου από τις φλούδες πατάτας, δίνοντας εξαιρετικά αποτελέσματα στον ελάχιστα απαιτούμενο χρόνο της διεργασίας δηλαδή στα 5 min. Αντίθετα, τα μικροκύματα φαίνεται να μην αποτελούν την πιο κατάλληλη τεχνολογία για το συγκεκριμένο σκοπό, καθώς η χρήση τους είτε με είτε χωρίς το συνδυασμό τους με τους υπερήχους δεν επέφερε σημαντικές αλλαγές στην απόδοση. Τέλος, η χρήση της λιγότερης ποσότητας διαλύτη (αναλογία στερεού : υγρού 1:10 w/v) φαίνεται να είναι ακατάλληλη, καθώς οδηγεί σε χαμηλές ανακτήσεις αμύλου. Θα μπορούσε για οικονομικούς και περιβαλλοντικούς λόγους να χρησιμοποιηθεί η ενδιάμεση τιμή αναλογίας στερεού : υγρού που μελετήθηκε που προβλέπει τη χρήση λιγότερου διαλύτη και οδηγεί σε χαμηλότερες αλλά ικανοποιητικές τιμές απόδοσης, ωστόσο κάτι τέτοιο δεν είναι αναγκαίο δεδομένου ότι το νερό θεωρείται ένας «πράσινος» και φιλικός προς το περιβάλλον διαλύτης.

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε και η χρήση εδώδιμων επικαλύψεων με ενσωματωμένα βιοδραστικά συστατικά είτε σε ελεύθερη είτε σε εγκλεισμένη μορφή. Το αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου εγκλείστηκε με τη βοήθεια δύο τεχνικών εγκλεισμού: της ξήρανσης με ψεκασμό και της ηλεκτροστατικής ινοποίησης αντίστοιχα. Και για τις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε πολυμερική μήτρα WPI:PUL σε διαφορετικές αναλογίες. Η επιλογή των συνθηκών των δύο διεργασιών εγκλεισμού έγινε με βάση προηγούμενα πειράματα και μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο και επιλέχθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για την απόδοση εγκλεισμού του ελαίου. Με βάση τη μέθοδο προσδιορισμού ολικού φαινολικού φορτίου (TPC)

Folin-Ciocalteu, υπολογίστηκε έμμεσα η απόδοση εγκλεισμού η οποία βρέθηκε ίση με 87% και 83% για το spray drying και electrospinning αντίστοιχα. Με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), παρατηρήθηκε ότι το προϊόν εγκλεισμού μέσω ξήρανσης με εκνέφωση παρουσίασε σφαιρικό σχήμα χωρίς την παρουσία ορατών ρωγμών και σπασιμάτων στην επιφάνεια του, ενώ το προϊόν εγκλεισμού μέσω ηλεκτροστατικής ινοποίησης είχε τη μορφή ομοιόμορφων ινών που σημείωσαν ελάχιστους σφαιρικούς σχηματισμούς-αστοχίες (beads) και συσσωματώματα. Με βάση τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας ATR-FTIR των σφαιρών και των ινών, η εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών τόσο του φορέα εγκλεισμού όσο και του ελαίου επιβεβαίωσε την επιτυχή συγκράτηση της προς εγκλεισμό ουσίας στους φορείς εγκλεισμού και για τις δύο μεθόδους.

Όσον αφορά τις εδώδιμες μεμβράνες, εξετάστηκαν αρχικά οι επικαλύψεις χωρίς την ενσωμάτωση των επιλεγμένων βιοδραστικών συστατικών, ώστε να επιλεχθεί αυτή που δίνει τα βέλτιστα αποτελέσματα. Εξεταστήκαν σύνθετες επικαλύψεις αμύλου-πηκτίνης (Α-Π) και αμύλου-χιτοζάνης (Α-Χ) και συγκρίθηκαν μεταξύ τους αλλά και με control δείγματα, με κριτήριο τη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών της πατάτας (εμφάνιση, απώλεια βάρους, χρώμα, υφή, μικροβιολογικό φορτίο και ενεργότητα PPO) σε διάστημα αποθήκευσης 14 ημερών στους 4°C. Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν, διαπιστώθηκε ότι ο συνδυασμός αμύλου-πηκτίνης οδηγεί σε πιο αποδεκτά δείγματα. Συγκεκριμένα, τα δείγματα Α-Χ σημείωσαν από τη 2^{η} κιόλας μέρα σημαντικές αλλαγές στην εμφάνιση καθώς παρατηρήθηκαν σκούρα καφέ στίγματα στην επιφάνεια των πατατών, φαινόμενο το οποίο εντάθηκε περισσότερο με το πέρασμα των ημερών αποθήκευσης, σημειώνοντας μια τελική εικόνα χειρότερη και από αυτή των control δειγμάτων. Αντίθετα, η επικάλυψη της πηκτίνης οδήγησε σε δείγματα που διατήρησαν καλύτερα το χρώμα τους τόσο από τα control όσο και από τα Α-Χ, ιδιαίτερα έως και την 8^{η} μέρα αποθήκευσης, και συνεπώς σε καταναλωτικά αποδεκτό αποτέλεσμα. Ακόμη, τα δείγματα πηκτίνης σημείωσαν τη χαμηλότερη απώλεια βάρους από όλα τα δείγματα και καλύτερες τιμές και διατήρηση της σκληρότητας σε σχέση με τα Α-Χ, ενώ τα control αποτελούν τα πιο σκληρά δείγματα. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η εφαρμογή βρώσιμης επικάλυψης αμύλου-πηκτίνης στις κομμένες πατάτες συμβάλλει στην καλύτερη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών τους και την επιβράδυνση της δράσης του ενζύμου πολυφαινολική οξειδάση. Ωστόσο, κανένα από τα εξεταζόμενα δείγματα δεν ήταν βρώσιμο με βάση τους μικροβιολογικούς ελέγχους από την 7^{η} μέρα και έπειτα ενώ η δράση του ενζύμου γίνεται πιο εμφανής τις τελευταίες μέρες αποθήκευσης στο βέλτιστο δείγμα Α-Π, επομένως η προσθήκη αντιοξειδωτικών και αντιμικροβιακών παραγόντων στην επικάλυψη είναι απαραίτητη. Με την ενσωμάτωση του ασκορβικού οξέος και του αιθέριου ελαίου δεντρολίβανου σε ελεύθερη και εγκλεισμένη μορφή προέκυψαν νέα δείγματα (Α-Π-Ε, Α-Π-SP, Α-Π-EL) και μελετήθηκαν.

Εξετάστηκε αρχικά η επίδραση που είχε η εφαρμογή της κάθε εξεταζόμενης επικάλυψης στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των κομμένων πατατών, τη στιγμή που εφαρμόστηκε δηλαδή τη μέρα 0. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν το χρώμα και η υφή καθώς τα υπόλοιπα εξεταζόμενα χαρακτηριστικά αφορούν την διατηρησιμότητα του προϊόντος. Όσον αφορά το χρώμα, όλα τα επικαλυμμένα δείγματα σημείωσαν μεγαλύτερη φωτεινότητα, συνεπώς και τιμή *L*, με την

εφαρμογή της επικάλυψης, εκτός από τα Α-Χ. Οι τιμές του *α* μειώθηκαν με την εφαρμογή επικάλυψης σε όλα τα δείγματα εκτός από τα Α-Χ και Α-Π-Ε, όπου η τιμή αυξήθηκε, ενώ όσον αφορά την παράμετρο *b* εκείνη αυξήθηκε σε όλα τα δείγματα. Τα δείγματα Α-Χ παρουσίασαν υψηλότερες τιμές *α* και *b*, δηλαδή πιο έντονο κόκκινο και κίτρινο χρώμα αντίστοιχα, γεγονός που αποδίδεται στο έντονο πορτοκαλί χρώμα του διαλύματος επικάλυψης. Σχετικά με τις τιμές σκληρότητας, αυτές μειώθηκαν σε όλα τα δείγματα εκτός από τα Α-Π και σε μεγαλύτερο βαθμό στα δείγματα με τα βιοδραστικά συστατικά, καθώς τα αιθέρια έλαια έχουν την τάση να μαλακώνουν τους ιστούς. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι σε γενικές γραμμές η εφαρμογή της επικάλυψης προσέφερε λαμπρότητα στα δείγματα και προκάλεσε μαλάκωση των ιστών τους. Οι τιμές *α* και *b* και η σκληρότητα αποτελούν ιδιότητες οι οποίες μπορούν να διαφέρουν από πατάτα σε πατάτα και εξαρτώνται και από το βαθμό ωρίμανσης της, επομένως η λήψη κάποιου συμπεράσματος για την επίδραση που μπορεί να έχει κάθε επικάλυψη στις τιμές τους δεν είναι πλήρως έγκυρη, καθώς πρόκεινται κατά βάση για άχρωμα διαλύματα.

Με βάση τα αποτελέσματα της μελέτης διατηρησιμότητας των δειγμάτων με τα βιοδραστικά συστατικά στο προκαθορισμένο χρονικό διάστημα, παρατηρήθηκε αρχικά ότι τα δείγματα στα οποία το έλαιο βρισκόταν σε ελεύθερη μορφή σημειώθηκε μικρότερη απώλεια βάρους από τα δείγματα με εγκλεισμένο έλαιο, ωστόσο η απώλεια βάρους ήταν και πάλι χαμηλότερη από τα δείγματα χωρίς πρόσθετα χάρη στην υδρόφοβη φύση του ελαίου, η οποία πιθανόν να αποτελεί εμπόδιο για τη μετανάστευση μορίων νερού και συνεπώς απώλειας βάρους. Όσον αφορά τις τιμές σκληρότητας, τα δείγματα Α-Π-EL παρόλο που εμφάνισαν χαμηλές τιμές από την πρώτη κιόλας μέρα, διατήρησαν σε μεγαλύτερο βαθμό από τα υπόλοιπα δείγματα τις τιμές αυτές, καθώς κυμάνθηκαν από 2,32 N/mm^2 τη μέρα 0 μέχρι μόλις 1,98 N/mm^2 την τελευταία μέρα. Σε γενικές γραμμές όμως εξαιτίας της παρουσίας του αιθέριου ελαίου τα δείγματα με αυτό ήταν πιο μαλακά σε σχέση με τα Α-Π και τα C. Το μεγάλο όμως πλεονέκτημα των δειγμάτων με το ασκορβικό και το έλαιο σημειώθηκε στα υπόλοιπα χαρακτηριστικά. Έχοντας ως κριτήριο τόσο την εμφάνιση των δειγμάτων όσο και τις τιμές των χρωματικών παραμέτρων τους, φαίνεται ότι τα δείγματα με τα βιοδραστικά συστατικά διατήρησαν καλύτερα την αρχική τους εμφάνιση καθώς και τις αρχικές τιμές *α* και *b*, οι οποίες αυξήθηκαν πολύ λιγότερο σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Οι τιμές *L* και ο ρυθμός μείωσης τους μέσα στις ημέρες δε σημείωσε κάποια σημαντική διαφορά για κάποιο δείγμα. Η μείωση της τιμής *L* και η αύξηση των τιμών *α* και *b* αποτελούν ένδειξη της έντασης του ενζυμικού μαυρίσματος, που αποτελεί τον κύριο λόγο αλλοίωσης των κομμένων πατατών. Σε συμφωνία και με τις τιμές ενεργότητας του PPO, ένζυμο το οποίο ευθύνεται για το ενζυμικό μαύρισμα, διαπιστώθηκε ότι το ασκορβικό οξύ αλλά και το αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου συνέβαλαν στην παρεμπόδιση του φαινομένου αυτού. Ιδιαίτερα στις περιπτώσεις που το έλαιο ήταν σε εγκλεισμένη μορφή (Α-Π-SP και Α-Π-EL), η παρεμπόδιση του ενζυμικού μαυρίσματος γίνεται αντιληπτή μέσω της εμφάνισης, του χρώματος και της δραστικότητας του ενζύμου μέχρι και την τελευταία μέρα αποθήκευσης. Από την άλλη πλευρά, το δείγμα Α-Π-Ε από τη $10^η$ μέρα είχε πιο κιτρινωπό χρώμα ενώ η ενεργότητα του ενζύμου άρχιζε να αυξάνεται με πιο γρήγορο ρυθμό. Το αποτέλεσμα αυτό φανερώνει τον επιτυχή εγκλεισμό του ελαίου, το οποίο απελευθερωνόταν σταδιακά με ελεγχόμενο ρυθμό στη διάρκεια των ημερών, συμβάλλοντας και αυτό ως αντιοξειδωτικός παράγοντας στην παρεμπόδιση της δράσης του PPO.

Μάλιστα τα δείγματα Α-Π-EL ήταν ακόμα πιο αποτελεσματικά από τα Α-Π-SP, αφού η ενεργότητα του ενζύμου αυξάνεται μόλις κατά 1 unit / g μέσα σε διάστημα 14 ημέρων, γεγονός που συνάδει με την εικόνα τους την τελευταία μέρα, στην οποία οι πατάτες δεν έχουν κιτρινίσει. Τέλος, σχετικά με το μικροβιακό φορτίο, όλα τα δείγματα βρέθηκαν να είναι βρώσιμα χάρη στις αντιμικροβιακές ιδιότητες από τις οποίες χαρακτηρίζεται το αιθέριο έλαιο ενώ ο μικροοργανισμός E.Coli δεν αναπτύχθηκε καθόλου στα δείγματα Α-Π-SP και Α-Π-EL. Συγκεκριμένα, τα δείγματα με το εγκλεισμένο έλαιο εμφάνισαν χαμηλότερο μικροβιακό φορτίο την τελευταία μέρα αποθήκευσης σε σχέση με τα δείγματα με το ελεύθερο έλαιο, επιβεβαιώνοντας για άλλη μια φορά τη σταδιακή αποδέσμευση του δραστικού συστατικού.

Κλείνοντας, συμπεραίνεται με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας πως είναι εφικτή η ανάκτηση αμύλου με υψηλό ποσοστό αμυλόζης, από παραπροϊόντα βιομηχανίας επεξεργασίας πατάτας όπως είναι οι φλούδες, μέσω «πράσινης» τεχνολογίας εκχύλισης, αποσκοπώντας στη μετέπειτα αξιοποίηση του ως πρώτη ύλη για τη δημιουργία βρώσιμων επικαλύψεων σε κομμένες πατάτες, στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας. Επιπλέον, η καταλληλότερη εδώδιμη μεμβράνη για τις φρεσκοκομμένες πατάτες βρέθηκε να είναι η Α-Π-EL, δηλαδή η επικάλυψη αμύλου-πηκτίνης με ασκορβικό οξύ και εγκλεισμένο αιθέριο έλαιο δεντρολίβανου σε μήτρα WPI:PUL μέσω της τεχνικής του electrospinning. Η επικάλυψη αυτή είναι ικανή να επιβραδύνει σε μεγάλο βαθμό το ενζυμικό μαύρισμα, αλλά και να αποτελέσει εμπόδιο στην ανάπτυξη μικροβίων στις κομμένες πατάτες, παρατείνοντας έτσι επιτυχώς το χρόνο ζωής του ευαίσθητου αυτού προϊόντος έως και 14 ημέρες. Ως εναλλακτική, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η επικάλυψη Α-Π-SP, η οποία δίνει και αυτή πολύ καλά αποτελέσματα. Ταυτόχρονα, συνιστά μια μέθοδο η οποία μπορεί να κλιμακωθεί ευκολότερα σε βιομηχανικό επίπεδο, καθώς το spray drying αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική εγκλεισμού στη βιομηχανία τροφίμων, ενώ το electrospinning, παρόλο που είναι μια πολλά υποσχόμενη, καινοτόμα μέθοδος εγκλεισμού παρουσιάζει ακόμα πιο περιορισμένες βιομηχανικές εφαρμογές.

9.2 Μελλοντικές προτάσεις

Μερικές μελλοντικές προτάσεις για περαιτέρω έρευνα θα μπορούσαν να είναι οι εξής:

- ✓ Η πλήρης αξιοποίηση της φλούδας για ανάκτηση και άλλων χρήσιμων συστατικών όπως άλλοι πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες, διαιτητικές ίνες και φαινολικές ενώσεις. Στα πλαίσια της κυκλικής οικονομίας, όλα αυτά τα συστατικά μπορούν να φανούν χρήσιμα στη δημιουργία εδώδιμων μεμβρανών για τις πατάτες, ειδικότερα οι φαινολικές ενώσεις που διαθέτουν αντιμικροβιακές ιδιότητες.
- ✓ Η αξιοποίηση άλλων παραπροϊόντων της βιομηχανίας επεξεργασίας πατάτας για την ανάκτηση του αμύλου όπως είναι ο πολτός πατάτας (potato slurry) ή κέικ φίλτρου (potato filter cake) που είναι πλούσιο σε άμυλο.
- ✓ Η χρήση άλλης τεχνικής πειραματικού σχεδιασμού όπως ο παραγοντικός σχεδιασμός
- ✓ Η μείωση του χρόνου και των σταδίων καθαρισμού του αμύλου από το τελικό εκχύλισμα
- ✓ Η χρήση άλλων αντιμικροβιακών και αντιοξειδωτικών παραγόντων όπως το αιθέριο έλαιο ρίγανης, η γεύση του οποίου συμβαδίζει περισσότερο με την πατάτα.

- ✓ Η χρήση κάποιου βελτιωτικού υφής για την παρεμπόδιση του μαλακώματος των πατατών
- ✓ Η χρήση των εδώδιμων μεμβρανών ως φορείς βιταμινών και ιχνοστοιχείων για την ενίσχυση της διατροφής του ανθρώπου καθώς η πατάτα αποτελεί βασικό κομμάτι της.
- ✓ Η εξέταση άλλης μεθόδου επικάλυψης, εκτός της εμβάπτισης, όπως είναι ο ψεκασμός. Με την εμβάπτιση η επικάλυψη απαιτεί αρκετό χρόνο για να στεγνώσει, μέσα στον οποίο είναι δυνατό το φαινόμενο του ενζυμικού μαυρίσματος να λάβει χώρα και να υποβαθμίσει ποιοτικά την πατάτα πριν την ώρα της. Ο ψεκασμός δημιουργεί ένα λεπτότερο στρώμα στην επιφάνεια του τροφίμου, το οποίο θα στεγνώσει πιο γρήγορα.
- ✓ Η μελέτη των ποιοτικών χαρακτηριστικών των βέλτιστων επικαλυμμένων δειγμάτων, Α-Π-SP και Α-Π-EL, για μεγαλύτερους χρόνους αποθήκευσης, έως ότου καθιστούν ακατάλληλα προς πώληση και κατανάλωση.
- ✓ Η αξιολόγηση του τελικού προϊόντος πατάτας από ένα σύνολο ατόμων ως προς τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (εμφάνιση, οσμή, γεύση, αφή), με σκοπό τη συγκέντρωση στατιστικών στοιχείων για τη διερεύνηση της αποδοχής του από το καταναλωτικό κοινό.
- ✓ Η τεχνικοοικονομική ανάλυση όλων των διεργασιών που αναπτύχθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία

10 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Patil, V. and S. Sundaresha, *Biology of Solanum tuberosum (Potato)*. 2016, Not Available.
2. Forbes, G., et al., *Potato late blight in developing countries*. 2007.
3. New World Encyclopedia, c. *Potato - New World Encyclopedia*. 2022 2022/11/30/05:53 UTC

2022/12/08/13:43:37; Available from: https://www.newworldencyclopedia.org/entry/potato.
4. The Editors of, E. *Potato | Definition, Plant, Origin, & Facts | Britannica*. 2022 2022/11/11/

2022/12/08/13:48:29; Available from: https://www.britannica.com/plant/potato.
5. Lutaladio, N. and L. Castaldi, *Potato: The hidden treasure.* Journal of Food Composition and Analysis, 2009. **22**(6): p. 491-493.
6. Birch, P.R.J., et al., *Crops that feed the world 8: Potato: are the trends of increased global production sustainable?* Food Security, 2012. **4**(4): p. 477-508.
7. *FAOSTAT*. 2019 2019; Available from: https://www.fao.org/faostat/en/.
8. *Ioannis Kapodistrias*. Available from: https://www.hellenicaworld.com/Greece/Person/en/IoannisKapodistrias.html.
9. *Governor Kapodistrias and the Potatoes | Corfu Perspectives Guided Tours*. 2021.
10. *ELSTAT*. 2020 2020; Available from: https://www.statistics.gr/.
11. *Η Ποιοτική Πατάτα Νάξου*, in *Naxos and the Small Cyclades*.
12. McKenzie, M. and V. Corrigan, *Chapter 12 - Potato Flavor*, in *Advances in Potato Chemistry and Technology (Second Edition)*, J. Singh and L. Kaur, Editors. 2016, Academic Press: San Diego. p. 339-368.
13. *Potato Processing and Uses*, in *International Potato Center*.
14. Sablani, S. and A. Mujumdar, *27 Drying of Potato, Sweet Potato, and Other Roots.* Handbook of Industrial Drying, Fourth Edition, 2006.
15. Lisinska, G. and W. Leszczynski, *Potato Science and Technology*. 1989: Springer Science & Business Media. 410.
16. Zaheer, K. and M.H. Akhtar, *Potato Production, Usage, and Nutrition—A Review.* Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2016. **56**(5): p. 711-721.
17. Waglay, A. and S. Karboune, *Chapter 4 - Potato Proteins: Functional Food Ingredients*, in *Advances in Potato Chemistry and Technology (Second Edition)*, J. Singh and L. Kaur, Editors. 2016, Academic Press: San Diego. p. 75-104.
18. Γλίτζιου, Β., *Η επίδραση του φασκόμηλου στα ποιοτικά χαρακτηριστικά της τηγανητής πατάτας*. 2020.
19. Monro, J. and S. Mishra, *Chapter 13 - Nutritional Value of Potatoes: Digestibility, Glycemic Index, and Glycemic Impact*, in *Advances in Potato Chemistry and Technology*, J. Singh and L. Kaur, Editors. 2009, Academic Press: San Diego. p. 371-394.
20. Ali, M.R., et al., *Improved Shelf-Life and Consumer Acceptance of Fresh-Cut and Fried Potato Strips by an Edible Coating of Garden Cress Seed Mucilage.* Foods, 2021. **10**(7): p. 1536.
21. Garcia, E. and D.M. Barrett, *Preservative treatments for fresh-cut fruits and vegetables*. 2002. p. 267-303.
22. Pooja, N., et al., *Fresh Cut Fruits and Vegetables Disinfection Pretreatment: A Novel Approach to Extend Fresh Cut's Shelf Life*, in *Food Preservation and Packaging - Recent Process and Technological Advancements*, T. Dr. Jaya Shankar, Editor. 2022, IntechOpen: Rijeka. p. Ch. 13.

23. Zhao, Y., et al., *Effects of Isochoric Freezing Conditions on Cut Potato Quality.* Foods (Basel, Switzerland), 2021. **10**(5): p. 974.
24. Tsouvaltzis, P., A. Deltsidis, and J.K. Brecht, *Hot Water Treatment and Pre-processing Storage Reduce Browning Development in Fresh-cut Potato Slices.* HortScience horts, 2011. **46**(9): p. 1282-1286.
25. Inam-Ur-Raheem, M., et al., *Impact of different cut types on the quality of fresh-cut potatoes during storage.* Brazilian Journal of Food Technology, 2020. **23**.
26. Rocculi, P., et al., *Effect of minimal processing on physiology and quality of fresh-cut potatoes: a review.* Food, 2009. **3**: p. 18-30.
27. Wang, B., et al., *Ferulic Acid Treatment Maintains the Quality of Fresh-Cut Taro (Colocasia esculenta) During Cold Storage.* Frontiers in Nutrition, 2022. **9**.
28. *OLD S294: Quality and Safety of Fresh-cut Vegetables and Fruits – NIMSS*. Available from: https://www.nimss.org/projects/view/mrp/outline/18339.
29. Kirkman, M.A., *Chapter 2 - Global Markets for Processed Potato Products*, in *Potato Biology and Biotechnology*, D. Vreugdenhil, et al., Editors. 2007, Elsevier Science B.V.: Amsterdam. p. 27-44.
30. Σαχτούρη, Π., *Συντήρηση και τεχνολογία προϊόντων πατάτας.* 2015.
31. Kabira, J.N. and B. Lemaga, *Potato processing.* Kenya Agricultural Research Institute, 2003: p. 1-20.
32. Popov, D., et al. *Multipurpose System for Cryogenic Energy Storage and Tri-Generation in a Food Factory: A Case Study of Producing Frozen French Fries*. Applied Sciences, 2021. **11**, DOI: 10.3390/app11177882.
33. Goyal, B. and P. Goyal, *Manufacturing of Potato Chips and its Quality Improvement.* Journal of Food Processing & Technology, 2018. **9**.
34. *Potato Processing Industry*. Available from: https://www.weltec-biopower.com/industries/industry/potato-processing-industry.html.
35. *Βλυσίδης, Α., Μάη, Σ., & Μπαραμπούτη, Έ. Μ. (2005). Βιομηχανική Ρύπανση. Ιn Εκδόσεις Ι.Σιδέρης*.
36. Fallows, S.J. and J.V. Wheelock, *Byproducts from the U.K. food system 1. The potato processing industry.* Conservation & Recycling, 1982. **5**(2): p. 163-172.
37. Rodríguez-Martínez, B.A.-O., B. Gullón, and R.A.-O. Yáñez, *Identification and Recovery of Valuable Bioactive Compounds from Potato Peels: A Comprehensive Review. LID - 10.3390/antiox10101630 [doi] LID - 1630.* (2076-3921 (Print)).
38. Fmna, A.N.N.O.R. and S. Norshazila, *Physicochemical Properties and Sensory Characteristics of Mustard Sauce Incorporated with Modified Potato Peel Starch.* Innovative Scientific Information & Services Network.
39. Rommi, K., et al., *Potato peeling costreams as raw materials for biopolymer film preparation.* Journal of Applied Polymer Science, 2016. **133**(5).
40. Schieber, A., F.C. Stintzing, and R. Carle, *By-products of plant food processing as a source of functional compounds — recent developments.* Trends in Food Science & Technology, 2001. **12**(11): p. 401-413.
41. Jeddou, K.B., et al., *Structural, functional, and antioxidant properties of water-soluble polysaccharides from potatoes peels.* Food Chemistry, 2016. **205**: p. 97-105.
42. Thakur, M., et al., *Novel insight into valorization of potato peel biomass into type III resistant starch and maltooligosaccharide molecules.* Environmental Technology & Innovation, 2021. **24**: p. 101827.

43. Bradshaw, L., S. MacGregor, and T. Olsen, *Potato by-product feeding in the Pacific Northwest.* Veterinary Clinics of North America: Food Animal Practice, 2002. **18**(2): p. 339-347.
44. Sepelev, I. and R. Galoburda. *Industrial potato peels waste application in food production: a review*. in *International Scientific Conference: Research for Rural Development, 21, Jelgava (Latvia), 13-15 May 2015*. 2015. Latvia University of Agriculture.
45. Ahsan, J., et al., *Potato peel waste-its nutraceutical, industrial and biotechnological applacations.* AIMS Agriculture and Food, 2019. **4**(3): p. 807-823.
46. Yamada, S., et al., *Enzymatic Hydrolysis and Ethanol Fermentation of By-Products from Potato Processing Plants.* Food Science and Technology Research, 2009. **15**(6): p. 653-658.
47. Schieber, A., b. Marleny, and M.D. Aranda Saldaña, *Potato Peels: A Source of Nutritionally and Pharmacologically Interesting Compounds–A Review.* Food, 2009. **3**.
48. Calcio Gaudino, E.A.-O., et al., *Emerging Processing Technologies for the Recovery of Valuable Bioactive Compounds from Potato Peels. LID - 10.3390/foods9111598 [doi] LID - 1598.* (2304-8158 (Print)).
49. Sabeena Farvin, K.H., H.D. Grejsen, and C. Jacobsen, *Potato peel extract as a natural antioxidant in chilled storage of minced horse mackerel (Trachurus trachurus): Effect on lipid and protein oxidation.* Food Chemistry, 2012. **131**(3): p. 843-851.
50. Μισυρλή, Θ.-Β., *Αξιοποίηση παραπροϊόντων ελαιοτριβείου για την ανάκτηση βιοδραστικών ενώσεων με χρήση καινοτόμων μεθόδων εκχύλισης: Διερεύνηση της αντιοξειδωτικής τους δράσης.* 2016.
51. Ma, X., et al., *Study on extraction process and activity of plant polysaccharides.* AIP Conference Proceedings, 2017. **1890**(1): p. 040122.
52. Μαυρίδου, Ε., *Αξιοποίηση παραπροϊόντων οινοποιίας για την ανάπτυξη βιοδραστικών εκχυλισμάτων και καινοτόμων προϊόντων κοσμετολογίας στα πλαίσια της βιοκυκλικής οικονομίας.* 2018.
53. Στρατή, Ε.Φ., *Μελέτη μεθόδων παραλαβής καροτενοειδών από παραπροϊόντα τομάτας.* 2015.
54. Azmir, J., et al., *Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review.* Journal of Food Engineering, 2013. **117**(4): p. 426-436.
55. *Tzia, C., & Liadakis, G. (Eds.). (2003). Extraction Optimization in Food Engineering (1st ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9780824756185*.
56. Υφαντή, Α., *Αξιοποίηση παραπροϊόντων της βιομηχανίας επεξεργασίας τομάτας.* 2018.
57. Roberto, R., F. Erika, and V. Paolo, *From Field to Shelf: How Microwave-Assisted Extraction Techniques Foster an Integrated Green Approach*, in *Emerging Microwave Technologies in Industrial, Agricultural, Medical and Food Processing*, Y. Kok Yeow, Editor. 2018, IntechOpen: Rijeka. p. Ch. 10.
58. Medina-Torres, N., et al. *Ultrasound Assisted Extraction for the Recovery of Phenolic Compounds from Vegetable Sources*. Agronomy, 2017. **7**, DOI: 10.3390/agronomy7030047.
59. Wizi, J., et al., *Ultrasound-microwave assisted extraction of natural colorants from sorghum husk with different solvents.* Industrial Crops and Products, 2018. **120**: p. 203-213.
60. Jabbari Velisdeh, Z., et al., *Optimization of Sequential Microwave-Ultrasound-Assisted Extraction for Maximum Recovery of Quercetin and Total Flavonoids from Red Onion (Allium cepa L.) Skin Wastes*. 2021.

61. Chen, Y., et al., *Optimization of ultrasonic/microwave assisted extraction (UMAE) of polysaccharides from Inonotus obliquus and evaluation of its anti-tumor activities.* International journal of biological macromolecules, 2010. **46**: p. 429-35.
62. Lasunon, P. and N. Sengkhamparn *Effect of Ultrasound-Assisted, Microwave-Assisted and Ultrasound-Microwave-Assisted Extraction on Pectin Extraction from Industrial Tomato Waste*. Molecules, 2022. **27**, DOI: 10.3390/molecules27041157.
63. *Εργαστηριακές Ασκήσεις Οργανικής Χημείας, ΕΚΧΥΛΙΣΗ*. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ.
64. Veggi, P.C., J. Martinez, and M.A.A. Meireles, *Fundamentals of Microwave Extraction*, in *Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compounds: Theory and Practice*, F. Chemat and G. Cravotto, Editors. 2013, Springer US: Boston, MA. p. 15-52.
65. Linares, G. and M.L. Rojas, *Ultrasound-Assisted Extraction of Natural Pigments From Food Processing By-Products: A Review.* Frontiers in Nutrition, 2022. **9**.
66. Huber, K. and M. Embuscado, *Edible Films and Coatings for Food Applications*. 2009.
67. Raffo, A. and F. Paoletti, *Fresh-Cut Vegetables Processing: Environmental Sustainability and Food Safety Issues in a Comprehensive Perspective.* Frontiers in Sustainable Food Systems, 2022. **5**.
68. Kofi Owusu-Akyaw, O., *Edible Coating*, in *Postharvest Technology*, A. Md, Editor. 2021, IntechOpen: Rijeka. p. Ch. 10.
69. *Edible Coating*, in *FutureBridge*. 2020.
70. Díaz-Montes, E.A.-O. and R.A.-O. Castro-Muñoz, *Edible Films and Coatings as Food-Quality Preservers: An Overview. LID - 10.3390/foods10020249 [doi] LID - 249.* (2304-8158 (Print)).
71. Vargas, M., et al., *Development of edible coatings for fresh fruits and vegetables: possibilities and limitations.* Fresh Produce, 2008. **2**(2): p. 32-40.
72. Ulusoy, B., F. Kaya Yıldırım, and C. Hecer, *Edible Films and Coatings: A Good Idea From Past to Future Technology.* Journal of Food Technology Research, 2018. **5**: p. 28-33.
73. Dhall, R.K., *Advances in Edible Coatings for Fresh Fruits and Vegetables: A Review.* Critical reviews in food science and nutrition, 2013. **53**: p. 435-50.
74. Momin, M.C., et al., *Edible coatings in fruits and vegetables: A brief review.* 2021.
75. Olivas, G.I. and G.V. Barbosa-Cánovas, *Edible Coatings for Fresh-Cut Fruits.* Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2005. **45**(7-8): p. 657-670.
76. Cha, D.S. and M.S. Chinnan, *Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review.* Critical reviews in food science and nutrition, 2004. **44**(4): p. 223-237.
77. Κάρκου, Ε., *Ανάπτυξη φρούτων με αυξημένη διάρκεια ζωής χρησιμοποιώντας ήπιες μεθόδους επεξεργασίας*. 2020.
78. Tharanathan, R.N., *Biodegradable films and composite coatings: past, present and future.* Trends in food science & technology, 2003. **14**(3): p. 71-78.
79. Baldwin, E.A., et al., *Improving storage life of cut apple and potato with edible coating.* Postharvest Biology and Technology, 1996. **9**(2): p. 151-163.
80. Valdés, A., et al., *Natural pectin polysaccharides as edible coatings.* Coatings, 2015. **5**(4): p. 865-886.
81. Chen, H., et al. *Application of Protein-Based Films and Coatings for Food Packaging: A Review*. Polymers, 2019. **11**, DOI: 10.3390/polym11122039.
82. Shukla, P., S. Bhise, and S.S. Thind, *Role of biodegradable edible films and coatings in food industry.* Acta Scientific Nutritional Health, 2019. **3**(5): p. 138-147.

83. D Antunes, M., et al., *Edible coatings enriched with essential oils and their compounds for fresh and fresh-cut fruit.* Recent patents on food, nutrition & agriculture, 2012. **4**(2): p. 114-122.
84. Yousuf, B., S. Wu, and M.W. Siddiqui, *Incorporating essential oils or compounds derived thereof into edible coatings: Effect on quality and shelf life of fresh/fresh-cut produce.* Trends in Food Science & Technology, 2021. **108**: p. 245-257.
85. Γόντικα-Γιαννοπούλου, Μ., *Χρήση εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε τηγανισμένα προϊόντα φρούτων και λαχανικών και διατήρησή τους σε συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας.* 2016.
86. Ευσταθίου, Θ.Β.Κ. *Η χημική ένωση του μήνα: Ασκορβικό οξύ*. 2014 2014.
87. Arias, E., et al., *Ascorbic acid and 4-hexylresorcinol effects on pear PPO and PPO catalyzed browning reaction.* Journal of Food Science, 2007. **72**(8): p. C422-C429.
88. Moon, K.M., et al., *Recent Trends in Controlling the Enzymatic Browning of Fruit and Vegetable Products. LID - 10.3390/molecules25122754 [doi] LID - 2754.* (1420-3049 (Electronic)).
89. Rahbardar, M.G. and H. Hosseinzadeh, *Therapeutic effects of rosemary (Rosmarinus officinalis L.) and its active constituents on nervous system disorders.* Iranian Journal of Basic Medical Sciences, 2020. **23**(9): p. 1100.
90. Γαδ, Ε., *Εμπλουτισμός μικρογαλακτωμάτων με αιθέρια έλαια και νισίνη. Έλεγχος της αντιμικροβιακής δράσης των μικρογαλακτωμάτων.* 2015.
91. Rašković, A., et al., *Antioxidant activity of rosemary (Rosmarinus officinalis L.) essential oil and its hepatoprotective potential.* BMC complementary and alternative medicine, 2014. **14**(1): p. 1-9.
92. Suhag, R., et al., *Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review.* Food Research International, 2020. **136**: p. 109582.
93. Δρόσου, Χ.Γ., *Ενθυλάκωση βιοδραστικών ενώσεων σε φυσικά πολυμερή με εφαρμογή καινοτόμων μεθόδων νανοεγκλεισμού με σκοπό την ενσωμάτωσή τους σε συστήματα τροφίμων*. 2021, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο (ΕΜΠ). Σχολή Χημικών Μηχανικών. Τομέας Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων. Εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών.
94. Timilsena, Y.P., M.A. Haque, and B. Adhikari, *Encapsulation in the food industry: A brief historical overview to recent developments.* Food and Nutrition Sciences, 2020. **11**(06): p. 481.
95. Nedovic, V., et al., *An overview of encapsulation technologies for food applications.* Procedia Food Science, 2011. **1**: p. 1806-1815.
96. Krokida, M., *Thermal and nonthermal encapsulation methods.* 2017.
97. Καλουτά, Κ.Γ., *Εφαρμογή της τεχνικής της ηλεκτροστατικής ινοποίησης (electrospinning) για τον εγκλεισμό αντισηπτικών και αντιοξειδωτικών ουσιών, με εφαρμογή στην βιομηχανία καλλυντικών.* 2021.
98. Wagner, J., C.G. Biliaderis, and T. Moschakis, *Whey proteins: Musings on denaturation, aggregate formation and gelation.* Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2020. **60**(22): p. 3793-3806.
99. Trinetta, V. and C.N. Cutter, *Chapter 30 - Pullulan: A Suitable Biopolymer for Antimicrobial Food Packaging Applications*, in *Antimicrobial Food Packaging*, J. Barros-Velázquez, Editor. 2016, Academic Press: San Diego. p. 385-397.
100. Celebioglu, A. and T. Uyar, *Electrohydrodynamic encapsulation of eugenol-cyclodextrin complexes in pullulan nanofibers.* Food Hydrocolloids, 2021. **111**: p. 106264.

101. Πλακίδα, Ά., *Βελτιστοποίηση καινοτόμων και συμβατικών μεθόδων εγκλεισμού των γλυκοζιτών της Stevia.* 2019.
102. Rostami, M., et al., *Application of different biopolymers for nanoencapsulation of antioxidants via electrohydrodynamic processes.* Food Hydrocolloids, 2019. **97**: p. 105170.
103. Drosou, C.G., M.K. Krokida, and C.G. Biliaderis, *Encapsulation of bioactive compounds through electrospinning/electrospraying and spray drying: A comparative assessment of food-related applications.* Drying technology, 2017. **35**(2): p. 139-162.
104. Raghavan, P., et al., *Electrospun polymer nanofibers: The booming cutting edge technology.* Reactive and Functional Polymers, 2012. **72**(12): p. 915-930.
105. *Quantification Of Soluble Starch From Fresh Potatoes Using Photopette*, in *Tip Biosystems*.
106. Fang, C., et al., *EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF POLYPHENOL OXIDASE IN PAWPAW (ASIMINA TRILOBA) FRUIT.* Journal of Food Biochemistry, 2007. **31**(5): p. 603-620.
107. Ταούκης, Π. and Β. Ωραιοπούλου, *Επιστήμη και Τεχνολογία Τροφίμων*. 6ο Εξάμηνο.
108. Tan, S.X., et al., *Rapid Ultrasound-Assisted Starch Extraction from Sago Pith Waste (SPW) for the Fabrication of Sustainable Bioplastic Film. LID - 10.3390/polym13244398 [doi] LID - 4398.* (2073-4360 (Electronic)).
109. Li, Y., et al., *Extraction of high-amylose starch from Radix Puerariae using high-intensity low-frequency ultrasound.* Ultrasonics Sonochemistry, 2019. **59**: p. 104710.
110. Wang, N., et al., *Physicochemical, structural, and digestive properties of pea starch obtained via ultrasonic-assisted alkali extraction.* (1873-2828 (Electronic)).
111. Agatonovic-Kustrin, S., et al. *Essential Oil Quality and Purity Evaluation via FT-IR Spectroscopy and Pattern Recognition Techniques*. Applied Sciences, 2020. **10**, DOI: 10.3390/app10207294.
112. Maftoonazad, N. and H.S. Ramaswamy, *Application and evaluation of a pectin-based edible coating process for quality change kinetics and shelf-life extension of lime fruit (Citrus aurantifolium).* Coatings, 2019. **9**(5): p. 285.
113. Yıldız, G., *Control of enzymatic browning in potato with calcium chloride and ascorbic acid coatings.* Food and Health, 2019. **5**(2): p. 121-127.
114. Nyitrai, Á., et al., *Novel approach in sensory color masking: Effects of colored environments on chocolates with different cocoa content.* Food Quality and Preference, 2022. **95**: p. 104363.
115. Centre for Food, S., *Microbiological Guidelines for Food (For ready-to-eat food in general and specific food items)*. 2014.
116. Farris, S., et al., *Pullulan-based films and coatings for food packaging: Present applications, emerging opportunities, and future challenges.* Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(13).