



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας IV: Σύθεση και Ανάπτυξη Βιομηχανικών Διεργασιών

Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων

**ΜΕΛΕΤΗ ΒΕΛΤΙΣΤΗΣ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΠΙΤΕΥΞΗ ΜΕΓΙΣΤΗΣ
ΔΙΑΤΗΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΞΗΡΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΣΕ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ
ΣΥΝΤΗΡΗΣΗΣ: ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ ΓΙΑ ΤΟΝ
ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟ ΤΗΣ ΔΙΑΤΗΡΗΣΙΜΟΤΗΤΑΣ**



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αρβανίτη Μαρία

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

Γιαννακούρου Μαρία

Αθήνα, 2023

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2022-2023, υπό της επίβλεψη της καθηγήτριας κας Μαρίας Γιαννακούρου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα. Γιαννακούρου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα, καθώς και για τις γνώσεις και τις χρήσιμες συμβουλές που μου παρείχε.

Επιπλέον, οφείλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερως την ΕΔΙΠ Ευφημία Δερμεσονλούογλου και την Υποψήφια Διδάκτορα Ιωάννα Σεμένογλου, για την διαρκή καθοδήγησή τους καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου και για την υπομονή και την στήριξη τους.

Οφείλω, επίσης, να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων για το ευδιάθετο κλίμα που δημιουργήσαν και την προθυμία τους για βοήθεια ανά πάσα στιγμή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους φίλους μου, για την απεριόριστη πίστη και στήριξη που μου έδειξαν όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

Μαρία Αρβανίτη

Αθήνα, 2023

Περίληψη

Τα τρόφιμα αποτελούν ιδιαίτερα περίπλοκα συστήματα, τα οποία με την πάροδο του χρόνου υποβαθμίζονται ποιοτικά και τελικά καθίστανται ακατάλληλα για κατανάλωση. Η διάρκεια ζωής τους είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων, οι οποίοι επιδρούν με ποικίλους τρόπους στο τελικό προϊόν, απαιτώντας πολύπλευρη ανάλυση για τον ακριβή της προσδιορισμό. Εφόσον σε εργαστηριακό επίπεδο, αυτή η διαδικασία απαιτεί σημαντικό χρόνο και κόστος, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης ενός αυτοματοποιημένου εργαλείου πρόβλεψης της διατηρησιμότητας των τροφίμων.

Τα ιχθυηρά, άκρως ωφέλιμα για την ανθρώπινη διατροφή, αποτελούν βασικό είδος παραγωγής των υδατοκαλλιέργειών, με τον σολομό του Ατλαντικού (*Salmo Salar*) να κυριαρχεί σε Ευρωπαϊκό επίπεδο, κατέχοντας το 67% της συνολικής παραγωγής. Ταυτόχρονα, κατατάσσεται δεύτερος στις καταναλωτικές προτιμήσεις των χωρών της Ε.Ε., αφού πέραν της περιεκτικότητάς του σε πρωτεΐνες, περιέχει σημαντικές ποσότητες ακόρεστων λιπαρών οξέων, με την ευεργετική δράση των ω-3 λιπαρών οξέων να έχει διαπιστωθεί σε πολλαπλές έρευνες. Η συστηματική, όμως, ιχθυοκαλλιέργεια, οδηγεί σε αυξημένες ποσότητες παραπροϊόντων, εφόσον έχει διαπιστωθεί ότι τουλάχιστον το 40% της αρχικής μάζας των ιχθυηρών απορρίπτεται κατά την φιλετοποίησή τους. Οι απορριπτόμενες αυτές ροές είναι εξίσου πλούσιες σε πολύτιμα συστατικά και η ανάγκη για αξιοποίησή τους καθίσταται καίριας σημασίας.

Βασική αξιοποίηση των προαναφερόμενων παραπροϊόντων αποτελεί η παραγωγή ιχθυαλεύρων (fish meal), τα οποία χαρακτηρίζονται ως αφυδατωμένα (ξηρά) τρόφιμα και ιχθυελαίων. Ωστόσο, τα συγκεκριμένα παραπροϊόντα θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή νέων καινοτόμων προϊόντων όπως αφυδατωμένες ψαρόσουπες στιγμής. Η μείωση της περιεχόμενης υγρασίας οδηγεί σε μικροβιολογικά σταθερά προϊόντα με αυξημένη διατηρησιμότητα. Παρόλα αυτά, παρατηρούνται αντιδράσεις ποιοτικής υποβάθμισης, με κύρια την οξειδωση των λιπαρών, τα τελικά προϊόντα της οποίας, οδηγούν στον ταγγισμό του τροφίμου και στην εκδήλωση δυσάρεστων οσμών. Συμπληρωματικά, αυτά τα προϊόντα αλληλεπιδρούν με αμινοξέα και πρωτεΐνες σε αντιδράσεις μη ενζυμικής αμαύρωσης, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται το χρώμα του δείγματος αποκτώντας μια σκούρα καφέ απόχρωση.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός υπολογιστικού εργαλείου σε περιβάλλον Excel για την πρόβλεψη της διατηρησιμότητας τροφίμων καθορισμένων χαρακτηριστικών, συναρτήσει των συνθηκών αποθήκευσής τους και του υλικού συσκευασίας τους. Για την πειραματική του επαλήθευση σε μία ρεαλιστική εφαρμογή, μελετήθηκε σε εργαστηριακό επίπεδο η επίδραση αυτών των παραγόντων στις αντιδράσεις ποιοτικής υποβάθμισης αφυδατωμένης ψαρόσουπας, η οποία παρήχθη από παραπροϊόντα της φιλετοποίησης του σολομού.

Αναλυτικότερα, εξετάστηκαν συνολικά 18 συνθήκες αποθήκευσης, με συνδυασμό της θερμοκρασίας αποθήκευσης (20, 35 και 50°C) και της σχετικής υγρασίας περιβάλλοντος (21, 43 και 50% R.H.), σε συσκευασμένα δείγματα ψαρόσκονης εντός συσκευασίας είτε από πολυγαλακτικό οξύ (PLA) είτε από συμβατικό πολυστρωματικό υλικό (PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50). Έτσι, καθίσταται εφικτή η σύγκριση των πειραματικά μετρούμενων αποτελεσμάτων με αυτά που προβλέπονται από το εργαλείο προσομοίωσης.

Δεδομένα εισόδου του εργαλείου Excel αποτέλεσαν τα βασικά χαρακτηριστικά του τροφίμου και της κινητικής των αντιδράσεων ποιοτικής υποβάθμισής του, δεδομένα των ισοθέρμων ρόφησής του (ζεύγη τιμών ενεργότητας νερού-υγρασίας), χαρακτηριστικά των υλικών συσκευασίας και οι συνθήκες αποθήκευσής του, τα οποία προσδιορίστηκαν πειραματικά.

Πιο συγκεκριμένα, κατά το πειραματικό μέρος της εργασίας προσδιορίστηκε η χημική σύσταση της σκόνης (πρωτεΐνες, λιπαρά, υγρασία, τέφρα) και το προφίλ των λιπαρών της οξέων και υπολογίστηκε ότι τα 100 g δείγματος αποδίδουν ενέργεια ίση με 630.4 ± 12.9 kcal. Επιπρόσθετα, η περιεκτικότητα της σκόνης σε λιπαρά ανήλθε στα 56.4 ± 0.9 g/100g δείγματος, επιβεβαιώνοντας ότι ο σολομός είναι λιπαρό ιχθυηρό.

Ακολούθως, προσδιορίστηκαν οι ισόθερμες ρόφησης του δείγματος σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C, με δεδομένα σημεία ενεργότητας νερού τιμών 0.11-0.97, οι οποίες περιγράφηκαν μέσω των μαθηματικών μοντέλων BET και GAB, δίνοντας ικανοποιητικές προσαρμογές ($R^2 > 0.92$). Με τις εξισώσεις που προέκυψαν υπολογίστηκαν οι τιμές των παραμέτρων των δύο μοντέλων σε κάθε θερμοκρασία και προσδιορίστηκε η θερμοκρασιακή τους εξάρτηση.

Επιπλέον, προσδιορίστηκαν οι διαπερατότητες σε υγρασία (WVTR) του πολυγαλακτικού οξέος (PLA), καθώς και του πολυστρωματικού υλικού (PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50) και προέκυψαν τιμές ίσες με 10.22 και 0.49 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (20°C, 75% R.H.), αντίστοιχα, με το PLA να έχει περίπου 95% μεγαλύτερο ρυθμό μετάδοσης υγρασίας.

Η ποιοτική υποβάθμιση της ψαρόσκονης στηρίχθηκε στα φαινόμενα οξειδωσης, με την μέτρηση των πρωτογενών (αριθμός υπεροξειδίων (PV) και συζυγή διένια (K_{232})) και των δευτερογενών (αριθμός π-ανισιδίνης (p-AV)) προϊόντων, καθώς και στην συνολική μεταβολή του συνολικού χρώματός της (ΔE). Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι οι δείκτες PV και ΔE ακολουθούν κινητική ψευδο-μηδενικής τάξης, με ικανοποιητικές προσαρμογές ($R^2 > 0.84$). Επιπλέον, επιβεβαιώθηκαν οι φάσεις επώασης και διάδοσης των αντιδράσεων οξειδωσης.

Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στις αντιδράσεις οξειδωσης, εφόσον αυτές καθόρισαν την διατηρησιμότητα του τροφίμου μέσω του δείκτη PV, έχοντας ως ανώτατο όριο αποδοχής τα 20 $\text{meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{oil}}$. Για την ψαρόσκονη εντός υλικού PLA σε περιβάλλοντα 21, 43 και 50% R.H., αύξηση της θερμοκρασίας από τους 20 στους 50°C οδήγησε σε μείωση της διατηρησιμότητας του δείγματος κατά 30, 50

και 108 ημέρες, αντίστοιχα. Οι σταθερές του ρυθμού μεταβολής του δείκτη PV βρέθηκαν ίσες με 0.2668, 0.1150 και 0.1200 $\text{meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{oil}}/\text{d}$ για 21, 43 και 50% R.H. στους 20°C και οι αντίστοιχες τιμές στους 50°C ήταν 0.4833, 0.1691 και 0.4282 $\text{meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{oil}}/\text{d}$. Η εξάρτηση της οξειδωσης από την θερμοκρασία εκφράστηκε μαθηματικά μέσω της εξίσωσης Arrhenius και προέκυψαν τιμές ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) από 10.0 έως 33.2 kJ/mol, για τις διαφορετικές τιμές σχετικής υγρασίας. Για το πολυστρωματικό υλικό σε περιβάλλον 21% R.H., υπολογίστηκαν οι σταθερές του ρυθμού οξειδωσης ίσες με 0.1852 $\text{meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{oil}}/\text{d}$ και 0.2524 $\text{meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{oil}}/\text{d}$ για θερμοκρασίες 20 και 35°C, αντίστοιχα, με τις υπόλοιπες συνθήκες να μην περιγράφονται από ενιαία κινητική, λόγω αργής εξισορρόπησης της ενεργότητας νερού του δείγματος με τη σχετική υγρασία του περιβάλλοντος.

Επιπροσθέτως, η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε σε επιτάχυνση της μεταβολής του συνολικού χρώματος (ΔE) του δείγματος. Για την σκόνη εντός PLA σε περιβάλλοντα 21, 43 και 50% R.H., άνοδος της θερμοκρασίας από τους 20 στους 50°C οδήγησε σε αύξηση των σταθερών του ρυθμού μεταβολής του συνολικού χρώματος από τιμές ίσες με 0.0380, 0.0296 και 0.0223 d^{-1} στους 20°C σε τιμές 0.2409, 0.2234 και 0.2290 d^{-1} στους 50°C, αντίστοιχα, με E_a ίσες με 30.8, 44.3 και 23.6 kJ/mol. Όμοια, για τη σκόνη εντός του πολυστρωματικού υλικού σε περιβάλλον 21% R.H. σημειώθηκε αύξηση της σταθεράς του ρυθμού μεταβολής του συνολικού χρώματος, η οποία βρέθηκε ίση με 0.0529 d^{-1} και 0.1579 d^{-1} στους 20°C και 50°C, αντίστοιχα, με E_a ίση με 28.6 kJ/mol.

Αναφορικά με την επίδραση της ενεργότητας νερού του δείγματος (a_w), βρέθηκε ότι η οξείδωση παρουσιάζει χαμηλότερους ρυθμούς για τιμή ίση με 0.43. Πιο συγκεκριμένα ισχύουν ταυτόχρονα $k_{a_w=0.21} > k_{a_w=0.43}$ και $k_{a_w=0.43} < k_{a_w=0.50}$, επιβεβαιώνοντας, έτσι, την ύπαρξη ελαχίστου σημείου μεταξύ τιμών a_w 0.25-0.45. Επιπλέον για ενεργότητα νερού ίση με 0.21, παρουσιάζονται τα εντονότερα φαινόμενα οξείδωσης, όπου ενδεικτικά για θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C, η διατηρησιμότητα της σκόνης μειώνεται κατά 90, 92 και 70 ημέρες, αντίστοιχα, συγκριτικά με τα δείγματα ενεργότητας 0.43.

Η μεταβολή του συνολικού χρώματος δεν παρουσίασε σημαντικές διαφοποιήσεις συναρτήσει της ενεργότητας νερού του δείγματος. Για την σκόνη εντός PLA αποθηκευμένη σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C, η σταθερά του ρυθμού μεταβολής του συνολικού χρώματος ανήλθε σε τιμές ίσες με $0.030 \pm 0.0079 \text{ d}^{-1}$, $0.10 \pm 0.010 \text{ d}^{-1}$ και $0.23 \pm 0.0089 \text{ d}^{-1}$, αντίστοιχα.

Όσον αφορά στην επίδραση του υλικού συσκευασίας, η ψαρόσκονη εντός του πολυστρωματικού υλικού παρουσίασε βραδύτερα φαινόμενα οξείδωσης συγκριτικά με αυτή εντός του PLA. Ειδικότερα, σε περιβάλλον 21% R.H. και θερμοκρασίας 20 και 35°C, η διατηρησιμότητα της σκόνης εντός του πολυστρωματικού υλικού αυξήθηκε

κατά 31 και 21 ημέρες, αντίστοιχα. Αυτό στηρίχθηκε στην χαμηλότερη διαπερατότητά του σε υδρατμούς (WVTR) σε σχέση με το PLA.

Ομοίως, η μεταβολή του συνολικού χρώματος κρίθηκε εντονότερη για την σκόνη εντός του PLA, με τις σταθερές του ρυθμού μεταβολής του συνολικού χρώματος να παρουσιάζονται αυξημένες κατά 14, 34 και 60% σε σύγκριση με τις αντίστοιχες για το πολυστρωματικό υλικό σε περιβάλλον 21% R.H. και σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C, αντίστοιχα.

Ακολούθησε ο σχεδιασμός του υπολογιστικού εργαλείου Excel και ο έλεγχός του σε ρεαλιστικό πρόβλημα για την ψαρόσκονη εντός υλικού PLA, αποθηκευμένη σε θερμοκρασία 20°C και σχετική υγρασία περιβάλλοντος 21%. Η διατηρησιμότητα που προβλέφθηκε από το εργαλείο (67 d) ανταποκρίθηκε στην πειραματικά μετρούμενη τιμή (66 d) με απόκλιση μόλις 1.5%. Επιπλέον, αναπαραστήθηκαν γραφικά τα διαγράμματα της μεταβολής της a_w και του δείκτη PV συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης, με τον χειριστή να έχει την πλήρη εικόνα της κατάστασης του δείγματος κατά την αποθήκευση.

Συγκεντρωτικά, για την σκόνη αφυδατωμένης ψαρόσουπας αποδείχτηκε ότι παρουσιάζει αυξημένη διατηρησιμότητα σε περιβάλλον θερμοκρασίας 20°C και σχετικής υγρασίας 43% και συσκευασμένου εντός πολυστρωματικού υλικού συσκευασίας PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50. Ταυτόχρονα, ο σχεδιασμός ενός εργαλείου πρόβλεψης της διατηρησιμότητας των τροφίμων, κρίθηκε επιτυχής, παρέχοντας αποτελέσματα που προσομοιάζουν ικανοποιητικά τις πειραματικές μετρήσεις. Παρόλα αυτά, η συγκεκριμένη μελέτη, σε εργαστηριακό επίπεδο, μπορεί να εμπλουτιστεί αφενός με επιπλέον συνθήκες αποθήκευσης, και αφετέρου με την μελέτη διαφορετικών πρώτων υλών, ενώ ταυτόχρονα το υπολογιστικό εργαλείο μπορεί να διευρυνθεί με την δοκιμή του σε μεταβαλλόμενες συνθήκες αποθήκευσης, την εισαγωγή δεδομένων εισόδου ως «βιβλιοθήκη» και την κατάλληλη προσαρμογή του, ώστε να αποτελέσει εργαλείο λήψης αποφάσεων.

Study of optimal packaging to achieve maximum shelf-life of dry foods under dynamic storage conditions: design and development of a software for shelf-life prediction

Food constitutes an extremely complex system, whose quality deteriorates over time and eventually becomes unsuitable for consumption. Its shelf-life is a function of many factors which affect the final product in various ways, requiring a multiparameter analysis in order to be accurately determined. Since this process requires considerable time and costs at the laboratory level, there is an urgent need for the development of an automated and reliable tool for predicting the shelf-life of food products.

Fish, highly beneficial for human nutrition, represent a fundamental category of aquaculture production. Atlantic salmon (*Salmo Salar*) is the dominant species at the European production, accounting 67% of total fish production. Meanwhile, salmon is the second most consumed fish in the EU countries, as besides its protein content, it is characterized by significant amounts of unsaturated fatty acids, with the beneficial effects of ω -3 being confirmed by multiple studies. However, the systematic farming of fish species leads to increased quantities of by-products, as it has been observed that at least 40 % of them are discarded during filleting. These discarded streams are equally rich in valuable ingredients and the need for their utilization has become crucial.

The primary valorization of the aforementioned by-products is the production of dehydrated fish meal and fish oil. However, these side streams could be used for the development of new food products, such dehydrated fish soup powder. The reduction of moisture content leads to microbiologically stable products with extended shelf-life. Apart from microbial growth, there are many other physicochemical deterioration reactions which affect the quality of the product. In fish products, lipid oxidation is the main reaction, whose final products lead to rancidity and unpleasant odors. In addition, these products interact with amino acids and proteins in non-enzymatic browning reactions, leading to changes in the colour of the sample, which acquires a dark brown colour.

The aim of this diploma thesis is the development of a calculating tool in Excel environment for prediction of the shelf-life of foods, depending on their storage conditions and their packaging material. This prediction tool was experimentally validated at laboratory level, aiming at investigating the influence of these factors on the quality degradation reactions of dehydrated fish soup produced from salmon filleting side streams. More specifically, 18 different storage conditions of the specimen were examined, as a combination of storage temperature (20, 35 and 50°C) and relative humidity (21, 43 and 50% R.H.), on packaged samples within either

polylactic acid films (PLA) or conventional multilayer packaging material (PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50). This enables the comparison between the experimentally measured results and those predicted by the calculating tool.

The Excel tool required different input data such as the fundamental characteristics of the food and its deterioration reaction kinetics, as well as data on sorption isotherms (pairs of water activity-moisture values), which were experimentally determined. Additionally, the properties of the packaging materials and the storage conditions were included as input information.

During the experimental design of the study, the chemical composition of the powder was determined, including protein, fat, moisture, and ash content. The fatty acid profile of the sample was also analyzed. It was found that 100 g of the sample provided a total energy yield of 630.4 ± 12.9 kcal. The fat content of the powder was calculated equal to 56.4 ± 0.9 g/100 g sample, confirming that salmon is a fatty fish.

Moreover, the sorption isotherms of the sample at temperatures of 20, 35 and 50°C were determined, using values of water activity in the range of 0.11-0.97, and mathematically modelled via BET and GAB equations, giving satisfactory fittings ($R^2 > 0.92$). Using the aforementioned equations, all their constants were determined at each temperature and their temperature dependence was also calculated through the Arrhenius equation.

In addition, the water vapor permeabilities (WVTR) of polylactic acid (PLA) and multilayer films (PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50) were determined giving values of 10.22 and $0.49 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (20°C, 75% R.H.), respectively and showing that PLA has about 95% higher moisture transmission rate.

The quality deterioration of the fish powder was based on the oxidation reactions by measuring both the primary (Peroxide Value, PV and Conjugated Dienes, K_{232}) and secondary (p-Anisidine Value, p-AV) products, as well as the general color change (DE). Based on the results, it was calculated that PV and DE followed pseudo-zero order kinetics, with satisfactory fitting ($R^2 > 0.84$). Furthermore, the induction and the propagation periods of the oxidation reactions were also confirmed.

In terms of shelf-life testing, the effect of temperature on oxidation reactions was studied, since those degradation reactions were the dominant which determined the shelf-life of the fish meal through the PV index, having an acceptance limit of $20 \text{ meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{oil}}$. Concerning the fish powder within PLA material in 21, 43 and 50% R.H. conditions, an increase in temperature from 20 to 50°C resulted in a decrease in the shelf-life of the sample by 30, 50 and 108 days, respectively. The rate constants of PV were equal to 0.2668, 0.1150 and $0.1200 \text{ meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{oil}}/\text{d}$ at the lowest storage temperature (20°C) and 21, 43, 50% R.H., respectively, and 0.4833, 0.1691 and $0.4282 \text{ meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{oil}}/\text{d}$ at 50°C, respectively. The temperature dependence was mathematically

modelled by the Arrhenius equation and the activation energies (E_a) ranged from 10.0 to 33.2 kJ/mol for all the examined conditions of water activity. For the multilayer material in 21% R.H., lipid oxidation constant rates were calculated equal to 0.1852 meq_{O₂}/kg_{oil}/d and 0.2524 meq_{O₂}/kg_{oil}/d for samples stored at 20 and 35°C, respectively, while the other conditions were not described by a specific kinetic due to the slow equilibrium of water activity of the samples with the relative humidity of the environment.

In addition, the temperature increase led to acceleration of the total color change (DE) of the specimen. For the powder within PLA pouches, stored at 21, 43 and 50% R.H., increasing the temperature from 20 to 50°C resulted in higher constant rates of the total color change, from 0.0380, 0.0296 and 0.0223 d⁻¹, respectively, at the lower temperature, to 0.2409, 0.2234 and 0.2290 d⁻¹ at the highest, respectively. E_a values were equal to 30.8, 44.3 and 23.6 kJ/mol in 21, 43 and 50% R.H., respectively. Similarly, for the powder within PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50 at 21% R.H., it was observed a rise in the constant rate of DE from 0.0529 d⁻¹ at 20°C to 0.1579 d⁻¹ at 50°C, with E_a value being equal to 28.6 kJ/mol.

Regarding the effect of sample's water activity (a_w), the lowest lipid oxidation rates were achieved when a_w was equal to 0.43. More specifically, it was concluded that $k_{aw=0.21} > k_{aw=0.43}$ and $k_{aw=0.43} < k_{aw=0.50}$ and a minimum rate of the oxidation was confirmed between a_w values of 0.25-0.45. Moreover, for water activity equal to 0.21, the most extensive oxidation reactions were observed, where, indicatively, for temperatures of 20, 35 and 50°C, the powder's shelf-life was reduced by 90, 92 and 70 days, respectively, compared to the sample with water activity value equal to 0.43.

The total color change of the sample showed no significant differences as a function of the water activity. For powder within PLA packages stored at 20, 35 and 50°C, the rate constant for DE change was found to be equal to 0.030±0.0079 d⁻¹, 0.10±0.010 d⁻¹ and 0.23±0.0089 d⁻¹, respectively.

In terms of packaging material, the fish powder packaged into PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50 pouches showed lower rates of oxidation compared to the one within PLA. In particular, at 21% R.H. and temperatures of 20 and 35°C, the shelf-life of the powder within PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50 increased by 31 and 21 days, respectively. This was attributed to its lower water vapour permeability (WVTR) compared to PLA films.

Similarly, the total color changes were found to be more intense for the powder within PLA, with the constant rates of DE showing an increase of 14, 34 and 60% at 20, 35 and 50°C, respectively, at 21% R.H..

Finally, the excel computational tool was designed and tested applying a realistic problem for fish powder packaged within PLA material and stored at 20°C and 21% relative humidity. The predicted shelf-life of the powder (67 d) by the tool was in good

agreement with the experimentally measured value (66 d) with only 1.5% prediction error. In addition, the plots of a_w and PV index versus storage time were graphically represented, giving the end user a complete overview of the sample's condition.

To sum up, it was found that the dehydrated salmon soup powder exhibits increased shelf-life at a storage temperature of 20°C, environment's relative humidity 43% and within the multilayer packaging material (PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50). At the same time, the design of a food shelf-life prediction tool was successful, giving results that provide a satisfactory simulation of the experimental measurements. Nevertheless, this study in laboratory scale can be enriched with additional storage conditions as well as with using different raw materials, while at the same time the calculating tool can be extended by testing it under variable, non-isothermal, storage conditions, and introducing additional input potentials as a database of isotherms ("library").

2.2.2.1	Γενική μορφή ισοθέρμων ρόφησης.....	26
2.2.2.2	Τύποι ισόθερμων ρόφησης.....	28
2.2.2.3	Φαινόμενο της υστέρησης	29
2.2.2.4	Παράγοντες που επηρεάζουν τις ισόθερμες ρόφησης	30
2.2.2.5	Περιγραφή ισόθερμων ρόφησης με μαθηματικά μοντέλα	31
2.3	Δείκτες ποιότητας αφυδατωμένων προϊόντων	34
2.3.1	Οξείδωση λιπαρών	34
2.3.1.1	Μηχανισμός ελευθέρων ριζών.....	34
2.3.1.2	Ποσοτικοποίηση πρωτογενών και δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης λιπαρών	37
2.3.1.3	Παράμετροι που επιδρούν στην σταθερότητα και την διατηρησιμότητα των λιπαρών	39
2.3.2	Μεταβολή χρώματος-Αντιδράσεις αμαύρωσης	40
Κεφάλαιο 3. Κινητική μελέτη αντιδράσεων υποβάθμισης ποιότητας συσκευασμένων αφυδατωμένων τροφίμων		
		43
3.1	Εισαγωγή.....	43
3.2	Κινητική αντιδράσεων ποιοτικής υποβάθμισης τροφίμων.....	43
3.3	Παράγοντες που επιδρούν στο ρυθμό των αντιδράσεων ποιοτικής υποβάθμισης.....	45
3.3.1	Επίδραση θερμοκρασίας.....	45
3.3.2	Επίδραση ενεργότητας νερού	47
3.4	Συσκευασία και διατηρησιμότητα τροφίμων.....	48
3.4.1	Είδη και βασικός ρόλος υλικών συσκευασίας	48
3.4.2	Αιτίες εκδήλωσης προβλημάτων σε ποιότητα και ασφάλεια συσκευασμένων τροφίμων	49
3.4.3	Διαπερατότητα υλικού συσκευασίας	50
3.4.3.1	Γενικά στοιχεία διαπερατότητας αερίων και υδρατμών.....	50
3.4.3.2	Κινητική αντιδράσεων συσκευασμένων τροφίμων.....	51
3.5	Πειραματικός προσδιορισμός διάρκειας ζωής τροφίμου με την Μέθοδο Επιταχυνόμενου Ελέγχου Διατηρησιμότητας (Μ.Ε.Ε.Δ.).....	52
Κεφάλαιο 4. Υλικά και μέθοδοι		
		55
4.1	Πειραματικός σχεδιασμός	55
4.2	Πρώτη ύλη, αντιδραστήρια και υλικά συσκευασίας.....	55
4.2.1	Παραλαβή πρώτης ύλης.....	55
4.2.2	Αντιδραστήρια.....	56

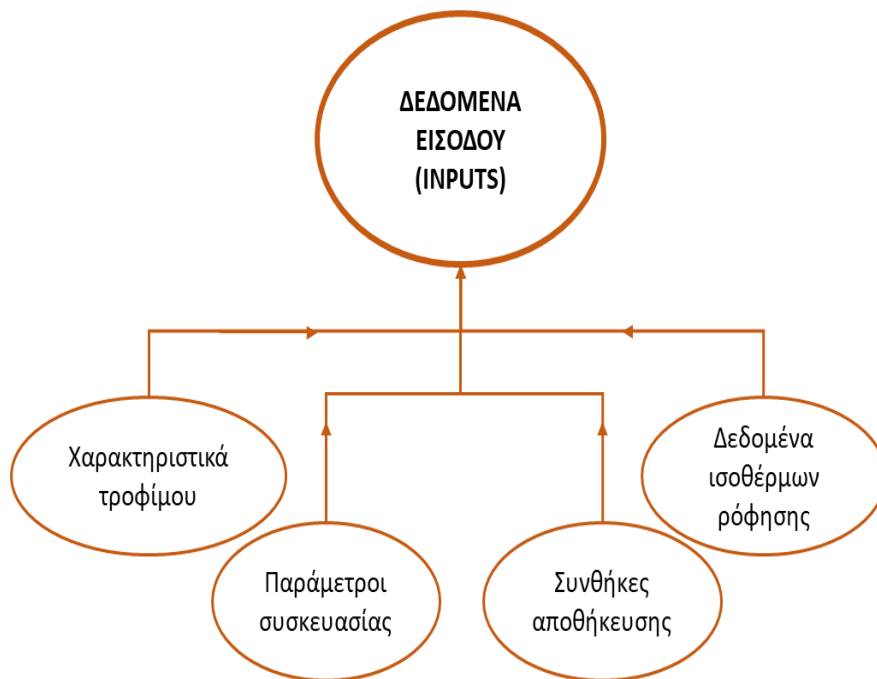
4.2.3. Υλικά συσκευασίας.....	57
4.3 Παρασκευή αφυδατωμένης ψαρόσκονης.....	57
4.4 Προσδιορισμός χημικής σύστασης της αφυδατωμένης ψαρόσκονης.....	59
4.4.1 Προσδιορισμός πρωτεϊνών	59
4.4.2 Προσδιορισμός υγρασίας.....	60
4.4.3 Προσδιορισμός συνολικών λιπαρών και προφίλ λιπαρών οξέων.....	61
4.4.3.1 Απομόνωση λιπαρών	61
4.4.3.2 Προσδιορισμός προφίλ λιπαρών οξέων.....	62
4.4.4 Προσδιορισμός τέφρας	63
4.4.5 Προσδιορισμός ισόθερμων ρόφησης	63
4.5 Μέθοδος μέτρησης διαπερατότητας υλικών συσκευασίας σε υγρασία	64
4.6 Μελέτη διατηρησιμότητας	64
4.6.1 Εκχύλιση λιπαρών	65
4.6.2 Προσδιορισμός Αριθμού Υπεροξειδίων (PV)	65
4.6.3 Προσδιορισμός συζυγών διενίων (K ₂₃₂)	66
4.6.4 Προσδιορισμός αριθμού π-ανισιδίνης (p-AV)	67
4.6.5 Προσδιορισμός μεταβολής χρώματος	67
4.6.6 Προσδιορισμός ενεργότητας νερού.....	68
4.6.7 Προσδιορισμός αέριας σύστασης στο εσωτερικό της συσκευασίας	69
Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα και Σχολιασμός	71
5.1 Σύσταση αφυδατωμένης ψαρόσουπας.....	71
5.2 Ισόθερμες ρόφησης	74
5.2.1 Περιγραφή ισοθέρμων ρόφησης με τα μοντέλα BET και GAB.....	75
5.2.2 Θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων των μοντέλων BET και GAB.....	78
5.3 Προσδιορισμός διαπερατότητας των υλικών συσκευασίας σε υγρασία.....	80
5.4 Μελέτη επίδρασης δεικτών OTR και WVTR των υλικών συσκευασίας	81
5.4.1 Διαπερατότητα σε οξυγόνο (Oxygen Transmission Rate, OTR)	81
5.4.2 Διαπερατότητα σε υδρατμούς (Water Vapor Transmission Rate, WVTR)	82
5.5 Μελέτη διατηρησιμότητας της αφυδατωμένης ψαρόσουπας	84
5.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας.....	84
5.5.1.1 Οξείδωση λιπαρών	84
5.5.1.2 Μεταβολή χρώματος	90
5.5.2 Επίδραση της ενεργότητας νερού.....	95

5.5.2.1 Οξείδωση λιπαρών	95
5.5.2.2 Μεταβολή χρώματος	97
5.5.3 Επίδραση του υλικού συσκευασίας	99
5.5.3.1 Οξείδωση λιπαρών	99
5.5.3.2 Μεταβολή του χρώματος	101
5.6 Χρήση αποτελεσμάτων πειραματικής διαδικασίας για επίλυση ρεαλιστικών εφαρμογών	102
5.6.1 Σχεδιασμός εργαλείου πρόβλεψης διατηρησιμότητας σε περιβάλλον Excel	102
5.6.1.1 Εισαγωγή δεδομένων εισόδου	103
5.6.1.2 Διαδικασία υπολογισμών	105
5.6.1.3 Εξαγωγή αποτελεσμάτων	107
5.6.2 Παράδειγμα εφαρμογής του εργαλείου	107
5.6.2.1 Διατύπωση εφαρμογής	107
5.6.2.2 Επίλυση	109
5.6.2.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων εργαλείου excel με τα πειραματικά αποτελέσματα	110
Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική μελέτη	113
6.1 Σύσταση αφυδατωμένης ψαρόσουπας	113
6.2 Ισόθερμες ρόφησης	114
6.3 Μελέτη διατηρησιμότητας της αφυδατωμένης ψαρόσουπας	115
6.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας	115
6.3.2 Επίδραση της ενεργότητας νερού	117
6.3.3 Επίδραση του υλικού συσκευασίας	119
6.4 Σχεδιασμός εργαλείου σε περιβάλλον Excel	120
6.5 Προτάσεις για μελλοντική μελέτη	121
Βιβλιογραφία	123

Εισαγωγή

Η διατηρησιμότητα των τροφίμων αποτελεί βασικό σημείο μελέτης κατά τον σχεδιασμό ενός προϊόντος διατροφής και συνδέεται άμεσα με την ασφάλεια και την ποιότητά του. Ειδικότερα, είναι συνάρτηση πολλαπλών παραμέτρων, με κύριες αυτές των συνθηκών αποθήκευσης (θερμοκρασία και σχετική υγρασία), καθώς και του υλικού συσκευασίας του, με την μελέτη αυτών να γίνεται, συνήθως, σε εργαστηριακό επίπεδο. Παρόλα αυτά, η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα και υψηλού κόστους, με αποτέλεσμα να κρίνεται απαραίτητος ο σχεδιασμός ενός πλήρως αυτοματοποιημένου εργαλείου, με σκοπό να είναι εφικτή η αξιόπιστη πρόβλεψη των απαραίτητων αποτελεσμάτων ταχύτερα και με μεγαλύτερη ακρίβεια.

Με βάση αυτή την ανάγκη, αντικείμενο ενασχόλησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η δημιουργία ενός τέτοιου, φιλικού προς τον χρήστη, υπολογιστικού εργαλείου σε περιβάλλον Excel. Συγκεκριμένα, δίνεται η δυνατότητα προσδιορισμού, μεταξύ άλλων, της διατηρησιμότητας ενός τροφίμου, με καθοριστική την εισαγωγή από τον χειριστή βασικών δεδομένων εισόδου (inputs), τα οποία αποτελούν τις παραμέτρους του προβλήματος και αποτυπώνονται συνοπτικά στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1: Δεδομένα εισόδου (inputs) του υπολογιστικού εργαλείου.

Για την ακριβή περιγραφή ενός ρεαλιστικού προβλήματος και την εισαγωγή των απαιτούμενων δεδομένων εισόδου, έλαβε χώρα εργαστηριακή μελέτη της ποιοτικής υποβάθμισης αφυδατωμένης ψαρόσουπας, η οποία παρήχθη από παραπροϊόντα κατά την φιλετοποίηση σολομού. Αυτή η σκόνη είναι υψηλής περιεκτικότητας σε

ακόρεστα λιπαρά οξέα και έτσι καθίσταται άκρως ευοξειδωτη. Συνεπώς, ως βασική αντίδραση ποιοτικής αλλοίωσης κρίνεται η οξείδωση των λιπαρών, η οποία συνεπάγεται μεταβολή του χρώματος του δείγματος. Κατά την μελέτη της διατηρησιμότητας της ψαρόσκονης, εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος αποθήκευσης, καθώς και των υλικών συσκευασίας της στους ρυθμούς ποιοτικής υποβάθμισής της.

Ακολούθως, στα κεφάλαια 1-3, θα παρουσιαστεί το θεωρητικό υπόβαθρο των απαιτούμενων δεδομένων εισόδου, με βάση τα ιδιαίτερα γνωρίσματα της ψαρόσκονης, ενώ στην συνέχεια θα αναλυθεί η πειραματική διαδικασία και τα αντίστοιχα αποτελέσματά της (Κεφάλαια 4, 5). Τελικά, θα παρουσιαστεί η ανάπτυξη του υπολογιστικού εργαλείου και η εφαρμογή ενός ενδεικτικού παραδείγματος λειτουργίας του.

Κεφάλαιο 1. Βιομηχανία ιχθυηρών: η συμβολή του σολομού

1.1 Εισαγωγή

Σε παγκόσμια κλίμακα, ο τομέας της υδατοκαλλιέργειας αποτελεί βασικό κλάδο της βιομηχανίας τροφίμων και χαρακτηρίζεται από ταχεία ανάπτυξη και καινοτομία, με συνεχή βελτίωση των χρησιμοποιούμενων τεχνολογικών της πρακτικών (Bostock, 2010). Ο κλάδος αυτός ασχολείται με την παραγωγή υδρόβιων οργανισμών, δηλαδή ιχθυηρών, μαλακίων, καρκινοειδών αλλά και υδρόβιων φυτών, με τον ανθρώπινο παράγοντα να επιδρά άμεσα στην εξέλιξή του (EUMOFA, 2022a). Πιο συγκεκριμένα, είναι απαραίτητη η συνδυαστική μελέτη της παραγωγής από οικονομική, περιβαλλοντική αλλά και τεχνική σκοπιά, με σκοπό την επίτευξη της βέλτιστης παραγωγικής διεργασίας, απασχολώντας, έτσι, τουλάχιστον 59 εκατομμύρια ανθρώπους σε παγκόσμιο επίπεδο. Άλλωστε, ο κλάδος είναι ιδιαίτερα ανταγωνιστικός με διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση και απαιτήσεις από το καταναλωτικό κοινό (FAO, 2022; Llorente & Luna, 2015).

Τις τελευταίες δεκαετίες παρατηρείται σημαντική αύξηση στην κατανάλωση ιχθυηρών, με την παγκόσμια κατανάλωση να ανέρχεται σε 180.7 εκατομμύρια τόνους το 2021, οδηγώντας το μεγαλύτερο τμήμα των υδατοκαλλιεργειών να επικεντρώνεται στην ιχθυοκαλλιέργεια. Άλλωστε, τα συγκεκριμένα προϊόντα κρίνονται ωφέλιμα λόγω της αντιοξειδωτικής και αντιφλεγμονώδους δράσης τους, ενώ ταυτόχρονα βοηθούν στην αντιμετώπιση καρδιαγγειακών, ηπατικών και νευρολογικών νοσημάτων. Αυτό προκύπτει από την πλούσια σύστασή τους σε ω-3 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα, πρωτεΐνες και βιταμίνες (D, B2), ο ρόλος των οποίων θα επισημανθεί στην συνέχεια (Chen et al., 2021).

Επιπλέον, με δεδομένα του 2020, το 56% των διαθέσιμων, προς κατανάλωση, ιχθυηρών παρήχθησαν από ιχθυοκαλλιέργειες, αριθμώντας 122.6 εκατομμύρια τόνους, με το υπόλοιπο ποσοστό να καλύφθηκε από την αλιεία. Αυτό οφείλεται, κυρίως, στην αυξημένη ζήτηση τέτοιων ειδών και στην γενικότερη παγκόσμια τάση για πιο βιώσιμες εναλλακτικές κατανάλωσης, που έχει τεθεί ως στόχος από πολλές χώρες και οργανώσεις έως το 2030. Η Ασία κυριαρχεί στον τομέα των ιχθυοκαλλιεργειών καλύπτοντας το 75% της παγκόσμιας συνολικής παραγωγής εκτρεφόμενων ειδών, με την Κίνα να καλύπτει σχεδόν το 80% της παραγωγής της Ασιατικής ηπείρου (EUMOFA, 2022a).

1.2. Υδατοκαλλιέργειες

1.2.1 Υδατοκαλλιέργειες στην Ευρώπη

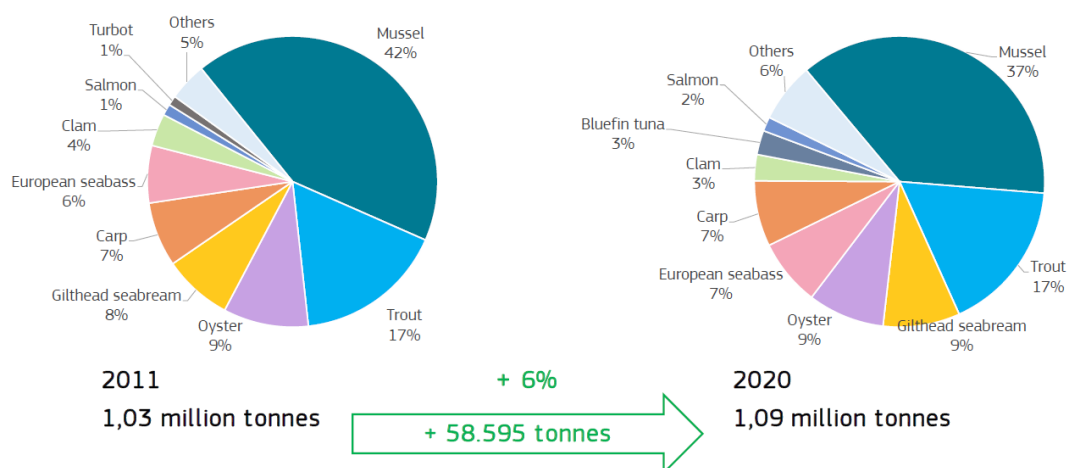
Η Ευρώπη εκτείνεται σε ένα μεγάλο γεωγραφικό εύρος με διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες ανά τόπους, γεγονός που επιδρά άμεσα στην βιοποικιλότητα των υδάτων, με συνέπεια να επηρεάζεται, αντίστοιχα, ο τομέας της υδατοκαλλιέργειας. Στον πίνακα 1.1 αποτυπώνονται τα βασικά είδη παραγωγής υδατοκαλλιεργειών για τις σημαντικότερες ευρωπαϊκές χώρες εκτροφής ιχθυηρών (EUMOFA, 2022a; FEAP, 2022).

Πίνακας 1.1: Βασικά είδη εκτροφής υδατοκαλλιεργειών σε χώρες της Ευρώπης (EUMOFA, 2022a; FEAP, 2022).

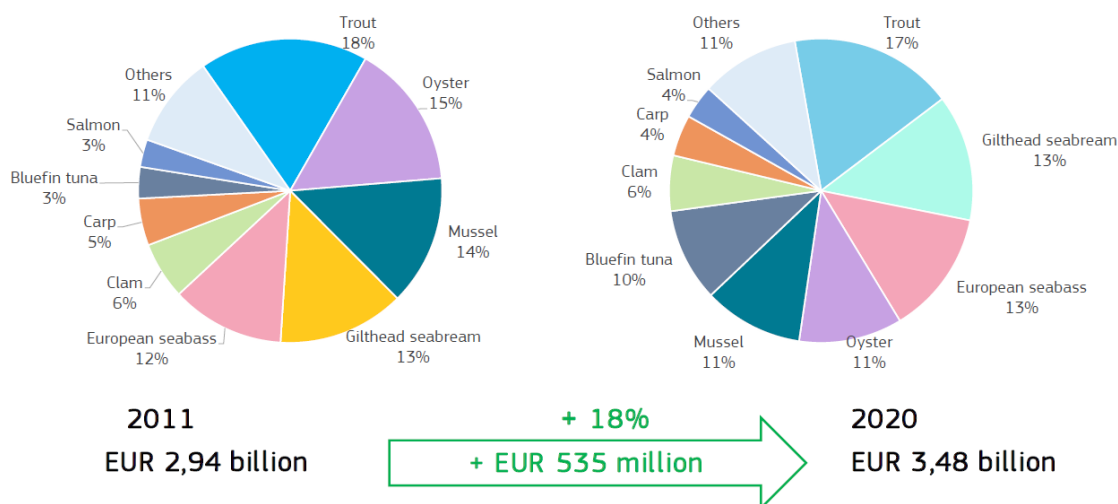
ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΧΩΡΑ	ΒΑΣΙΚΑ ΕΙΔΗ ΕΚΤΡΟΦΗΣ
Ελλάδα	Τσιπούρα, λαβράκι
Ισπανία	Μύδια
Γαλλία	Στρείδια, μύδια, πέστροφα
Ιταλία	Αχιβάδα
Πολωνία	Κυπρίνος
Δανία	Πέστροφα
Μάλτα	Ερυθρός τόνος
Νορβηγία, Ισλανδία, Ιρλανδία, Ηνωμένο Βασίλειο	Σολομός του Ατλαντικού
Ολλανδία	Ευρωπαϊκό χέλι
Τουρκία	Ιριδίζουσα πέστροφα

Αναφορικά με τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EU-27), σύμφωνα με δεδομένα του 2020, η συνολική παραγωγή τους σε είδη υδατοκαλλιέργειας τις κατατάσσει δέκατες, συγκριτικά με άλλες βασικές χώρες-παραγωγούς, κατέχοντας το 2.7% της παγκόσμιας παραγωγής με εκτροφή 3.3 εκατομμύρια τόνων. Ταυτόχρονα, κατά τη δεκαετία 2011-2020 παρατηρήθηκε στον κλάδο αύξηση 6% του όγκου και 18% της αξίας, η οποία επηρεάστηκε άμεσα από την παραγωγή ειδών υψηλής αξίας, όπως ο σολομός και ο τόνος, ενώ επιπλέον ενισχύθηκε από την ανάπτυξη της βιολογικής παραγωγής (8% της συνολικής), που χαρακτηρίζονται από υψηλότερες τιμές. Σε ευρωπαϊκό επίπεδο, το μύδι αποτέλεσε κατ' όγκο το κύριο είδος παραγωγής (37% της συνολικής παραγωγής το 2020), ακολουθούμενο από την πέστροφα (17%), το λαβράκι (9%) και τα στρείδια (9%), όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1, ενώ από άποψη αξίας η πέστροφα αποτέλεσε το κυριότερο είδος με 17%, ακολουθούμενη από το λαβράκι και την τσιπούρα με 13% έκαστος (Σχήμα 1.2). Επιπλέον, χαρακτηριστικές μεταβολές υφίστανται τα μύδια και ο γαλαζόπτερος τόνος, όπου τα πρώτα παρουσιάζουν μείωση τόσο στον όγκο κατά 5%, όσο και στην αξία κατά 3%, ενώ ο τόνος ακολουθεί την αντίθετη πορεία με αύξηση 2.5% του όγκου και 7% της αξίας. Στα ακόλουθα

Σχήματα (1.1 και 1.2) αποτυπώνεται αυτή η εξελικτική πορεία, με την ταυτόχρονη παρουσίαση των μεταβολών, από άποψη όγκου παραγωγής και αξίας, των βασικών ειδών εκτροφής (EUMOFA, 2022a; FAO, 2022).



Σχήμα 1.1: Μεταβολές στην σύσταση της υδατοκαλλιέργειας για βασικά είδη παραγωγής στην Ευρώπη (EU-27) το 2020 σε σχέση με το 2011, από άποψη όγκου παραγωγής (EUMOFA, 2022a).



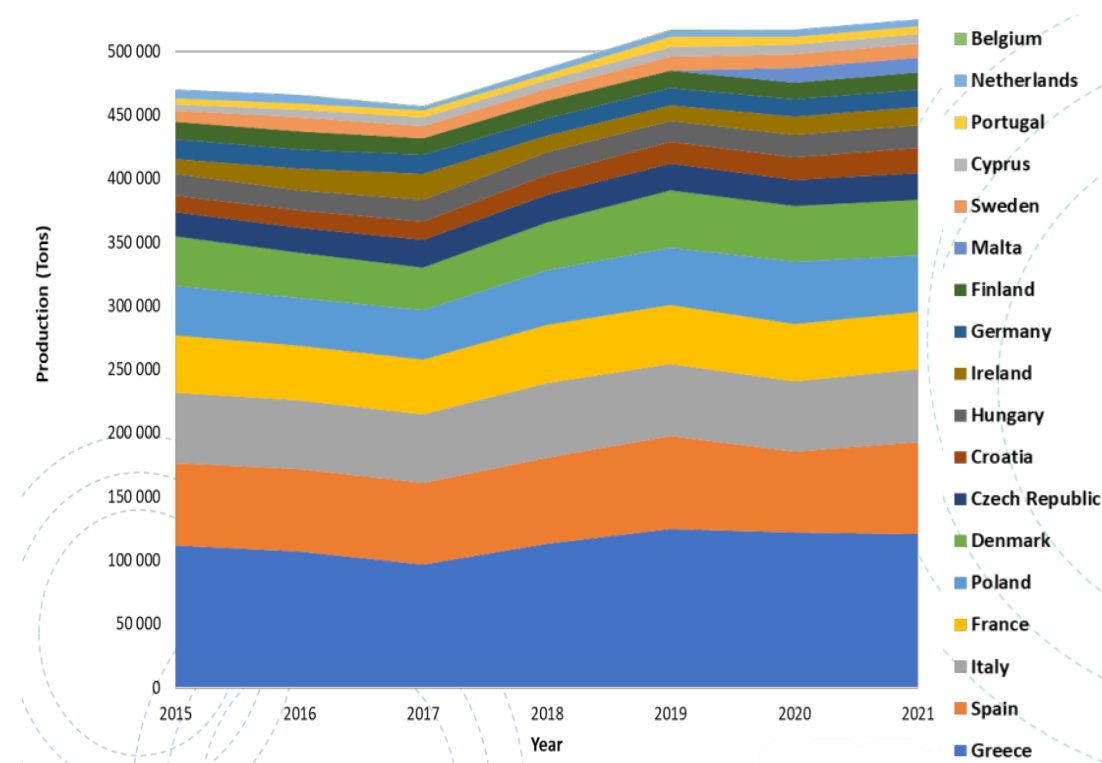
Σχήμα 1.2: Μεταβολές στην σύσταση της υδατοκαλλιέργειας για βασικά είδη παραγωγής στην Ευρώπη (EU-27) το 2020 σε σχέση με το 2011, από άποψη αξίας (EUMOFA, 2022a).

Επιπλέον, από άποψη εμπορικής δραστηριότητας για την δεκαετία 2012-2021, παρατηρείται 3% αύξηση, σε ετησία βάση, ενώ ταυτόχρονα το 2021 αποτέλεσε έτος

έντονης ανάπτυξης στον κλάδο, ισοσταθμίζοντας την κρίση λόγω της πανδημίας του COVID-19 (EUMOFA, 2022a).

Παρόλα αυτά, αξίζει να σημειωθεί ότι το μεγαλύτερο μερίδιο στην ευρωπαϊκή εκτροφή ιχθυών κατέχουν χώρες εκτός Ε.Ε.. Πιο συγκεκριμένα, με δεδομένα του 2021, στην Ευρώπη παρήχθησαν συνολικά 2.875.732 τόνοι προϊόντων ιχθυοκαλλιέργειας, με τις χώρες εκτός Ευρωπαϊκής Ένωσης να εκτρέφουν το 80.3% της συνολικής Ευρωπαϊκής παραγωγής. Αναλυτικότερα, η Νορβηγία κατατάσσεται στην πρώτη θέση, μεταξύ των υπόλοιπων Ευρωπαϊκών χωρών, παράγοντας το 51.9% των συνολικά εκτρεφόμενων ιχθυών, ακολουθούμενη από την Τουρκία (14.9%) και το Ηνωμένο Βασίλειο (6.7%).

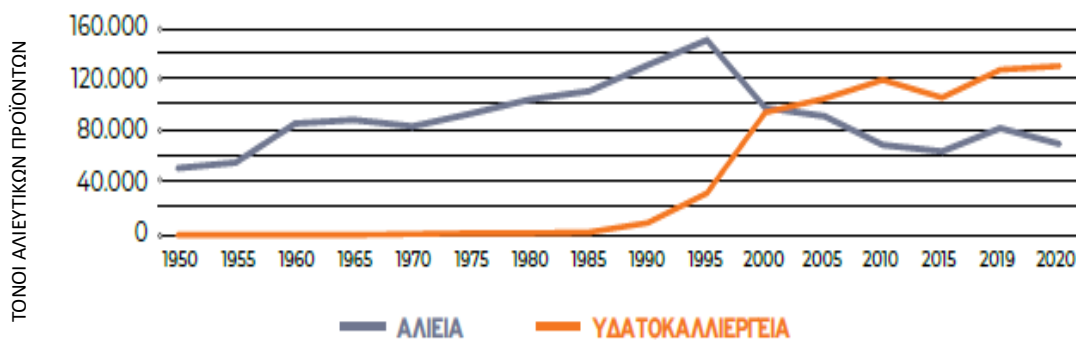
Στο Σχήμα 1.3 αποτυπώνεται η παραγωγή ορισμένων χωρών της Ευρώπης από το 2015 έως το 2022. Είναι φανερό, ότι η Ελλάδα, η Ισπανία, η Ιταλία και η Γαλλία κυριαρχούν, καλύπτοντας σχεδόν το 50% του συνολικού όγκου παραγωγής των χωρών εντός της Ε.Ε..



Σχήμα 1.3: Μεταβολές στην παραγωγή ειδών ιχθυοκαλλιέργειας από χώρες της Ευρώπης το χρονικό διάστημα 2015-2021 (FEAP, 2022).

1.2.2 Υδατοκαλλιέργειες στην Ελλάδα

Η Ελλάδα από το 1985 και έπειτα παρουσίασε μεγάλη ανάπτυξη του κλάδου της υδατοκαλλιέργειας για την προσφορά αλιευτικών προϊόντων, η οποία ως τότε καλυπτόταν σχεδόν εξολοκλήρου από την αλιεία (Σχήμα 1.4). Αυτή η νέα συνθήκη, οδήγησε το 2020 στην επικράτηση της υδατοκαλλιέργειας (65%) και στην εμφανή εξασθένηση της αλιείας (35%). Βασική κατηγορία υδατοκαλλιέργειας στην χώρα είναι η εκτροφή ιχθυηρών, κατέχοντας, σύμφωνα με δεδομένα του 2021, 4.4% της συνολικής παραγωγής τους στην Ευρώπη, με αμέσως επόμενη την εκτροφή των οστράκων (κυρίως Μεσογειακό μύδι) και σε αρκετά μικρότερο ποσοστό αυτή των μικροφυκών (κυανοβακτήριο σπιρουλίνα και μικροφύκος ιβίνα) (ΣΕΘ, 2022; FEAP, 2022).

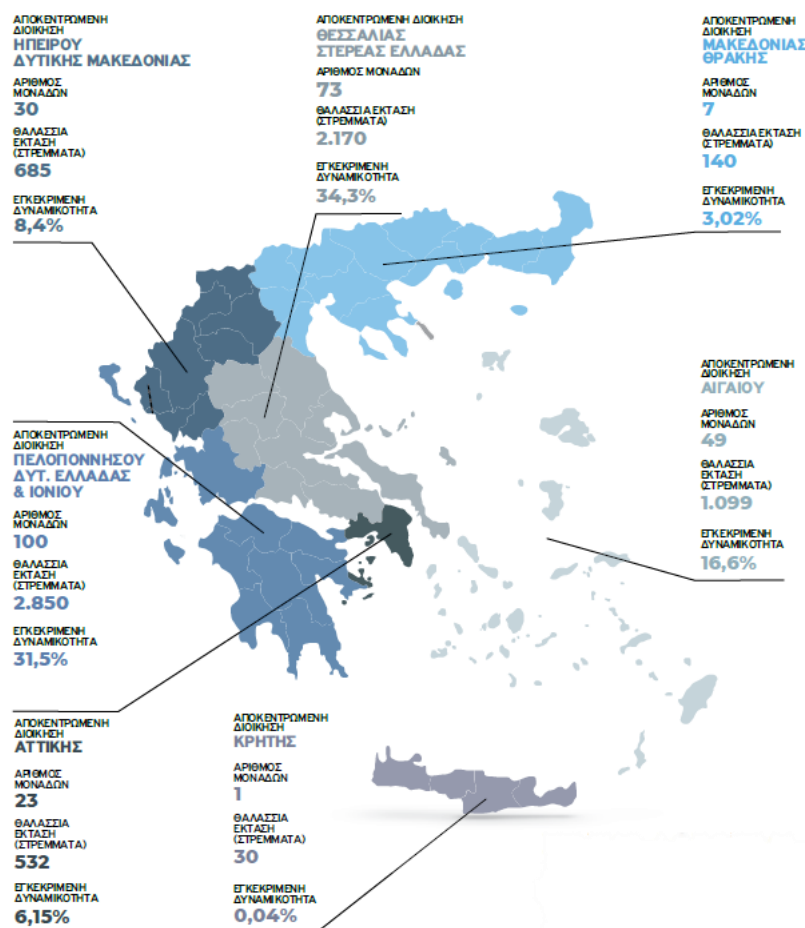


Σχήμα 1.4: Εξελικτική πορεία της αλιείας και της υδατοκαλλιέργειας στην προσφορά αλιευτικών προϊόντων από το 1950 έως το 2020 στον Ελλαδικό χώρο (ΣΕΘ, 2022).

Αναλυτικότερα, σύμφωνα με δεδομένα του 2020, η ιχθυοκαλλιέργεια αποτελεί το 85% της συνολικής υδατοκαλλιέργειας στον Ελλαδικό χώρο, με ετήσια παραγωγή 143.416 τόνων, σε θαλάσσια ύδατα. Αυτά, αποτελούν το βασικό περιβάλλον εκτροφής σε ποσοστό 98%, ακολουθούμενα από τα εσωτερικά ύδατα (1.9%) και τις λιμνοθάλασσες (0.1%). Τα θαλάσσια ύδατα έως το 2021 αριθμούν 293 μονάδες εκτροφής συνολικής έκτασης 7.506 στρεμμάτων, με βασικά είδη ενδιαφέροντος παραγωγής την τσιπούρα και λαβράκι, όπου κατέχουν το 56% και 40%, αντίστοιχα, της συνολικής ελληνικής παραγωγής (ΣΕΘ, 2022).

Κατά τόπους στον Ελλαδικό χώρο, οι θαλάσσιες εκτάσεις, που αφορούν στην υδατοκαλλιέργεια, διαφοροποιούνται τόσο ως προς την έκταση, όσο και ως προς τα χαρακτηριστικά τους (π.χ. θερμοκρασία, οξύγνο, pH, αλατότητα ύδατων) και κατά συνέπεια, διαφοροποιείται και η δυναμικότητά τους. Χαρακτηριστικά, σχεδόν το 82% της συνολικής ελληνικής παραγωγής παρατηρείται στις αποκεντρωμένες διοικητικές περιφέρειες Θεσσαλίας-Στερεάς Ελλάδας, Αιγαίου και Πελοποννήσου-Δυτικής Ελλάδας-Ιονίου. Στην Εικόνα 1.1 αποτυπώνεται αυτή η κατανομή των

ιχθυοκαλλιεργειών στις διάφορες διοικητικές περιφέρειες με τα επιμέρους ποσοστά, τον αριθμό των μονάδων και τη συνολική θαλάσσια έκταση.



Εικόνα 1.1: Επιμέρους κατανομή ιχθυοκαλλιεργειών στον ελλαδικό χώρο το 2021 ως προς την συνολική θαλάσσια έκταση εκφρασμένη σε πλήθος μονάδων, ποσοστό παραγωγικότητας και έκτασης (ΣΕΘ,2022).

Από το σύνολο της παραγωγής των ειδών που εκτρέφονται στην Ελλάδα, το 73% εξάγεται στην Ευρωπαϊκή Ένωση και μόλις το 20% παραμένει και διακινείται στην εγχώρια αγορά. Σε ευρωπαϊκό επίπεδο, το 2021 σχεδόν το 60% της παραγωγής τσιπούρας και λαβρακιού έλαβε χώρα στην Ελλάδα και παρατηρήθηκε εξαγωγή 100.361 τόνων, με αύξηση 9.3% ως προς τον όγκο και 9% ως προς την αξία των πωλήσεων, σε σχέση με τις αντίστοιχες πωλήσεις του περασμένου έτους (2020). Βασικές χώρες εξαγωγής αποτελούν η Ιταλία, η Ισπανία και η Γαλλία, με την Ελλάδα να είναι ο βασικός τους προμηθευτής καλύπτοντας περισσότερο από το 50% της συνολικής τους κατανάλωσης σε λαβράκι και τσιπούρα.

Σύμφωνα με την παραπάνω εξελικτική πορεία της ελληνικής ιχθυοκαλλιέργειας, ιδιαίτερη βαρύτητα δίνεται σε προγράμματα καινοτομίας, έρευνας και κατάρτισης-εκπαίδευσης εργαζομένων και επιστημόνων. Επιπροσθέτως, η συμμετοχή σε εκθέσεις είναι επιτακτική, με σκοπό την προβολή και την ενίσχυση του ανταγωνισμού της. Άλλωστε, το 2020 η Ελλάδα κατατάχθηκε τρίτη, μεταξύ των χωρών της Ε.Ε., ως προς τον όγκο και την αξία των υδατοκαλλιέργειών της. Με αυτά τα δεδομένα και με βάση την τάση της για διαρκή ανάπτυξη, η Ελλάδα έχει θέσει ως στόχο την αύξηση του ετήσιου ρυθμού ανάπτυξής της κατά 3% έως το 2025 και κατά 5% έως το 2030 (ΣΕΘ,2022).

1.3 Σολομός: η παρουσία του και τα βασικά του χαρακτηριστικά

1.3.1 Η παρουσία του σολομού στην Ευρώπη

Το 2021 η παραγωγή σολομού στην Ευρώπη παρουσίασε 13% αύξηση συγκριτικά με το περασμένο έτος, εκτρέφοντας συνολικά 1.572.157 τόνους. Άλλωστε, κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό, συγκριτικά με τα υπόλοιπα είδη ιχθυοκαλλιέργειας, προσεγγίζοντας το 67%. Η Νορβηγία αποτελεί κύρια χώρα εκτροφής του, σε ποσοστό 83% του συνολικού όγκου παραγωγής του, ακολουθούμενη από το Ηνωμένο Βασίλειο (9.5%) και τα νησιά Φερόε (4.2%) (FEAP, 2022). Σημαντική είναι επίσης, η εκτροφή του στην Ισλανδία, με την παραγωγή του να χαρακτηρίζεται εξολοκλήρου βιολογική, οδηγώντας αυξημένη τιμή πώλησης. Επιπλέον, η έντονη παρουσία του σολομού δεν είναι τυχαία, αναλογιζόμενοι ότι για τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EU-27) αποτελεί το δεύτερο, μετά τον τόνο, ιχθυηρό με τη μεγαλύτερη κατά κεφαλήν κατανάλωση (2.44 κιλά για το 2020), παρουσιάζοντας το 2020 4% αύξηση συγκριτικά με το 2019 (EUMOFA, 2022a; EUMOFA, 2022b).

Αναλογιζόμενοι, λοιπόν, την έντονη παρουσία του σολομού στον κλάδο των ιχθυοκαλλιεργειών, καθώς και στις προτιμήσεις των καταναλωτών, ακολούθως παρουσιάζονται μερικά βασικά χαρακτηριστικά της ανάπτυξης, της μορφολογίας, της σύστασης και των αλλοιώσεών του.

1.3.2 Φυσικό περιβάλλον και ανάπτυξη

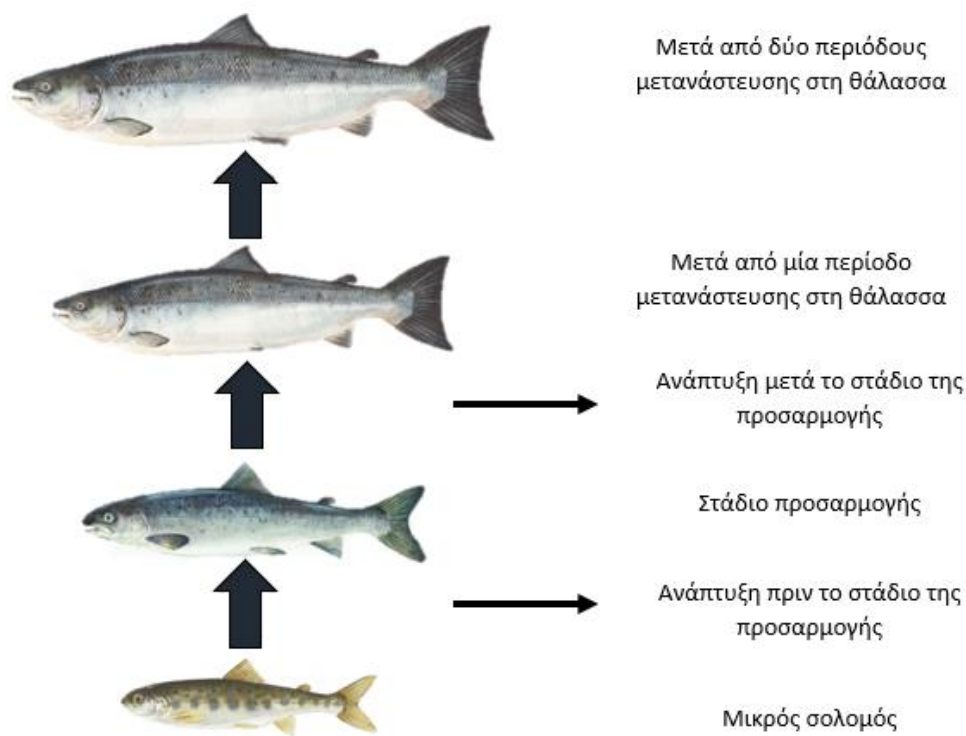
Ο σολομός του Ατλαντικού, με την ευρέως διαδεδομένη ονομασία *Salmo Salar*, ανήκει στην οικογένεια των σαλμονοειδών και συναντάται σε γλυκά νερά τόσο ανατολικά όσο και δυτικά του βόρειου -κυρίως- Ατλαντικού Ωκεανού. Αναφορικά με τα γλυκά ύδατα, η ανάπτυξη, η ωρίμανση και η διάρκεια επιβίωσης του είναι εντονότερη σε λίμνες έναντι των ποταμών, εξαιτίας της μειωμένης παρουσίας ανταγωνιστικών ειδών (Klemetsen et al., 2003). Χαρακτηριστικό της ζωής τους αποτελεί η μετανάστευση από γλυκά σε αλμυρά νερά, κυρίως την άνοιξη και τις αρχές

του καλοκαιριού, αφού πρώτα λάβουν χώρα οι απαραίτητες μορφολογικές και φυσιολογικές μεταβολές τους για την ασφαλή μετάβασή τους στο περιβάλλον αυξημένης αλατότητας της θάλασσας. Αυτές οι αλλαγές αποτελούν το στάδιο της προσαρμογής (smoltification) και ανάλογα με την χρονική διάρκεια ολοκλήρωσής του, επηρεάζονται η δυνατότητα αναπαραγωγής και η ανάπτυξη του σολομού. Αυτή η μεταναστευτική τάση και το στάδιο της προσαρμογής διαρκούν από ένα έως πέντε έτη, με τον σολομό να αναπτύσσεται ραγδαία, έχοντας την δυνατότητα αύξησης της μάζας του έως και 100 φορές, λόγω της έντονης παρουσίας θηραμάτων. Ταυτόχρονα, όμως, διαθέτει μνημονικούς μηχανισμούς όσφρησης, οι οποίοι τον καθιστούν ικανό να γυρίσει στον ακριβή αρχικό του τόπο με σκοπό να αναπαραχθεί (Mobley et al., 2021).

Κρίσιμο παράγοντα της ανάπτυξής του αποτελεί η θερμοκρασία του περιβάλλοντος παραμονής του, όπου σε εργαστηριακές συνθήκες βρέθηκε να είναι ταχύτερη σε θερμοκρασίες 16-20°C, με δεδομένη λήψη τροφής. Επιπροσθέτως, οι διατροφικές ανάγκες του σολομού διαφοροποιούνται ανάλογα με το στάδιο ωρίμανσής του και κρίνονται εντονότερες τους πρώτους μήνες της ζωής του. Ενδεικτικά σε περιπτώσεις εκτροφής συμπεριλαμβάνονται σελήνιο, βιταμίνες C και E, καθώς και ασταξανθίνη προς αποφυγή λοιμώξεων (Forseth et al., 2011).

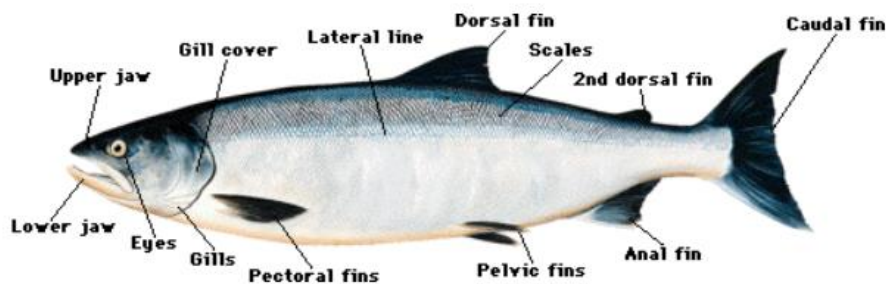
1.3.3 Μορφολογία

Ανάλογα με το στάδιο ζωής του, ο σολομός αλλάζει χρωματισμό, με το ασημί του χρώμα όσο βρίσκεται στον ωκεανό, να μετατρέπεται κατά την περίοδο ωρίμανσης του σε καφέ, ενώ ταυτόχρονα στα αρσενικά εκδηλώνονται κόκκινες-χάλκινες αποχρώσεις. Επιπλέον, ο μικρός σολομός χαρακτηρίζεται από γκρι πτερύγια με σκούρα και κόκκινα σημάδια, τα οποία εξαφανίζονται στο στάδιο της προσαρμογής, όπου αποκτά ασημί χρώση και τα πτερύγια του σκουραίνουν τείνοντας στο μαύρο. Το μήκος του διαφοροποιείται με βάση το φύλο και τελικά προσεγγίζει έως και τα 150 cm, με τα θηλυκά να είναι μικρότερα συγκριτικά με τα αρσενικά, ενώ το βάρος του μπορεί να φτάσει τα 40 κιλά. Στην Εικόνα 1.2 αποτυπώνονται οι διαφοροποιήσεις στην μορφολογία του σολομού για τα διάφορα στάδια ανάπτυξής του.



Εικόνα 1.2: Στάδια ανάπτυξης σολομού και μορφολογικές μεταβολές (Otero et al., 2012).

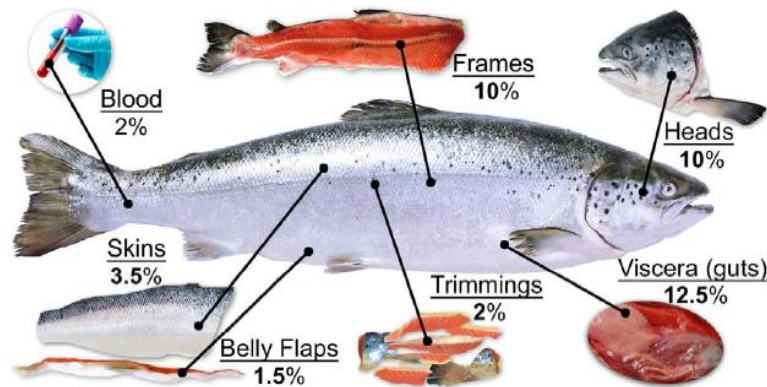
Χαρακτηρίζεται, επίσης, από διχλωτό οπίσθιο πτερύγιο, αγκυλωτή σιαγόνο, ιδιαίτερα κατά την αναπαραγωγική περίοδο, και άνω γνάθο να φτάνει έως το πίσω μέρος του οφθαλμού. Τα επιμέρους γνωρίσματα της εξωτερικής του μορφολογίας παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.3.



Εικόνα 1.3: Εξωτερική μορφολογία σολομού του Ατλαντικού Ωκεανού (<https://animalcaseprofile.wordpress.com/2016/05/01/atlantic-salmon-salmo-salar/>)

1.3.4 Σύσταση του σολομού και των παραπροϊόντων του

Κατά την διαδικασία φιλετοποίησης του σολομού, μεγάλο ποσοστό του συνολικού του βάρους απορρίπτεται (τουλάχιστον το 40%), με τα επιμέρους παραπροϊόντα και τα αντίστοιχα ποσοστά τους, εκφρασμένα προς το συνολικό νωπό του βάρους, να παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.4.



Εικόνα 1.4: Ποσοστά παραπροϊόντων σολομού του Ατλαντικού, εκφρασμένα ως προς το συνολικό υγρό βάρος του (Stevens et al., 2018).

Η ολική μάζα του σολομού, συμπεριλαμβανομένων και των παραπροϊόντων κατά την επεξεργασία του, είναι πλούσια σε πολύτιμα βιοδραστικά συστατικά. Πιο συγκεκριμένα, χαρακτηρίζεται από υψηλές περιεκτικότητες σε πρωτεΐνες, λίπη, βιταμίνες, μέταλλα και ιχνοστοιχεία, με τις περιεκτικότητες και την σημαντικότητα τους να αναλύονται στις επόμενες παραγράφους (1.3.4.1-1.3.4.4).

1.3.4.1 Πρωτεΐνες

Τα ιχθυηρά θεωρούνται μια από τις βασικές πηγές πρωτεϊνών, οι οποίες είναι κατανομημένες στο δέρμα, τους μύες (κυρίως γραμμωτούς) και τα παραπροϊόντα τους, όπως τα κεφάλια και τα πτερύγια. Το περιεχόμενο ποσοστό διαφέρει τόσο μεταξύ των ειδών, όσο και των επιμέρους τους οργάνων και κυμαίνεται, κατά προσέγγιση, από 8 έως 24%. Μία βασική κατηγοριοποίηση γίνεται με βάση την ικανότητα διαλυτοποίησής τους και προκύπτουν οι σαρκοπλασματικές, οι δομικές και οι μυϊκές, με τις πρώτες να παρατηρούνται σε ποσοστό 70-80% των συνολικών. Εκτός αυτών, συνυπάρχουν ελεύθερα αμινοξέα (ιστιδίνη, ισταμίνη), αμίνες-αμινοξέα (τριμεθυλαμίνη), συνδετικές πρωτεΐνες (κολλαγόνο, ελαστίνη) και πρωτεΐνες του ορού του αίματος. Συμπληρωματικά, ιδιαίτερη είναι η σημασία των υδρολυμένων

πρωτεϊνών, καθώς αποτελούν δομικές μονάδες με βιοδραστικές και λειτουργικές ιδιότητες, όπως θα αναλυθεί περαιτέρω στην ενότητα 1.4.3.2 (Khan et al., 2022).

Το πρωτεϊνικό περιεχόμενο των ιχθυηρών συχνά επηρεάζει βασικά του γνωρίσματα, όπως η χρώση και η τρυφερότητα του κρέατος τους. Πιο συγκεκριμένα, σκουρόχρωμη σάρκα ή μύς, υποδηλώνει την παρουσία ελεύθερων αμινοξέων και σαρκοπλασματικών πρωτεϊνών, αντίστοιχα, ενώ ταυτόχρονα χαμηλή περιεκτικότητα σε συνδετικές πρωτεΐνες, οδηγεί σε τρυφερό κρέας (Belitz et al., 2009).

Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται οι μέσες τιμές των περιεκτικότητων του φιλέτου σολομού και ορισμένων παραπροϊόντων του σε πρωτεΐνες.

Πίνακας 1.2: Περιεκτικότητες του φιλέτου σολομού και των παραπροϊόντων του σε πρωτεΐνες (He et al., 2011; Sprague et al., 2020).

	Φιλέτο	Κεφάλι	Δέρμα	Ραχοκοκαλιά	Εντόσθια	Κουιλιά
% περιεκτικότητα (σε νωπή βάση)	20	23	23	13	11	11

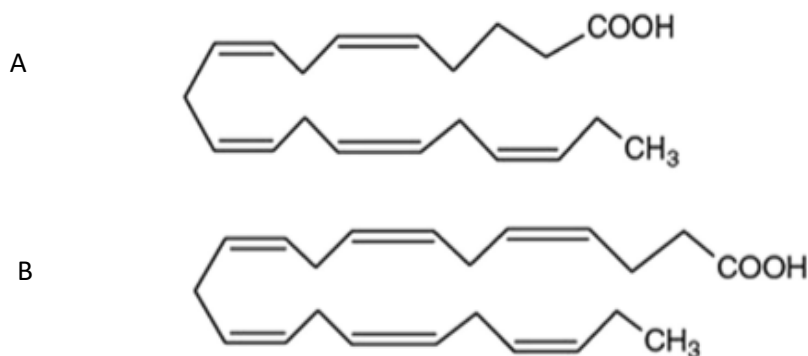
1.3.4.2 Λίπη

Η περιεκτικότητα των ιχθύων σε λιπαρά ποικίλει, επηρεαζόμενη τόσο από περιβαλλοντικές και εποχιακές συνθήκες, όσο και από την ηλικία του ιχθύος. Έτσι, ομαδοποιούνται σε άπαχα (<5% περιεκτικότητα σε λιπαρά), σε μεσαίου λίπους (5-10%) και σε λιπαρά (10-25%) ψάρια (Ταξβοζαν & Γόκζε, 2017). Τα λιπαρά αποτελούνται, κυρίως, από τριγλυκερίδια και φωσφολιπίδια με κορεσμένα (SFAs), μονοακόρεστα (MUFAs) και πολυακόρεστα (PUFAs) λιπαρά οξέα. Ενδεικτικά, στον Πίνακα 1.3 παρουσιάζονται τα βασικά λιπαρά οξέα των προαναφερόμενων κατηγοριών.

Πίνακας 1.3: Συνοπτική παρουσίαση ενδεικτικών κορεσμένων, μονοακόρεστων και πολυακόρεστων λιπαρών οξέων των ιχθυηρών (Esaïassen et al., 2022).

SFAs	C14:0 Μυριστικό
	C16:0 Παλμιτικό
	C18:0 Στεαρικό
MUFAs	C16:1 Παλμιτολεϊκό
	C18:1 n-9 Ολεϊκό
	C18:1 n-7 Οκταδενοϊκό
	C20:1 n-9 Εικοσενοϊκό
	C22:1 n-11 Κετολεϊκό
	C22:1 n-9 Ερουκικό
PUFAs	C18:2 n-6 Λινολεϊκό
	C18:3 n-3 Λινολενικό
	C18:4 n-3 Στεαριδονικό
	C20:2 n-6 Εικοσαδιενοϊκό
	C20:3 n-3 Δοκοσατριενοϊκό
	C20:5 n-3 Εικοσαπεντανοϊκό
	C22:6 n-3 Εικοσιδυαεξαενοϊκό

Είναι γεγονός ότι πολλά από αυτά τα λιπαρά οξέα δεν παράγονται εντός του ανθρώπινου οργανισμού, με την λήψη τους να εξασφαλίζεται μέσω της τροφής. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν τα πολυακόρεστα ω-3-πολυενοϊκά οξέα, αποτελούμενα από 5 και 6 διπλούς δεσμούς, δηλαδή το εικοσαπεντανοϊκό οξύ (Eicosapentaenoic acid - EPA (20:5)) και το εικοσιδυαεξαενοϊκό οξύ (Docosahexaenoic Acid - DHA (22:6)), αντίστοιχα, με την δομή τους να αποτυπώνεται στην Εικόνα 1.5. Αυτά βρίσκονται σε μεγάλες περιεκτικότητες σε σπόρους φυτών και σε έλαια ιχθυηρών, είναι βιοδραστικά με πολλαπλά οφέλη για την ανθρώπινη υγεία και κατά τον μεταβολισμό τους απελευθερώνουν μεγάλα ποσά ενέργειας (Karoor et al., 2021).



Εικόνα 1.5: Δομή των Α. εικοσαπεντανοϊκού οξέος (EPA) και Β. εικοσιδυαεξαενοϊκού οξέος (DHA) (Soumia et. al, 2013).

Η αναγκαιότητα κατανάλωσής τους και η συστηματική παρουσία τους σε συμπληρώματα διατροφής βασίζεται στην έντονη αντιοξειδωτική και αντιφλεγμονώδη τους δράση, καθώς και στις ευεργετικές τους ιδιότητες αναφορικά με παθήσεις του καρδιαγγειακού συστήματος, όπως η καρδιακή ανεπάρκεια (Damodaran & Parkin, 2017; Orpredisano et al., 2020). Με δεδομένα τα παραπάνω οφέλη, η επισήμανσή τους στα τρόφιμα είναι άκρως ελκυστική από το καταναλωτικό κοινό. Σύμφωνα με το παράρτημα M3 του κανονισμού (ΕΚ) αριθμού 1924/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και Συμβουλίου, ένα τρόφιμο μπορεί να χαρακτηριστεί ως πηγή ω-3 λιπαρών οξέων αν περιέχονται αθροιστικά τουλάχιστον 40 mg EPA και DPA ανά 100 g και 100 kcal προϊόντος, ενώ επισημαίνεται ως τρόφιμο υψηλής περιεκτικότητας σε ω-3 λιπαρά οξέα, όταν αυτό το σύνολο προσεγγίζει τουλάχιστον τα 80 mg (European Parliament (EC), 2006).

Συμπληρωματικά, αξίζει να τονιστεί η σημαντικότητα του ελαϊκού οξέος (18:1 n-9). Αυτό μπορεί να αποτελέσει ανοσορυθμιστικό παράγοντα σε λοιμώδεις ασθένειες, να συνεισφέρει στην βελτίωση καρδιαγγειακών νοσημάτων, ενώ ταυτόχρονα να διευκολύνει την απορρόφηση φαρμακευτικών σκευασμάτων (Sales-Campos et al., 2013). Επιπλέον, ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι οι Μεσογειακές χώρες που καταναλώνουν αυξημένες ποσότητες ελαϊκού οξέος, κυρίως μέσω του ελαιολάδου, εμφανίζουν χαμηλότερα ποσοστά εκδήλωσης καρκίνου (10-25%), συγκριτικά με άλλες περιοχές όπως η Αγγλία, οι Ηνωμένες Πολιτείες και οι Σκανδιναβικές χώρες (Trichoroulou et al., 2000).

Για τον σολομό ιχθυοκαλλιέργειας, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η περιεκτικότητα του σε λιπαρά κυμαίνεται μεταξύ 12.5% και 16.5% για το καθαρό φιλέτο, καθιστώντας το λιπαρό ψάρι. Παρόλα αυτά, παρουσιάζονται διαφοροποιήσεις ανάλογα με τον τόπο, την εποχή, την τροφή, την ηλικία, το φύλο και το είδος του, με τον άγριο σολομό να χαρακτηρίζεται από μειωμένη περιεκτικότητα σε λιπαρά της τάξης του 10% (Hamilton et al., 2005). Πέρα από το φιλέτο, τα παραπροϊόντα διαθέτουν εξίσου υψηλά ποσοστά λιπαρών, όπου προσεγγιστικά ποσοστά παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.4.

Πίνακας 1.4: Περιεκτικότητες των παραπροϊόντων του σολομού μετά την φιλετοποίησή του σε λιπαρά (He et al., 2011).

	Κεφάλι	Δέρμα	Ραχοκοκαλιά	Εντόσθια	Κοιλιά
% περιεκτικότητα (σε νωπή βάση)	18	19	21	27	33

Παρόλη την προαναφερόμενη σημασία των λιπαρών στα ιχθυηρά και της θετικής επίδρασης τους στην ανθρώπινη υγεία, όπως θα αναπτυχθεί στην παράγραφο 1.4.3,

τα ιχθυέλαια συμμετέχουν σε αντιδράσεις οξείδωσης, οι οποίες οδηγούν στην ποιοτική υποβάθμιση του τροφίμου (Kasmiran & Cevihis, 2016).

1.3.4.3 Μέταλλα και λοιπά ιχνοστοιχεία

Η πρόσληψη μεταλλικών στοιχείων μέσω της ανθρώπινης διατροφής καθίσταται απαραίτητη, με την ημερήσια κατανάλωσή τους να προσεγγίζει έως και το 1 g. Η λήψη τους εντός συγκεκριμένων ορίων, έχει θετική επίδραση στον καταναλωτή, ρυθμίζοντας τον μεταβολισμό, προσδίδοντας μηχανική αντοχή και ακαμψία στα οστά και τα δόντια και διευκολύνοντας την μεταφορά οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα στο αίμα. Παρόλα αυτά, η κατανάλωση υπερβολικών ποσοτήτων συνεπάγονται τοξικών επιπτώσεων στον ανθρώπινο οργανισμό (Damodaran & Parkin, 2017).

Τα ιχθυηρά, όπως και άλλες τροφές ζωικής προέλευσης, αποτελούν σημαντική πηγή μετάλλων και λοιπών ιχνοστοιχείων, όπως ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος, το ασβέστιο, ο φώσφορος και το σελήνιο. Έχει αποδειχθεί ότι η διατροφή του ιχθύος επηρεάζει σημαντικά τις επιμέρους περιεκτικότητες αυτών των συστατικών, με χαρακτηριστικό παράδειγμα την διακύμανση του περιεχόμενου σεληνίου σε δείγματα φιλέτου σολομού από 0.08 έως 0.32 (mg σεληνίου/ kg φιλέτου σολομού) (Sprague et al., 2020).

1.3.4.4 Βιταμίνες

Οι ιχθύες είναι πλούσιοι τόσο σε λιποδιαλυτές (A, D), όσο και σε υδατοδιαλυτές (θειαμίνη, νιασίνη) βιταμίνες, με τις λιποδιαλυτές να παρατηρούνται κυρίως στο λίπος και το συκώτι τους (Belitz et al., 2009). Στον σολομό σημαντική είναι η παρουσία της βιταμίνης E (περίπου 2.2 mg βιταμίνης E/ 100 g σολομού), καθώς δρα ως προστατευτικός παράγοντας έναντι των ελευθέρων ριζών που προκύπτουν από τα PUFA's (Pohořelá et al., 2022).

1.3.5 Φαινόμενα αλλοίωσης ιχθυηρών

Τα ιχθυηρά, αφού θανατωθούν και οδηγηθούν προς επεξεργασία και έπειτα προς διάθεση στο καταναλωτικό κοινό, υφίστανται σταδιακά φυσικές, χημικές και μικροβιακές αντιδράσεις, οι οποίες επιδρούν στην ποιότητα και την ασφάλεια του τελικού προϊόντος. Έτσι, συχνά υποβαθμίζονται και τελικά απορρίπτονται, καθώς αποκλίνουν από τυχόν προδιαγραφές. Χαρακτηριστική μεταθανάτια αλλαγή των ιχθύων αποτελεί η αυτολυτική τους υποβάθμιση συνοδευόμενη από φαινόμενα οξείδωσης και από την επίδραση μικροοργανισμών και ενζύμων, καταστάσεις άμεσα

επηρεαζόμενες από τις συνθήκες αποθήκευσής τους και την χημική τους σύσταση (Baigrie, 2003; Talbot, 2016).

1.3.5.1 Αυτολυτική αντίδραση: κατάσταση νεκρικής ακαμψίας (rigor mortis)

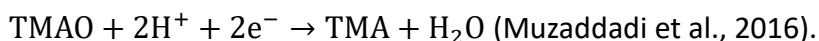
Μετά των θάνατο των ιχθυηρών, η κυκλοφορία του αίματος διακόπτεται και κατά συνέπεια οι ιστοί των μυών δεν τροφοδοτούνται με οξυγόνο. Επικρατούν, επομένως, αναερόβιες συνθήκες που δεν επιτρέπουν την παραγωγή και αποδέσμευση ποσών ενέργειας μέσω των φωσφορικών, με επακόλουθη μείωση των ενεργειακών επιπέδων της αδενοσίνης (ATP). Με την μείωση των ποσών ATP, οι μύες οδηγούνται σε κατάσταση νεκρικής ακαμψίας και από ελαστικοί μετατρέπονται σε σκληροί και άκαμπτοι, με διάρκεια αυτής της κατάστασης να μην είναι σταθερή και επηρεάζεται από το είδος, τη βιολογική κατάσταση και τις συνθήκες θανάτωσης και διατήρησης (θερμοκρασία ψύξης) του ιχθυηρού. Εξαιτίας του παραπάνω φαινομένου, μοναδικός τρόπος παραγωγής ενέργειας είναι η γλυκόλυση, η οποία οδηγεί σε πτώση του pH, εξαιτίας του γαλακτικού οξέος που παράγει. Παρόλα αυτά, επειδή τα ιχθυηρά έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε γλυκογόνο, συστατικό που αποτελεί αντιδρών της γλυκόλυσης, η πτώση του pH δεν είναι ιδιαίτερα έντονη και προσεγγίζει την τιμή 6.2. Η νεκρική ακαμψία τερματίζεται όταν η ακτομυοσίνη (χαρακτηριστική πρωτεΐνη των μυών) αποβάλλει το περιεχόμενο νερό της και οδηγεί στην επάνοδο του αρχικού μαλακού και ελαστικού μύος του ψαριού (Belitz et al., 2009; Jiménez-Ruiz et al., 2013).

1.3.5.2 Μικροβιολογική ανάπτυξη

Το πλήθος και το είδος του μικροβιολογικού πληθυσμού στα ιχθυηρά ποικίλει και εξαρτάται κυρίως από το περιβάλλον ανάπτυξης τους και τον χειρισμό τους, κατά τα στάδια αλίευσης και επεξεργασίας. Το αρχικό μικροβιολογικό τους φορτίο καθορίζεται από τις θερμοκρασιακές συνθήκες ανάπτυξής τους και γενικά παρατηρείται αυξημένο σε ζεστά και τροπικά ύδατα, συγκριτικά με τα κρύα, ενώ παράλληλα διαφοροποιείται με βάση την ποιότητα του νερού, με χαρακτηριστική την αναστολή της δράσης ορισμένων μικροοργανισμών σε περιεκτικότητα χλωριούχου νατρίου 5% (Erkmen & Bozoglu, 2016). Επιπλέον, νερά εύκρατου κλίματος ευνοούν την παρουσία ψυχότροφων, Gram αρνητικών, Gram θετικών (π.χ. *Clostridium*) αλλά και σε σχήμα ράβδου γενών, όπως του *Pseudomonas*, βακτηρίων, σε αντίθεση με τα τροπικά που φέρουν περισσότερα Gram θετικά βακτήρια και εντεροβακτήρια (Gram & Huss, 1996).

Επιπρόσθετα, η παρουσία μη πρωτεϊνικού αζώτου (non-protein-nitrogen, NPN) στην σάρκα των ιχθυηρών, δρα ως υπόστρωμα ανάπτυξης βακτηρίων και σε συνδυασμό με την χαμηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες (<0.5%), οδηγεί στην αποικοδόμηση των ελεύθερων αμινοξέων με έκκριση ανεπιθύμητων οσμών και γεύσης. Αντιπροσωπευτικός δείκτης αυτού του φαινομένου είναι η τριμεθυλαμίνη (TMA), με

το προϊόν να καθίσταται μη ασφαλές όταν η τιμή του υπερβαίνει τα 10-15 mg/ 100 g (%). Αυτή σχηματίζεται, κατά την αναερόβια αναπνοή αλλοιογόνων βακτηρίων, από το οξειδίο της τριμεθυλαμίνης (TMAO), το οποίο βρίσκεται τόσο στα νεφρά όσο και στα σπλάχνα των ιχθυερών, σύμφωνα με την αντίδραση:



1.3.5.3 Αντιδράσεις υποβάθμισης λιπαρών

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα λιπαρά αποτελούν ένα από τα βασικά συστατικά του σολομού και των ιχθυερών γενικότερα, με αδιαμφισβήτητα οφέλη για τον ανθρώπινο οργανισμό. Παρόλα αυτά, στα λίπη και τα έλαια λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις υποβάθμισης, με κύριες την οξείδωση και την υδρόλυση (λιπόλυση). Αυτές έχουν άμεσο αντίκρυσμα στην διατηρησιμότητα του τροφίμου στο οποίο περιέχονται, οδηγώντας σε ταγγισμό και επηρεάζοντας την θρεπτική του αξία και τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά (χρώμα, γεύση, υφή) (Talbot, 2016; Kong & Singh, 2011).

Η οξείδωση αποτελεί το σημαντικότερο αίτιο αλλοίωσης των ιχθυερών, εξαιτίας του υψηλού ποσοστού τους σε ακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFAs), επιδρώντας άμεσα στην σταθερότητα του τροφίμου με την παραγωγή ανεπιθύμητων ενώσεων. Στην ενότητα 1.4 θα παρουσιαστούν αναλυτικά τα αίτια, οι συνέπειες και οι τρόποι αντιμετώπισης αυτού του φαινομένου.

Αναφορικά με την υδρολυτική διάσπαση (λιπόλυση), λαμβάνει χώρα παρουσία νερού με ταυτόχρονη θέρμανση ή δράση ενζύμου και επιταχύνεται με αύξηση της θερμοκρασίας υπό ταυτόχρονη επιβολή πίεσης, παρουσία καταλυτών (οξέα, αλκαλικές ενώσεις, μύκητες και βακτήρια), καθώς και με επίδραση του φωτός. Η λιπάση κρίνεται ως το ένζυμο-εκκινητής της λιπόλυσης και σε συνδυασμό με το νερό οδηγεί στη διάσπαση των τριγλυκεριδίων προς σχηματισμό διγλυκεριδίων, μονογλυκεριδίων και γλυκερόλης και στην παραγωγή ελεύθερων λιπαρών οξέων. Τα ελεύθερα λιπαρά οξέα συνδέονται με μεταβολές στην οσμή-γεύση (flavor) των τροφίμων, οι οποίες διαφοροποιούνται ανάλογα με το μήκος της αλυσίδας τους, με ιδιαίτερη περίπτωση το λαυρικό οξύ, που προσδίδει σαπωνοειδή γεύση στο τελικό προϊόν (Baigrie, 2003; Prabhakar et al., 2020).

1.4 Παραπροϊόντα βιομηχανίας ιχθυερών

Η εξελικτική τάση του κλάδου της ιχθυοκαλλιέργειας σε συνδυασμό με την αυξημένη ζήτηση προϊόντων ιχθυερών από το καταναλωτικό κοινό, αναμφίβολα έχει οδηγήσει σε αύξηση των παραπροϊόντων της βιομηχανίας. Αναλυτικότερα, μεγάλο ποσοστό ιχθυερών υφίστανται διάφορα στάδια επεξεργασίας πριν την τελική του διάθεση, με

άμεσο αποτέλεσμα τον σχηματισμό παραπροϊόντων, υπολειμμάτων δηλαδή, βρωσίμων ή μη, μετά την παραγωγή του τελικού προϊόντος (Rustad et al., 2011). Αυτά τα υποπροϊόντα συνήθως απαρτίζονται από υπολείμματα του καθαρού φιλέτου (15-20% του αρχικού βάρους), δέρμα και πτερύγια (1-3%), κόκκαλα (9-15%), λέπια (5%), κεφάλια (9-12%) και εντόσθια (12-18%), αριθμώντας συνολικά έως και 75% της συνολικής πρώτης ύλης. Παρόλο που αυτά τα μέρη πολλές φορές απορρίπτονται με σκοπό την εξασφάλιση συγκεκριμένης διατροφικής αξίας ή καθορισμένης διατηρησιμότητας του προϊόντος, μεγάλο ποσοστό αυτών χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε πολύτιμα βιοδραστικά συστατικά, όπως μέταλλα, βιταμίνες, πρωτεΐνες και λιπαρά. Έτσι, οι ενέργειες για την μετέπειτα αξιοποίησή τους κρίνονται απαραίτητες (Martínez-Alvarez et al., 2015).

1.4.1 Προβληματισμοί σχετικά με τις υδατοκαλλιέργειες

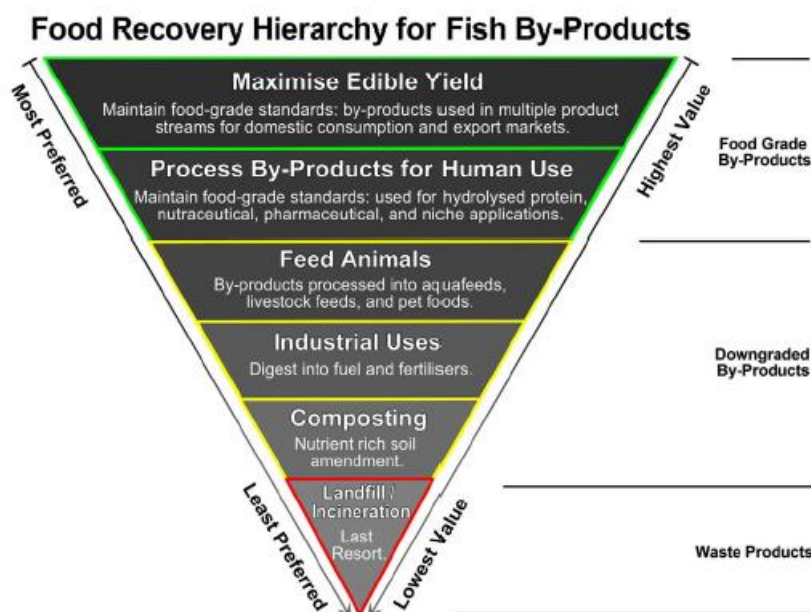
Παρόλα τα θετικά επακόλουθα λόγω της ενίσχυσης του κλάδου των υδατοκαλλιεργειών και των προσφερόμενων προϊόντων του, παρατηρούνται ταυτόχρονα αυξημένες ανησυχίες και κίνδυνοι σε περιβαλλοντικό επίπεδο. Κρίσιμο σημείο είναι τα υπέρογκα ποσά νερού που χρησιμοποιούνται τόσο κατά το στάδιο της εκτροφής όσο και κατά την διαδικασία επεξεργασίας τους, τα οποία συνεπάγονται μεγάλους όγκους λυμάτων. Χαρακτηριστικά, μία από τις μεγαλύτερες Ευρωπαϊκές βιομηχανίες επεξεργασίας ρέγκας, με περίπου 50 χιλιάδες τόνους ετήσια παραγωγή, χαρακτηρίζεται από καθημερινό όγκο λυμάτων της τάξης των 1.500 m³ (Steinke & Barjenbruch, 2010). Σε αυτά τα απόβλητα περιέχονται ποσότητες οργανικών αλάτων υπό μορφή ολικών αιωρούμενων στερεών (Total Suspended Solids, TSS), λίπη, έλαια και υγρασία (Fats, Oils and Grease, FOG), καθώς επίσης χαρακτηρίζονται από περίσσεια θρεπτικών συστατικών, όπως το άζωτο και ο φώσφορος και κατά συνέπεια από υψηλές τιμές βιομηχανικά και χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (Biological Oxygen Demand, BOD και Chemical Oxygen Demand, COD). Επιπλέον συμπεριλαμβάνονται πρωτεΐνες, χρωστικές αλλά και απολυμαντικά και απορρυπαντικά, τα οποία έχουν απομείνει από τα στάδια καθαρισμού.

Τα παραπάνω έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην περιβαλλοντική ισορροπία, διαταράσσοντάς την με πολλαπλούς τρόπους και θέτουν σε κίνδυνο την ομαλή διαβίωση των ζώντων οργανισμών, τόσο των υδρόβιων όσο και αυτών της στεριάς. Η οργανική ύλη υφίσταται αναερόβια αποσύνθεση, η οποία συνεπάγεται την απελευθέρωση ενώσεων, όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), αμμωνία (NH₃), μεθάνιο (CH₄) και υδρόθειο (H₂S), οδηγώντας σε αύξηση της θερμοκρασίας, σε μόλυνση των υδάτων και σε μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό (Islam et al., 2004). Αυτή η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου, σε συνδυασμό με την περίσσεια θρεπτικών συστατικών οδηγούν στην θανάτωση υδρόβιων οργανισμών και στο φαινόμενο του ευτροφισμού (Ozbay et al., 2014). Επιπλέον, μεταβάλλεται η σύσταση

του εδάφους ως προς την υγρασία, την αλατότητα, την ηλεκτρική αγωγιμότητα αλλά και την περιεκτικότητα σε ανόργανο άνθρακα, διαταράσσοντας τις ισορροπίες του (Vallejos et al., 2020).

1.4.2 Αξιοποίηση παραπροϊόντων

Με αφετηρία την κυκλική οικονομία και την προώθηση της βιωσιμότητας, η ανάγκη για αξιοποίηση των παραπροϊόντων και μείωση του σχηματισμού αποβλήτων τεκμηριώθηκε από τον Οργανισμό Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών, με την παρουσίαση ενός αναλυτικού πλάνου, ιεραρχώντας τις ενέργειες για την επίτευξη του μέγιστου δυνατού αποτελέσματος (Εικόνα 1.6). Σε αυτό, επισημαίνεται ότι η χείριστη πρακτική διαχείρισης των παραπροϊόντων είναι η χώνευσή τους σε χώρους υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ) και η αποτέφρωσή τους.



Εικόνα 1.6: Ιεραρχία ενεργειών ανάκτησης προϊόντων από παραπροϊόντα ιχθυηρών (US EPA, 2017).

Χαρακτηριστικές εφαρμογές αξιοποίησης των παραπροϊόντων από τα ιχθυηρά, αποτελούν η απομόνωση ιχθυελαίου, η παρασκευή ιχθυαλεύρου, το υδρόλυμα πρωτεϊνών, το κολλαγόνο, η ζελατίνη και η χρήση τους ως φυσικές χρωστικές, οι οποίες θα αναλυθούν στις ακόλουθες ενότητες (1.4.2.1-1.4.2.5).

1.4.2.1 Ιχθυέλαιο

Τα παραπροϊόντα της βιομηχανίας ιχθυηρών είναι πλούσια σε λίπη και μπορούν να αξιοποιηθούν για την παραγωγή ιχθυελαίου. Χαρακτηριστικά, η παραγωγή ιχθυέλαιου από παραπροϊόντα ανήλθε σε 240 χιλιάδες τόνους το 2016, αποτελώντας το 26% της συνολικής παραγωγής ιχθυελαίου (Jackson and Newton, 2016), με κύριες εφαρμογές, τα συμπληρώματα διατροφής και την παραγωγή βιοκαυσίμων (βιοντίζελ). Η πρώτη κατηγορία στηρίζεται στην πρόσληψη των αναγκαίων ω-3 λιπαρών οξέων (κυρίως EPA και DHA) από τους καταναλωτές, ενώ η δεύτερη βασίζεται στην ενίσχυση του τομέα των βιοκαυσίμων και στην προστασία του περιβάλλοντος (Corroia et al., 2021). Πιο συγκεκριμένα, το βιοντίζελ αποτελεί τακτικό αντικείμενο μελέτης λόγω της μη τοξικής και βιοδιασπώμενης φύσης του. Παρόλα αυτά, η μετατροπή της πλούσιας σε έλαιο βιομάζας προς βιοκαύσιμο κρίνεται αρκετά κοστοβόρα και είναι αναγκαίος ο ορθός σχεδιασμός της μεθόδου μετασχηματισμού της, ώστε να είναι ανταγωνιστικής τιμής, συγκριτικά με τα υπόλοιπα συμβατικά καύσιμα, όπως το πετρέλαιο. Ιδιαίτερα αποτελεσματική διαδικασία παραγωγής αποτελεί η *in situ* μετεστεροποίηση, με την παραγωγή ικανοποιητικής καθαρότητας βιοντίζελ, έχοντας ως κρίσιμο σημείο την επιλογή των κατάλληλων συνθηκών (χρόνος, θερμοκρασία, διαλύτες) (Zhang et al., 2020; Yuvaraj et al., 2019). Μία επιπλέον εφαρμογή των ελαίων είναι η συμβολή τους στην αύξηση της παραγωγής βακτηριακών ενζύμων. Χαρακτηριστικά, έχουν χρησιμοποιηθεί ως περιβάλλον ανάπτυξης του *Staphylococcus epidermidis* CMST Pi1 προς παραγωγή λιπάσης (Esakkiraj et al., 2010).

1.4.2.2 Ιχθυάλευρο

Εκτός του ιχθυελαίου, επιπρόσθετη αξιοποίηση των υποπροϊόντων αποτελεί η παραγωγή ιχθυαλεύρου (fish meal), σε ποσοστό 90% από λιπαρά ψάρια, με το 33% των ιχθυαλευρών να παράγονται έχοντας ως πρώτη ύλη παραπροϊόντα ιχθυηρών (Jackson and Newton, 2016). Αυτή η διαδικασία συμπεριλαμβάνει το μαγείρεμα των παραπροϊόντων, τον διαχωρισμό των στερεών από νερό και έλαια, την ξήρανση και τελικά την άλεσή τους, ώστε να προκύψει η επιθυμητή σκόνη (Barlow M., 1993). Παράδειγμα εφαρμογής του ιχθυαλεύρου είναι η αντικατάσταση 15% του αλεύρου σίτου από άλευρο οστών σολομού (salmon bone powder-SBP) στην συνταγή παρασκευής noodles. Αυτό οδήγησε σε ενίσχυση της διατροφικής τους αξίας, αυξάνοντας την περιεκτικότητά τους σε πρωτεΐνες, τέφρα, ωφέλιμα λιπαρά και ασβέστιο, ενώ ταυτόχρονα δεν επηρέασε την διατηρησιμότητά τους. Παράλληλα, παρόλο που προκλήθηκαν διαφοροποιήσεις στον χρωματισμό και στον χρόνο μαγειρέματος τους, η ποιότητα τους κρίθηκε αποδεκτή από το καταναλωτικό κοινό, χωρίς να μειωθεί η ζήτησή τους (Uthai, 2021).

1.4.2.3 Υδρόλυμα πρωτεϊνών

Με χρήση ενζύμων ή μικροοργανισμών (ζύμωση) επιτυγχάνεται η υδρόλυση πρωτεϊνών των ιχθυηρών σε μικρότερα πεπτίδια, που ανάλογα με την αλληλουχία των αμινοξέων τους μπορούν να συμβάλουν σε λειτουργικές και βιολογικές ιδιότητες, με κύριες την αντιυπερτασική, την αντιοξειδωτική και την αντιμικροβιακή (Abuine et al., 2019). Αυτά τα υδρολύματα βρίσκουν εφαρμογές σε ζωοτροφές, σε τρόφιμα προς ανθρώπινη κατανάλωση, αλλά και στον βιοϊατρικό τομέα. Στις ζωοτροφές βελτιώνουν την πέψη και την απορρόφηση τους, ενώ στα τρόφιμα μπορούν, λόγω της αντιοξειδωτικής τους δράσης, να αυξήσουν την διατηρησιμότητά τους. Σημειώνεται ότι τα πεπτίδια έχουν μία σύνθετη και δαπανηρή διαδικασία παραγωγής και ταυτοποίησης που χρειάζεται ακόμα εκτεταμένη έρευνα, ενώ ταυτόχρονα σε επίπεδο φαρμακευτικής και ιατρικής χρήσης, η δράση τους στον ανθρώπινο οργανισμό δεν είναι πλήρως αποσαφηνισμένη (Gao et al., 2021).

1.4.2.4 Κολλαγόνο και ζελατίνη

Το κολλαγόνο και η ζελατίνη βρίσκονται σε μεγάλο ποσοστό στους ζωικούς οργανισμούς και κατά συνέπεια στα ιχθυηρά και τα παραπροϊόντα τους (20-30% των συνολικών πρωτεϊνών), αποτελώντας άκρως ελκυστικές πρωτεΐνες σε βιομηχανίες καλλυντικών, ποτών και τροφίμων. Οι εφαρμογές τους είναι πολλαπλές με την ευρεία χρήση τους ως μέσα πύκνωσης και διαύγασης, ως σταθεροποιητές και ως γαλακτωματοποιητές, με βασικές πηγές παραπροϊόντων τα πτερύγια, τα κόκκαλα και τα λέπια των ιχθυηρών (Boropat et al., 2023; Corrola et al., 2021). Χαρακτηριστική είναι η παρουσία τους στην βιομηχανία γάλακτος και κρέατος, όπου στην πρώτη η ζελατίνη προστατεύει από την δημιουργία κρυστάλλων και την ανακρυστάλλωση της λακτόζης κατά την αποθήκευση παγωτών, γιαουρτιών και κρεμών ενώ στην δεύτερη το κολλαγόνο δρα ως γαλακτωματοποιητής σε προϊόντα κρέατος (Shen et al., 2018; Mariod & Fadul, 2015). Ταυτόχρονα, οι ιδιότητες του κολλαγόνου, το οποίο ανακτάται από παραπροϊόντα, έχουν οδηγήσει σε μελέτες για την δημιουργία υλικών συσκευασίας και πιο συγκεκριμένα βιοενεργού σύνθετου φιλμ. Αυτό αποδείχτηκε ότι σε συνδυασμό με χιτοζάνη θα μπορούσε να αποτελέσει προστατευτική μεμβράνη διατήρησης θρεπτικών προϊόντων με καλές μηχανικές ιδιότητες και αντιοξειδωτική δράση (Slimane & Sadok, 2018).

1.4.2.5 Φυσικές χρωστικές

Πολλά προϊόντα υδατοκαλλιέργειας (σολομός, γαρίδες, καραβίδες, πέστροφες κ.α.) χαρακτηρίζονται από κίτρινους, πορτοκαλί και κόκκινους χρωματισμούς στο κέλυφος και στο δέρμα τους, οι οποίοι οφείλονται, συνήθως, στην παρουσία καροτενοειδών. Επομένως, μπορούν να αποτελέσουν πηγή φυσικών χρωστικών, ενισχύοντας την

τάση της εποχής για την ελάττωση της χρήσης των συνθετικών. Παραλαμβάνονται μέσω εκχύλισης με τους κατάλληλους οργανικούς διαλύτες, όπως το εξάνιο και η αιθανόλη, και εκτός του χρωματισμού που αποδίδουν, πολλές φορές προστίθενται με σκοπό την βελτίωση της σταθερότητάς τους (Makri et al., 2021).

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώθηκε στην αξιοποίηση παραπροϊόντων, τα οποία προκύπτουν κατά την φιλετοποίηση σολομού, με στόχο την παρασκευή και μελέτη της διατηρησιμότητας ευοξειδωτής ψαρόσκονης. Η σκόνη αυτή ανήκει στην κατηγορία των αφυδατωμένων τροφίμων και με σκοπό την αποθήκευση της σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας, σχετικής υγρασίας και συσκευασίας, κρίνεται απαραίτητη η κατανόηση των βασικών φαινομένων που οδηγούν στην ποιοτική της υποβάθμιση. Αυτά αναλύονται στα κεφάλαια 2 και 3, ενώ παράλληλα παρουσιάζονται μαθηματικά μοντέλα για την ποσοτικοποίηση της επίδρασης τους στην τελική διατηρησιμότητα των τροφίμων.

Κεφάλαιο 2. Μελέτη ποιότητας αφυδατωμένων προϊόντων με βάση τα ιχθυηρά

2.1 Εισαγωγή

Με τον όρο αφυδάτωση (ξήρανση) εννοείται η απομάκρυνση υγρασίας από το εσωτερικό ενός τροφίμου μέσω εξάτμισης ή εξάχνωσης, μειώνοντας την ενεργότητα νερού του (a_w), κατά την εφαρμογή ελεγχόμενων συνθηκών. Πιο συγκεκριμένα, ένα τρόφιμο θεωρείται αφυδατωμένο όταν έχει ενεργότητα νερού 0.2-0.6, ενώ σπάνια παρατηρείται ως πλήρως αφυδατωμένο ($a_w=0$). Επιπλέον, τονίζεται ότι το περιεχόμενο νερό ενός τροφίμου και η ενεργότητα νερού του δεν ταυτίζονται και η σχέση τους ερμηνεύεται με βοηθητικές καμπύλες, οι οποίες καλούνται ισόθερμες ρόφησης και αναλύονται στην ενότητα 2.2.2 (Beuchat et al., 2011).

Τα αφυδατωμένα (αποξηραμένα) τρόφιμα, εφόσον έχουν χαμηλή a_w , παρουσιάζουν αυξημένη διατηρησιμότητα συγκριτικά με τα νωπά, καθώς αφενός δεν ευνοείται η μικροβιολογική ανάπτυξη και αφετέρου ο ρυθμός των αντιδράσεων αλλοίωσης μειώνεται (Σχήμα 3.2). Ταυτόχρονα, κατά την διεργασία της ξήρανσης, ο όγκος και η μάζα των τροφίμων ελαττώνονται, καθιστώντας πιο βολική τη μεταφορά, την αποθήκευσή και τη χρήση τους από τους καταναλωτές. Παρόλα αυτά, σαφώς λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις ποιοτικής υποβάθμισης, με κύριους δείκτες την οξείδωση των λιπαρών και τις αντιδράσεις μεταβολής χρώματος (αντιδράσεις αμαύρωσης), οι οποίες περιγράφονται στις παραγράφους 2.3.1 και 2.3.2 αντίστοιχα (Παπαδάκης, 2018).

2.2 Η παρουσία του νερού στα τρόφιμα

2.2.1 Περιεχόμενη υγρασία και ενεργότητα νερού

Το νερό που περιέχεται στα τρόφιμα, βρίσκεται υπό μορφή ελεύθερου (free) ή δεσμευμένου (bound) νερού, με τον βαθμό δέσμευσης του να ποικίλλει. Κατατάσσοντας το σε σειρά φθίνουσών δυνάμεων συγκράτησης (δέσμευσης) στο τρόφιμο, παρατηρείται το ισχυρά δεσμευμένο νερό (τμήμα μη υδατικών συστατικών), το γειννιάζον νερό (πρώτο στρώμα επαφής με μη υδατικά συστατικά), το πολυστρωματικό νερό (έπεται στα στρώματα μετά το γειννιάζον) και τέλος το ελεύθερο νερό (το πιο απομακρυσμένο από τα μη υδατικά συστατικά), με την απομάκρυνσή του να καθίσταται ευκολότερη όσο μειώνεται ο βαθμός δέσμευσης του (Damodaran & Parkin, 2017; Mathlouthi, 2001).

Το ποσό του νερού που μπορεί να δράσει ως διαλύτης και να λάβει μέρος σε χημικές αντιδράσεις, άμεσα συσχετιζόμενο με την μικροβιολογική ανάπτυξη και γενικότερα

με αντιδράσεις ποιοτικής υποβάθμισης των τροφίμων, δεν αποτελείται από το ολικό περιεχόμενο νερό του, αλλά από το ελεύθερο και ένα τμήμα του πολυστρωματικού. Έτσι, η σταθερότητα ενός τροφίμου, οφείλεται στο διαθέσιμο νερό του και μπορεί να ερμηνευτεί ικανοποιητικά από το μέγεθος της ενεργότητας νερού (a_w). Για ένα τρόφιμο που βρίσκεται σε ισορροπία με το περιβάλλον του ισχύει:

$$a_w = \frac{p}{p_o} = \frac{\%ERH}{100} \quad (2.1)$$

όπου:

- p : η τάση ατμών του νερού στο τρόφιμο, σε σταθερή θερμοκρασία αποθήκευσης,
- p_o : η τάση ατμών καθαρού νερού (πίεση κορεσμού) στην ίδια θερμοκρασία και
- %ERH: η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος σε ισορροπία με το τρόφιμο (Belitz et al., 2009).

Η ισότητα της ενεργότητας νερού με τον όρο $\frac{p}{p_o}$ προϋποθέτει πραγματική θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ του νερού του τροφίμου και της αέριας φάσης πάνω από αυτό, όσο είναι αποθηκευμένο σε κλειστό δοχείο και ταυτόχρονα την διατήρηση της φάσης των μη υδατικών συστατικών κατά την αποθήκευση, σταθερή. Επομένως, συμπεραίνεται ότι σε σύνθετα στερεά ή ημιστερεά τρόφιμα, τα οποία χαρακτηρίζονται από μεταβολή των διαλυμένων συστατικών τους από άμορφη σε κρυσταλλική μορφή και αργή επίτευξη πραγματικής ισορροπίας, η σχέση $a_w = \frac{p}{p_o}$ δεν αποτελεί σταθερό μέγεθος και κρίνεται ακατάλληλη (Damodaran & Parkin, 2017).

Η θερμοδυναμική κατάσταση του νερού σε ένα τρόφιμο και κατά συνέπεια η σχέση αυτής με τις φυσικοχημικές μεταβολές που υφίσταται, εκφράζεται μέσω διαγραμμάτων περιεχόμενης υγρασίας συναρτήσει της ενεργότητας του νερού, γνωστές ως ισόθερμες ρόφησης, οι οποίες παρουσιάζονται στην ακόλουθη ενότητα (2.2.2).

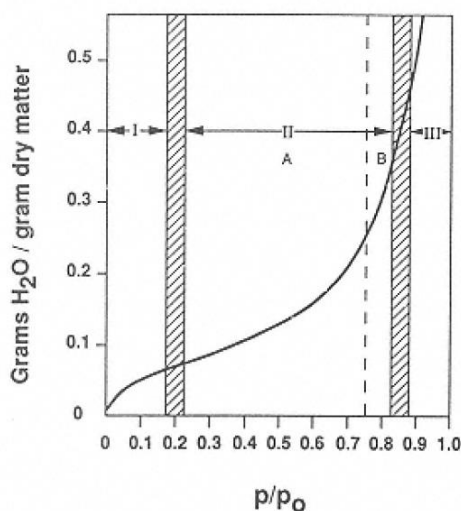
2.2.2 Ισόθερμες ρόφησης

2.2.2.1 Γενική μορφή ισοθέρμων ρόφησης

Οι ισόθερμες ρόφησης (Moisture Sorption Isotherms, MSI) περιγράφουν την συσχέτιση της περιεχόμενης υγρασίας ενός τροφίμου (m [kg water/kg dry food]) με την ενεργότητα του νερού του (a_w). Ο προσδιορισμός τους να καθίσταται αναγκαίος, αφού παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ευκολία ή δυσκολία του τροφίμου να απομακρύνει νερό (π.χ. σε διεργασίες συμπύκνωσης ή αφυδάτωσης), ενώ παράλληλα αποτελεί ένδειξη της σταθερότητάς του. Επιπλέον, η γνώση της ισοθέρμου ρόφησης ενός τροφίμου είναι απαραίτητη για τον σχεδιασμό ενός νέου

τρόφιμο, την επιλογή των κατάλληλων επιμέρους συστατικών, καθώς και της βέλτιστης συσκευασίας. Οι συγκεκριμένες καμπύλες είναι χαρακτηριστικές και μοναδικές για κάθε τρόφιμο και εξαρτώνται από τη σύστασή του. Όλα τα παραπάνω καταδεικνύουν τη σημασία που έχει ο προσδιορισμός τους (Rahman, 1995).

Η χάραξή τους επιτυγχάνεται μέσω ελέγχου της απορρόφησης ή εκρόφησης υγρασίας από ένα τρόφιμο, η οποία καταγράφεται από τη μεταβολή του βάρους του, όταν αυτό αποθηκεύεται σε ελεγχόμενες σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας περιβάλλοντος. Όπως προαναφέρθηκε στην Ενότητα 2.2.1, υπάρχουν διαφορετικές καταστάσεις σύζευξης του νερού με το τρόφιμο, καθιστώντας έτσι τη σχέση υγρασίας με την ενεργότητα νερού μη γραμμική. Πιο συγκεκριμένα, η ισόθερμη ρόφησης χαρακτηρίζεται ως σιγμοειδής καμπύλη, με γενική μορφή αυτή του Σχήματος 2.1.



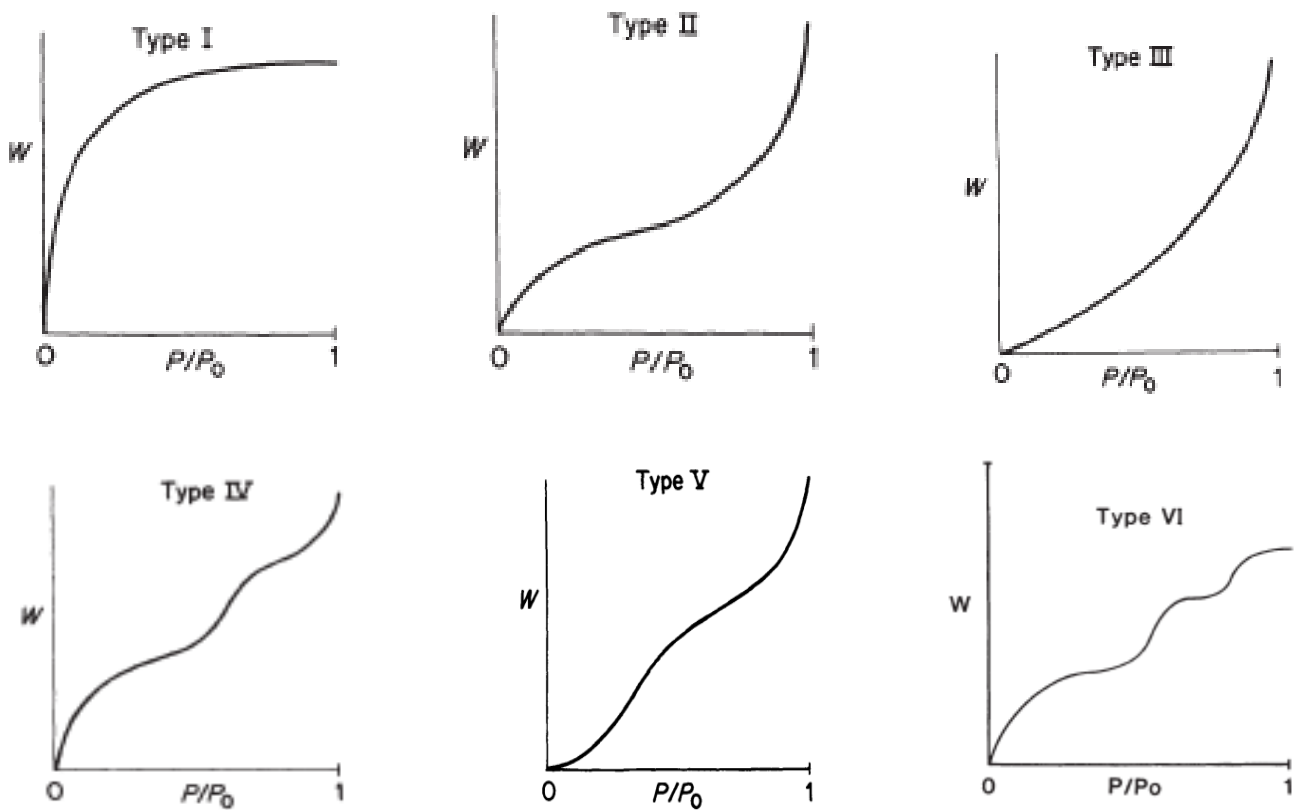
Σχήμα 2.1: Γενική μορφή καμπύλης ισόθερμης ρόφησης (Fennema, 1996).

Σύμφωνα με το Σχήμα 2.1, είναι αντιληπτό ότι η ισόθερμη ρόφησης χωρίζεται σε τρεις ζώνες (I,II,III), κάθε μία εκ των οποίων αντιπροσωπεύει διαφορετικές καταστάσεις σύζευξης νερού, με τα τρόφιμα, σε αυτές τις περιοχές, να χαρακτηρίζονται ως ξηρά, ενδιάμεσης υγρασίας και υψηλής υγρασίας, αντίστοιχα. Αναλυτικότερα, η ζώνη I (a_w έως 0.2-0.25) αναφέρεται στο μονομοριακό στρώμα νερού, το ισχυρά, δηλαδή, προσροφημένο νερό, το οποίο συμπεριλαμβάνεται ως μέρος του στερεού και δεν διατίθεται ως διαλύτης. Αναφορικά με την ζώνη II ($a_w=0.2-0.85$), παρατηρείται αλλαγή της κυρτότητας της ισόθερμης ρόφησης, με ταυτόχρονη αύξηση της υγρασίας και της ενεργότητας του ύδατος. Το νερό αυτής της ζώνης είναι λιγότερο ισχυρά συνδεδεμένο, συγκριτικά με αυτό της ζώνης I, και χαρακτηρίζει τις πολυστρωματικές στοιβάδες. Οι αλληλεπιδράσεις του νερού της ζώνης II με το τρόφιμο γίνονται μέσω δεσμών είτε υδρογόνου είτε διπόλου- επαγόμενου διπόλου με μη πολικές επιφάνειες, για ενεργότητες 0.20-0.75 και 0.75-0.85, αντίστοιχα. Τέλος, η ζώνη III

($a_w=0.85-1$) αποτελεί τη ζώνη με τη μεγαλύτερη κινητικότητα μορίων νερού, οδηγώντας σε έντονες αντιδράσεις ποιοτικής αλλοίωσης και μικροβιολογικής δράσης (Barbosa-Cánovas et al., 2007; Fennema, 1996).

2.2.2.2 Τύποι ισόθερμων ρόφησης

Οι συνθήκες προσρόφησης νερού που οδηγούν στο σχηματισμό των ισόθερμων ρόφησης, επηρεάζουν άμεσα την μορφή τους, οδηγώντας σε αποκλίσεις από αυτή του Σχήματος 2.1, με χαρακτηριστικούς τύπους να αποτυπώνονται στο Σχήμα 2.2. Σημειώνεται ότι οι τύποι II και IV είναι οι συνηθέστερη σε συστήματα τροφίμων (Al-Muhtaseb et al., 2002; Basu et al., 2006).



Σχήμα 2.2: Διαφορετικοί τύποι ισόθερμων ρόφησης (Lowell & Shields, 1991).

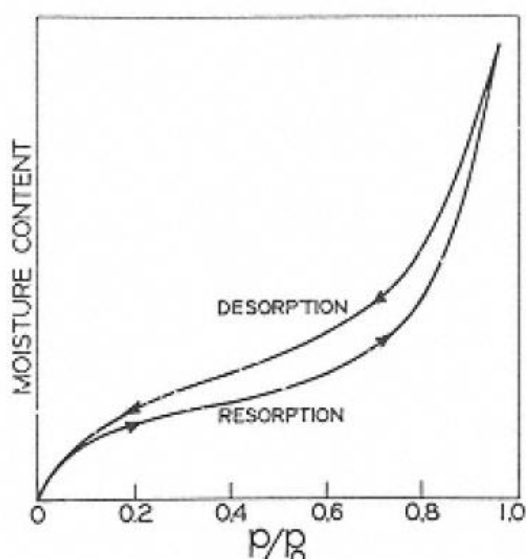
Οι τύποι των ισόθερμων του Σχήματος 2.2 επηρεάζονται από το είδος του προσροφητή, με την κάθε μορφή να χαρακτηρίζεται από προσροφητές διαφορετικών γνωρισμάτων. Αναλυτικότερα, ο τύπος I αναφέρεται σε μικροπορώδεις προσροφητές με πλήρωση μόνο μιας μονοστιβάδας από αέριο σε χαμηλές σχετικές πιέσεις και ο

τύπος II (σιγμοειδής καμπύλη) συναντάται σε μακροπορώδη ή χωρίς πόρους στερεά, με υψηλή αλληλεπίδραση προσροφητή και αερίου προσρόφησης, οδηγώντας, σε συνθήκες υψηλής σχετικής πίεσης, σε πολυστρωματική πλήρωση. Συμπληρωματικά, ο τύπος III αντικατοπτρίζει στερεά με χαμηλή προσροφητική ικανότητα και υψηλή περιεκτικότητα σε ζάχαρη, ενώ ο τύπος IV αναφέρεται σε μεσοπορώδη υδρόφιλα στερεά. Τέλος, ο τύπος V παρουσιάζει αρχικά μονοστρωματική κάλυψη ακολουθούμενη από πολυστρωματική και τελικά τριχοειδή συμπύκνωση και ο τύπος VI αναπαριστά σταδιακή πολυστρωματική προσρόφηση σε ανομοιόμορφη πορώδη επιφάνεια (Rouquerol at al., 1994; Králík, 2014)

2.2.2.3 Φαινόμενο της υστέρησης

Οι καμπύλες ρόφησης και εκρόφησης νερού ενός τροφίμου, σε διαγράμματα υγρασίας συναρτήσεως της ενεργότητας του νερού του, παρουσιάζουν αποκλίσεις, με την διαφορά τους να ονομάζεται φαινόμενο υστέρησης. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι για δεδομένη τιμή ενεργότητας νερού, η περιεχόμενη υγρασία εκρόφησης είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της ρόφησης (Σχήμα 2.3). Αυτή η κατάσταση οφείλεται σε αναντίστροφες μεταβολές που συμβαίνουν κατά την ρόφηση και πιο συγκεκριμένα σε:

- ✓ Τριχοειδή φαινόμενα, δηλαδή συμπύκνωση νερού σε τριχοειδή αγγεία δομών με πόρους,
- ✓ Αλλαγή φάσης και
- ✓ Φαινόμενα διόγκωσης.



Σχήμα 2.3: Φαινόμενο της υστέρησης μεταξύ ρόφησης και εκρόφησης (Fennema, 1996).

Ταυτόχρονα, η υστέρηση δεν είναι ίδια για όλα τα τρόφιμα και μεταβάλλεται ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν. Καθοριστικός είναι ο ρόλος της θερμοκρασίας, αύξηση της οποίας συνεπάγεται μείωση του φαινομένου, ενώ παράλληλα δεν μπορεί να γίνει αντιληπτό σε θερμοκρασίες υψηλότερες των $\geq 80^{\circ}\text{C}$. Συμπληρωματικά, ανάλογα με τα επιμέρους συστατικά ενός τροφίμου, η υστέρηση παρουσιάζει μέγιστο σε διαφορετική τιμή ενεργότητας, με ενδεικτικό παράδειγμα τα τρόφιμα υψηλής περιεκτικότητας σε σάκχαρα, τα οποία δεν εμφανίζουν τέτοια συμπεριφορά σε ενεργότητες μεγαλύτερες από 0,65 (Al-Muhtaseb et al., 2002)

2.2.2.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τις ισόθερμες ρόφησης

Πολλές είναι οι παράμετροι που επιδρούν στην σχέση μεταξύ υγρασίας και ενεργότητας νερού και συνεπώς στην διαμόρφωση των ισοθέρμων ρόφησης, με βασικότερες αυτές της θερμοκρασίας και της χημικής σύστασης του τροφίμου (Goula et al., 2008).

Για τον προσδιορισμό των ισοθέρμων ρόφησης, το υπό μελέτη σύστημα αποθηκεύεται σε ένα συγκεκριμένο θερμοκρασιακό περιβάλλον, το οποίο επιδρά στην κινητικότητα των μορίων του νερού, διαταράσσοντας ταυτόχρονα την δυναμική ισορροπία μεταξύ της φάσης ατμού και προσφορημένων αερίων. Σε περίπτωση διατήρησης της ενεργότητας σε σταθερή τιμή, το τρόφιμο με αύξηση της θερμοκρασίας γίνεται λιγότερο υγροσκοπικό, δηλαδή παρουσιάζει λιγότερες διαθέσιμες θέσεις για προσρόφηση μορίων νερού (Quirijns et al., 2005). Κατ' αντιστοιχία, σε συνθήκες διατήρησης σταθερής θερμοκρασίας στο σύστημα υψηλότερη υγρασία οδηγεί σε υψηλότερες τιμές a_w , γεγονός που μπορεί να έχει αρνητικές συνέπειες στην διατηρησιμότητα του τροφίμου, με επιτάχυνση των αντιδράσεων ποιοτικής του υποβάθμισης και αύξηση ρυθμού ανάπτυξης μικροβιακού φορτίου (Aviara, 2020; Caballero-Cerón et al., 2015).

Αναφορικά με την χημική τους σύσταση, τα τρόφιμα είναι πολύπλοκα συστήματα αποτελούμενα από μία υδατική φάση, εντός της οποίας βρίσκονται διαλυτές ουσίες, όπως σάκχαρα και άλατα και αδιάλυτα πολυμερή, όπως πρωτεΐνες και άμυλο. Σε σταθερά επίπεδα υγρασίας, τα διαλυτά στερεά συντελούν στην μείωση της τάσης ατμών και κατά συνέπεια της ενεργότητας του νερού, με τα αδιάλυτα να παρουσιάζουν ακριβώς την αντίθετη συμπεριφορά. Επομένως, για την ορθή ερμηνεία των ισοθέρμων ρόφησης, πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην περιεκτικότητα τέτοιων συστατικών (Moreira et al., 2009).

2.2.2.5 Περιγραφή ισόθερμων ρόφησης με μαθηματικά μοντέλα

Προκειμένου να περιγραφούν οι ισόθερμες ρόφησης, έχουν αναπτυχθεί μαθηματικά μοντέλα με ημιεμπειρικές εξισώσεις και συσχετίζουν την περιεχόμενη υγρασία ενός συστήματος με την ενεργότητα του νερού του. Ενδεικτικά μοντέλα αποτελούν τα Langmuir, Brunauer-Emmet-Teller (BET), Oswin (τροποποιημένο), Henderson (τροποποιημένο), Ferro Fontan, Pelleg, Lewicki και Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), οι εξισώσεις των οποίων αποτυπώνονται στον Πίνακα 2.1 (Basu et al., 2006).

Πίνακας 2.1: Μαθηματικά μοντέλα ισοθέρμων ρόφησης και οι αντίστοιχες ημιεμπειρικές τους εξισώσεις.

ΜΟΝΤΕΛΟ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ
Langmuir	$\alpha_w \cdot \left(\frac{1}{m} - \frac{1}{m_0} \right) = \frac{1}{C \cdot m_0}$	(Langmuir, 1918)
Brunauer-Emmet-Teller (BET)	$m = \frac{m_0 \cdot C_B \cdot \alpha_w}{(1 - \alpha_w) \cdot (1 - \alpha_w + C_B \cdot \alpha_w)}$	(Brunauer et al., 1938)
Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)	$m = \frac{m_0 \cdot C \cdot K \cdot \alpha_w}{(1 - K \cdot \alpha_w) \cdot (1 - K \cdot \alpha_w + C \cdot K \cdot \alpha_w)}$	(Timmermanna & Chirifeh, 1991)
Oswin (τροποποιημένο)	$\alpha_w = \left(\left(\frac{m}{A + B \cdot T} \right)^{-c} + 1 \right)^{-1}$	(Oswin, 1946)
Henderson (τροποποιημένο)	$\alpha_w = 1 - e^{(-A \cdot (T+B) \cdot M^C)}$	(Thompson et al., 1968)
Ferro Fontan	$\ln \left(\frac{Y}{\alpha_w} \right) = a \cdot m^{-r}$	(Ferro Fontan et al., 1982)
Pelleg	$m = k_1 \cdot \alpha_w^{n_1} + k_2 \cdot \alpha_w^{n_2}$	(Peleg, 1993)
Lewicki	$m = A \cdot \left(\frac{1}{\alpha_w} - 1 \right)^{b-1}$	(Lewicki, 2000)

Μεταξύ αυτών, τα μοντέλα Brunauer-Emmet-Teller (BET) και Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), δύο και τριών παραμέτρων, αντίστοιχα, είναι τα πιο διαδεδομένα και θα αναλυθούν με λεπτομέρεια παρακάτω.

Εξίσωση Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Η εξίσωση BET δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για ενεργότητες νερού χαμηλότερες του 0.6 (ή καλύτερα του 0.45) και αποτελεί βάση ερμηνείας των ισοθέρμων ρόφησης πολλαπλών στρωμάτων, με κύριες αυτές των τύπων II και III. Παρέχει ικανοποιητική εκτίμηση της τιμής της μονοστρωματικής υγρασίας, η οποία δεσμεύεται ισχυρά στην επιφάνεια του συστήματος και αντιστοιχεί στην βέλτιστη

χημική και φυσική σταθερότητα αφυδατωμένων τροφίμων. Η εξίσωση BET έχει την ακόλουθη γενική μορφή:

$$m = \frac{m_0 \cdot C_B \cdot \alpha_w}{(1 - \alpha_w) \cdot (1 - a_w + C_B \cdot \alpha_w)} \quad (2.2)$$

όπου:

- m: η περιεχόμενη υγρασία $[\frac{kg_{H2O}}{kg_{ξηρού\ στερεού}}]$,
- m₀: η υγρασία που αντιστοιχεί στο μονομοριακό στρώμα νερού $[\frac{kg_{H2O}}{kg_{ξηρού\ στερεού}}]$,
- a_w: η ενεργότητα του νερού και
- C_B: αδιάστατη σταθερά, συσχετιζόμενη με τη θερμότητα απορρόφησης του μονομοριακού στρώματος νερού.

Η εξίσωση BET μπορεί να μετασχηματιστεί σε γραμμική εξίσωση της μορφής $y = a \cdot x + b$ (Σχέση 2.3), με σκοπό την εύρεση των σταθερών m₀ και C_B, από την κλίση και την αποτέμνουσα της.

$$\frac{\alpha_w}{m \cdot (1 - \alpha_w)} = \frac{C_B - 1}{m_0 \cdot C_B} \cdot \alpha_w + \frac{1}{m_0 \cdot C_B} \quad (2.3)$$

όπου $x = a_w$ και $y = \frac{\alpha_w}{m \cdot (1 - \alpha_w)}$ (Chirife & Iglesias, 1978).

Εξίσωση Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB)

Το μοντέλο GAB μπορεί να ερμηνεύσει την ρόφηση νερού πέρα από το μονομοριακό στρώμα, εισάγοντας μία επιπρόσθετη τρίτη σταθερά (K), συγκριτικά με το μοντέλο BET. Προϋποθέτει τα μόρια νερού να αλληλεπιδρούν με το προσροφητικό μέσο ασθενέστερα σε σχέση με το μονομοριακό στρώμα και ισχυρότερα συγκριτικά με το ελεύθερο νερό ($K < 1$). Ειδική περίπτωση να αποτελεί όταν η σταθερά K ισούται με την μονάδα, καθώς τότε η εξίσωση GAB ανάγεται σε εξίσωση BET. Έτσι, παρέχεται ικανοποιητική προσέγγιση για τιμές ενεργότητας νερού έως και 0.95, καθιστώντας το μοντέλο GAB ως το πιο ευέλικτο μοντέλο περιγραφής των ισοθέρμων ρόφησης, με αποδοτική προσαρμογή σε ποσοστό της τάξης του 75%, για πολλές ομάδες τροφίμων (Lomauro et al., 1985). Η γενική εξίσωση του μοντέλου GAB δίνεται από την σχέση:

$$m = \frac{m_0 \cdot C \cdot K \cdot \alpha_w}{(1 - K \cdot \alpha_w) \cdot (1 - K \cdot \alpha_w + C \cdot K \cdot \alpha_w)} \quad (2.4)$$

όπου:

- m: η περιεχόμενη υγρασία $[\frac{kg_{H2O}}{kg_{ξηρού\ στερεού}}]$,
- m₀: η τιμή μονομοριακού στρώματος $[\frac{kg_{H2O}}{kg_{ξηρού\ στερεού}}]$,
- a_w: η ενεργότητα του νερού,

- C: σταθερά συσχετιζόμενη με το μονομοριακό στρώμα νερού και
- K: σταθερά συσχετιζόμενη με την ενέργεια προσροφημένου νερού πέραν του μονομοριακού στρώματος.

Μπορεί να μετασχηματιστεί σε πολυώνυμο δευτέρου βαθμού της μορφής $y=C_1 \cdot x^2+C_2 \cdot x+C_3$,

$$\text{με } C_1 = \frac{K}{m_0} \cdot \left(\frac{1}{C} - 1\right) \quad (2.5),$$

$$C_2 = \frac{1}{m_0} \cdot \left(1 - \frac{2}{C}\right) \quad (2.6) \text{ και}$$

$$C_3 = \frac{1}{m_0 \cdot C \cdot K} \quad (2.7),$$

με $x=a_w$ και $y=\frac{\alpha_w}{m}$, προκειμένου να υπολογιστούν οι τρεις άγνωστες σταθερές του μοντέλου.

Το μέγεθος m_0 είναι γενικά σταθερό με τη θερμοκρασία, με εξαίρεση λίγες περιπτώσεις στις οποίες παρουσιάζεται μείωση της παραμέτρου με αύξηση της θερμοκρασίας (Goula et al., 2008). Επιπλέον, οι σταθερές C και K εξαρτώνται από την θερμοκρασία και μπορούν να συμπεριλάβουν την επίδραση των λανθανουσών θερμοτήτων ρόφησης στις ισόθερμες, σύμφωνα με τις σχέσεις 2.8 και 2.9, αντίστοιχα.

$$C = C_0 \cdot e^{\frac{H_1-H_m}{R \cdot T}} \quad (2.8) \text{ και}$$

$$K = K_0 \cdot e^{\frac{H_L-H_m}{R \cdot T}} \quad (2.9)$$

όπου C_0 , K_0 σταθερές, H_1 και H_m η ολική θερμότητα ρόφησης για το μονομοριακό στρώμα και τα στρώματα πέραν αυτού [J/mol], αντίστοιχα, H_L η θερμότητα συμπύκνωσης του ατμού καθαρού νερού [J/mol], R η παγκόσμια σταθερά αερίων [J/(mol·K)] και T η θερμοκρασία [K] (Al-Muhtaseb et al., 2002).

Επιπλέον, η σταθερά C φανερώνει τον βαθμό αλληλεπίδρασης του τροφίμου με το νερό και συνδέεται με τον τύπο (σχήμα) της ισόθερμης ρόφησης. Αναλυτικότερα, αυτή η σχέση αποτυπώνεται στον Πίνακα 2.2 (Ταούκης και Τζιά, 2019).

Πίνακας 2.2: Συσχέτιση τιμών σταθεράς C με τον βαθμό αλληλεπίδρασης τροφίμου με νερό και τον τύπο της ισόθερμης ρόφησης.

C	ΒΑΘΜΟΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	ΤΥΠΟΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ ΡΟΦΗΣΗΣ
1	Μηδενικός	-
<2	Μικρός	III
2-50	Μέτριος	II
50-200	Έντονος	I

2.3 Δείκτες ποιότητας αφυδατωμένων προϊόντων

Κάθε τρόφιμο, χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένους δείκτες, οι οποίοι περιγράφουν τα φαινόμενα ποιοτικής αλλοίωσής του. Αυτά, μπορούν να διέπονται από διαφορετικούς μηχανισμούς υποβάθμισης και να επιδρούν σε διαφορετικά ποιοτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου. Παρόλα αυτά, συχνά είναι αλληλένδετα μεταξύ τους, δηλαδή η δράση του ενός πυροδοτεί την έναρξη του άλλου (Παπαδάκης, 2018).

Όπως προαναφέρθηκε, για τα αφυδατωμένα τρόφιμα δεν τίθενται θέματα μικροβιολογικής ανάπτυξης, ενώ πλήττονται από άλλες αντιδράσεις υποβάθμισης, με σημαντικότερη αυτή της οξείδωσης των λιπαρών. Χαρακτηριστικά η αφυδατωμένη ψαρόσκονη, η οποία αποτελεί αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής, είναι πλούσια σε ακόρεστα λιπαρά οξέα, τα οποία συνεπάγονται φαινόμενα οξειδωτικού ταγγισμού, με άμεσες επιπτώσεις στα οργανοληπτικά (χρώμα, οσμή) και θρεπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου (Kong & Singh, 2016).

2.3.1 Οξείδωση λιπαρών

Η οξείδωση των λιπαρών αποτελεί μία από τις σημαντικότερες χημικές αντιδράσεις αλλοίωσης των τροφίμων με έντονη πολυπλοκότητα, η μελέτη της οποίας βοηθά στην ενίσχυση του χρόνου ζωής και της σταθερότητας τους. Χαρακτηρίζεται ως ένα περίπλοκο σύστημα αντιδράσεων ανάμεσα στα λιπαρά οξέα και το μοριακό οξυγόνο και οδηγεί στον ταγγισμό του τροφίμου. Ειδικότερα επέρχεται αποικοδόμηση των λιπαρών, με αρνητικές συνέπειες στη θρεπτική αξία και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τροφίμου, με αντιπροσωπευτικό παράδειγμα την μεταβολή του χρώματος, η οποία θα αναλυθεί στην Ενότητα 2.3.2. Η οξείδωση των λιπαρών εξελίσσεται με τον μηχανισμό ελευθέρων ριζών και μπορεί να κατηγοριοποιηθεί στην αυτοοξείδωση, την φωτοοξείδωση και την ενζυμική οξείδωση, ανάλογα με τον μηχανισμό που προκαλεί την έναρξη του φαινομένου (Mozuraityte et al., 2015).

2.3.1.1 Μηχανισμός ελευθέρων ριζών

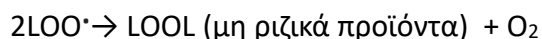
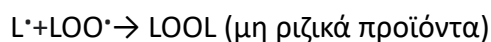
Ο μηχανισμός οξείδωσης διέπεται από αλυσιδωτές αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, οι οποίες απαρτίζονται από τα τρία στάδια: την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό, με χαρακτηριστικές επιμέρους αντιδράσεις τις ακόλουθες:

Έναρξη: $LH \rightarrow L^{\bullet} + H$

Διάδοση: $L^{\bullet} + O_2 \rightarrow LOO^{\bullet}$

$LOO^{\bullet} + LH \rightarrow LOOH + L^{\bullet}$

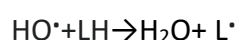
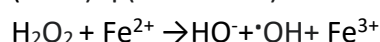
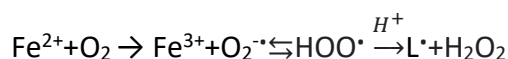
Τερματισμός: $2L^{\bullet} \rightarrow L-L$ (μη ριζικά προϊόντα)



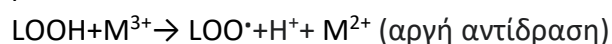
Για την έναρξη της οξειδωσης των λιπαρών, πρέπει το οξυγόνο να αντιδράσει με το διπλό δεσμό ενός ακόρεστου λιπαρού οξέος. Κατά το στάδιο της έναρξης, το μοριακό οξυγόνο, που βρίσκεται σε τριπλή κατάσταση (triplet state, 3O_2), δεν μπορεί να αντιδράσει αυθόρμητα με το λιπαρό (L-H), παρά μόνο μπορεί να δώσει εκλεκτικές αντιδράσεις με ρίζες. Επομένως, η έναρξη της οξειδωσης δεν αποτελεί αυθόρμητο φαινόμενο, με την παρουσία εκκινητών να καθίσταται απαραίτητη. Αυτοί μπορούν να δράσουν καταλυτικά τόσο με την αφαίρεση ηλεκτρονίου από το λιπίδιο (από την αλκαλική του αλυσίδα, λόγω της χαμηλότερης ενέργειας του δεσμού C-H, συγκριτικά με τους υπόλοιπους δεσμούς) ή από το οξυγόνο, όσο και με την αλλαγή της ιδιοστροφορμής (spin) του ηλεκτρονίου του οξυγόνου, με σκοπό να μπορέσει να συνδεθεί απευθείας με τον διπλό δεσμό του λιπιδίου. Αυτές οι τροποποιήσεις, δημιουργούν ευνοϊκές συνθήκες αντίδρασης προς τον σχηματισμό υδροϋπεροξειδίων και στην συνέχεια ελευθέρων ριζών. Πλέον διαδεδομένοι εκκινητές είναι τα μέταλλα, το φως (ακτινοβολίες) και η θερμότητα (Yin et al., 2011).

Τα μέταλλα (M) αποτελούν έναν πολυδιάστατο εκκινητή και μπορούν να καταλύσουν την έναρξη των αλυσιδωτών αντιδράσεων είτε με άμεσο είτε με έμμεσο τρόπο. Σημαντική προϋπόθεση των μετάλλων, που τα καθιστά ικανούς καταλύτες, είναι να μεταφέρουν μόνο ένα ηλεκτρόνιο, όπως ο σίδηρος (Fe), ο χαλκός (Cu) το μαγγάνιο (Mn), το μαγνήσιο (Mg) και το κοβάλτιο (Co) (Eskin & Shahidi, 2013). Αναλυτικότερα, η άμεση προσθήκη είναι η απλούστερη, με απευθείας μεταφορά του ενός ηλεκτρονίου του μετάλλου στον διπλό δεσμό του λιπιδίου, σε αντίθεση με την έμμεση προσθήκη, η οποία είναι σχετικά πιο περίπλοκη και επιτυγχάνεται με δύο κύριους τρόπους:

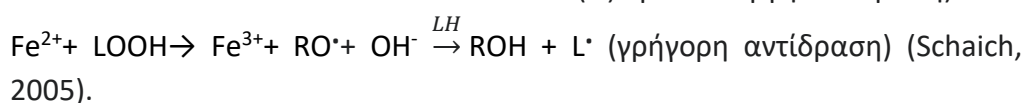
1. Την προσθήκη ριζών οξυγόνου από την αυτοοξειδωση μετάλλων, με τις παρακάτω διαδοχικές αντιδράσεις (για τον σίδηρο (Fe^{2+})) :



2. Την οξείδωση ή αναγωγή υδροϋπεροξειδίων (ROOH) που καταλύονται από μέταλλα:



Χαρακτηριστικά, για τον σίδηρο πραγματοποιούνται οι ακόλουθες κλιμακωτές αντιδράσεις:



Επιπροσθέτως, το φως (υπεριώδες ή ορατό) μπορεί να αποτελέσει εξίσου ικανό εκκινητή της οξειδωσης των λιπιδίων. Με το υπεριώδες φως (UV) είναι εφικτή η άμεση παραγωγή ελευθέρων ριζών ($\text{LH} \xrightarrow{h\nu} \text{L}^{\bullet} + \text{H}^{\bullet}$), ενώ με το ορατό φως χρειάζεται παρουσία φωτοευαίσθητοποιητών, όπως είναι οι κετόνες (RCOR) και οι χρωστικές ($\text{RCOR} \xrightarrow{h\nu} \text{RCO}^{\bullet} + \text{R}^{\bullet}$). Στην περίπτωση του ορατού, η διεργασία είναι αρκετά περίπλοκη, καθώς η διεγερμένη μορφή μπορεί να οδηγήσει τόσο στον σχηματισμό ελευθέρων ριζών των λιπιδίων όσο και στον σχηματισμό $^1\text{O}_2$ (singlet oxygen) (Eskin & Shahidi, 2013; Frankel, 2012).

Τέλος, η επιβολή θερμότητας οδηγεί σε σχάση δεσμών, οι οποίοι διαφοροποιούνται ανάλογα με την θερμοκρασία. Αναλυτικότερα, σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται σχάση δεσμών C-C και C-H και συνεπώς εκκίνηση του μηχανισμού οξειδωσης, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες επέρχεται σχάση δεσμών O-O (Schaich, 2005).

Στο στάδιο της διάδοσης, οι αλκυλικές ρίζες (L^{\bullet}), που προέκυψαν κατά το στάδιο της έναρξης, αντιδρούν ταχύτατα με το οξυγόνο, προς σχηματισμό ασταθών υπεροξειδικών ριζών (LOO^{\bullet}), οι οποίες στην συνέχεια αφαιρούν επιλεκτικά και με αργό ρυθμό υδρογόνο με χαμηλή ενέργεια συγκράτησης από άλλα ακόρεστα λιπίδια. Τελικά, παράγονται υδροϋπεροξειδία (LOOH), τα οποία αποτελούν πρωτογενή προϊόντα της οξειδωσης, και εκ νέου μία αλκυλική ρίζα, πυροδοτώντας την έναρξη ακριβώς της ίδιας διαδικασίας. Τα υδροϋπεροξειδία είναι ασταθή, με αποτέλεσμα να διασπώνται σε μη πτητικές και πτητικές ενώσεις, όπως υδρογονάνθρακες, αλδεΐδες και κετόνες, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως δευτερογενή προϊόντα οξειδωσης, μικρή ποσότητα των οποίων μπορεί να οδηγήσει σε έντονα δυσάρεστες οσμές (Frankel, 2012; Yin et al., 2011).

Ο σχηματισμός των πρωτογενών προϊόντων οξειδωσης γίνεται με βραδύ ρυθμό και αποτελεί το στάδιο (φάση) εισαγωγής-επάασης (Induction Period-IP), ενώ ο σχηματισμός των πτητικών δύσοσμων δευτερογενών προϊόντων γίνεται ταχύτατα, εφόσον κατά την διάσπαση των υδροϋπεροξειδίων ($\text{LOOH} \rightarrow \text{LO}^{\bullet} + \text{OH}^{\bullet}$), οι ρίζες LO^{\bullet} δρουν καταλυτικά. Η απώλεια των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών και η αίσθηση ταγγισμού παρατηρείται ταχύ στάδιο, δηλαδή στο δεύτερο στάδιο οξειδωσης (Frankel, 2012).

Τελικά, στο στάδιο του τερματισμού έχουν συσσωρευτεί πολλαπλές ελεύθερες ρίζες, οι οποίες τείνουν να αντιδρούν μεταξύ τους, προς σχηματισμό μη ριζικών ειδών, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:

- Σε περίπτωση πολλών ελευθέρων ριζών που αλληλεπιδρούν:
 $LOO^{\bullet} + LOO^{\bullet} \rightarrow$ μη-ριζικά προϊόντα (+O₂, υπό ατμοσφαιρική πίεση)
- Σε χαμηλές θερμοκρασίες
 $2LOO^{\bullet} \rightarrow LOOL + O_2$
- Σε χαμηλές πιέσεις και υψηλές θερμοκρασίες
 $LO^{\bullet} + L^{\bullet} \rightarrow LOL$
 $2L^{\bullet} \rightarrow L-L$
- Με παρουσία αντιοξειδωτικού (AH)
 $LOO^{\bullet} + AH \rightarrow LOOH + A^{\bullet}$ (Schaich, 2005).

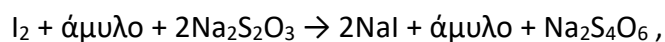
2.3.1.2 Ποσοτικοποίηση πρωτογενών και δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης λιπαρών

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των πρωτογενών και δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης των λιπαρών έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι. Ακολουθως παρουσιάζονται ενδεικτικά η διαδικασία μέτρησης του αριθμού των υπεροξειδίων, της π-ανιδίνης και των συζυγών διενίων, οι οποίες αποτέλεσαν αντικείμενο ενασχόλησης, σε εργαστηριακό επίπεδο, της παρούσας διπλωματικής.

Αριθμός υπεροξειδίων (Peroxide Value, PV)

Ο προσδιορισμός του αριθμού των υπεροξειδίων αποτελεί μία από τις συνηθέστερες διαδικασίες για την ποσοτικοποίηση του βαθμού αυτοοξείδωσης των λιπαρών οξέων. Πιο συγκεκριμένα, ποσοτικοποιεί τα πρωτογενή προϊόντα οξείδωσης και εκφράζει την περιεκτικότητα του ελαίου σε υπεροξειδικώς ενωμένο οξυγόνο, μετρούμενο σε χιλιοϊσοδύναμα ενεργού οξυγόνου (meq O₂) ανά κιλό ελαίου. Παρόλα αυτά, εφόσον αυτός ο προσδιορισμός βασίζεται εξολοκλήρου στα πρωτογενή προϊόντα οξείδωσης, πρέπει να συνδυάζεται με μεθόδους που ποσοτικοποιούν τα δευτερογενή προϊόντα, καθώς με την πάροδο της διαδικασίας αυτοοξείδωσης τα υδροϋπεροξειδία, όντας ασταθή, διασπώνται προς πτητικές και μη πτητικές ενώσεις (Talbot, 2016).

Η διαδικασία προσδιορισμού περιλαμβάνει την τιτλοδότηση διαλύματος που περιλαμβάνει το οξειδωμένο έλαιο, ιωδιούχο κάλιο, οξικό οξύ, χλωροφόρμιο και δείκτη αμύλου με θειοθειικό νάτριο, με την κατανάλωσή του να οφείλεται στο I₂, που έχει προκύψει έπειτα από μία σειρά αντιδράσεων με το ιωδιούχο κάλιο. Αναλυτικότερα λαμβάνει χώρα η αντίδραση:



με μεταβολή του χρωματισμού του διαλύματος από μπλε σε άχρωμο. Παρόλη την αποδοτικότητα, όμως, της μεθόδου, απαιτούνται μεγάλα ποσά δείγματος (3-5 g) και διαλυτών (περίπου 30 mL), οι οποίοι, όντας τοξικοί, χρήζουν προσεκτικό χειρισμό. Έτσι, έχουν γίνει ενέργειες για αντικατάστασή τους από ασφαλέστερους διαλύτες, οι οποίοι θα απαιτούνται σε μικρότερες ποσότητες, με παράδειγμα αντικατάστασης του οξικού χλωροφορμίου από το σύστημα μεθανόλης-βουτανόλης (Lønnaas, 1992).

Η τιμή του δείκτη PV χαρακτηρίζεται από κρίσιμα όρια, πάνω από τα οποία ένα έλαιο κρίνεται ακατάλληλο, με εμφάνιση δυσάρεστης γεύσης και οσμής, ενώ παράλληλα μπορεί να έχει νευροτοξική δράση και σε περίπτωση που είναι βρώσιμο να οδηγεί σε τροφικές δηλητηριάσεις. Γι' αυτό το λόγο, είναι αναγκαία η συχνή παρακολούθηση της τιμής του δείκτη PV, η οποία κάποια στιγμή παρουσιάζει, ξαφνικά, ταχεία αύξηση. Αυτό οφείλεται στην φάση διάδοσης της οξείδωσης, στην οποία έχουν καταναλωθεί πλήρως όλα τα αντιοξειδωτικά του συστήματος και ασφαλώς υποβαθμίζεται ποιοτικά το έλαιο (Gotoh & Wada, 2006). Για να αποφευχθεί η χρήση ενός ταγγισμένου και μη αποδεκτού ελαίου, έχει οριστεί ως γενικός κανόνας ότι η τιμή του αριθμού υπεροξειδίων δεν πρέπει να ξεπερνά τα 20 meq O₂/ kg ελαίου (Connel, 1975).

Αριθμός π-ανισιδίνης (p-Anisidine Value, p-AV)

Ο προσδιορισμός του αριθμού π-ανισιδίνης ποσοτικοποιεί τα δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης, δηλαδή τις αλδεϋδομάδες που προκύπτουν από την διάσπαση των υπεροξειδίων. Έτσι, καθίσταται αντικειμενική μέθοδος για συστήματα τροφίμων μακράς αποθήκευσης, στα οποία έχει επέλθει αποικοδόμηση των πρωτογενών προϊόντων οξείδωσης (Van Der Merwe et al., 2004). Στηρίζεται στην φωτομέτρηση κιτρινωπού διαλύματος ελαίου με ισοοκτάνιο και π-ανισιδίνη διαλυμένη σε οξικό οξύ σε μήκος κύματος ίσο με 350 nm, στο οποίο το προαναφερόμενο μείγμα έχει μέγιστη απορρόφηση. Προσοχή δίνεται στα έλαια με έντονο χρωματισμό, καθώς υπάρχει πιθανότητα να απορροφούν σε μεγαλύτερο μήκος κύματος, με την μέθοδο να κρίνεται ακατάλληλη (Irwin & Hedges, 2004).

Συζυγή διένια (Conjugated dienes)

Στα αρχικά στάδια της οξείδωσης, ο σχηματισμός ελευθέρων ριζών προκαλεί μετάπτωση του διπλού δεσμού C-C, ο οποίος παρατηρείται στην φυσική ακόρεστη κατάσταση (C=C-C=C), δημιουργώντας συζυγή διένια (C=C-C=C), τα οποία απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία στα 231-235 nm. Πρακτικά, η απορρόφηση σε αυτά τα μήκη κύματος οφείλεται στα συζυγή διένια και στα υδροϋπεροξείδια,

καθιστώντας τη μέτρησή τους έναν ικανοποιητικό δείκτη ποσοτικοποίησης της πρωτογενούς οξείδωσης (Kong & Singh, 2011).

2.3.1.3 Παράμετροι που επιδρούν στην σταθερότητα και την διατηρησιμότητα των λιπαρών

Λόγω των φαινομένων οξείδωσης που υποβαθμίζουν τα λιπαρά και κατά συνέπεια τα τρόφιμα που τα περιέχουν, είναι αναγκαία η μελέτη των συνθηκών που ευνοούν τέτοιες αντιδράσεις, αποσκοπώντας τελικά στον έλεγχό τους και στην επέκταση της διατηρησιμότητας των τροφίμων. Οι βασικότεροι παράμετροι που επηρεάζουν την οξείδωση των λιπαρών είναι η χημική τους σύσταση, η ενεργότητα νερού του τροφίμου, καθώς και η θερμοκρασία και συγκέντρωση οξυγόνου του περιβάλλοντος αποθήκευσής τους.

Χημική σύσταση

Αναφορικά με την χημική σύσταση των λιπιδίων, ο βαθμός ακορεστότητας και η διαμόρφωσή τους αποτελούν βασικές παραμέτρους επίδρασης στον ρυθμό οξείδωσής τους. Πιο συγκεκριμένα, αύξηση του βαθμού ακορεστότητας των λιπαρών οξέων οδηγεί εξίσου σε αύξηση του ρυθμού οξείδωσης. Έτσι, συστήματα που περιέχουν λιπαρά με τουλάχιστον τρεις διπλούς δεσμούς, παρουσιάζουν αυξημένο ρυθμό οξείδωσης, χωρίς αυτός να επιταχύνεται προοδευτικά με αύξηση του πλήθους των διπλών δεσμών. Σύμφωνα με αυτό, τα έντονα φαινόμενα οξείδωσης στα ιχθυέλαια είναι αναπόφευκτα, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε ακόρεστα λιπαρά οξέα (εικοσιδυοεξανοϊκό, DHA και εικοσαπεντανοϊκό, EPA) (Schaich, 2005). Παράλληλα, εξίσου σημαντικό ρόλο κατέχει η φύση του λιπαρού οξέος, δηλαδή η διαμόρφωσή του σε cis (π.χ. ελαιϊκό οξύ) ή trans (π.χ. ελαιϊδικό οξύ), με την πρώτη διαμόρφωση να οξειδώνεται ευκολότερα (Sargis & Subbaiah, 2003; Talbot, 2016).

Ενεργότητα νερού

Η ενεργότητα νερού του τροφίμου επηρεάζει την οξείδωση των λιπών σχετικά περίπλοκα, χωρίς να χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη τάση. Για χαμηλές έως μέσες τιμές ενεργότητας νερού (a_w έως 0.3-0.4), αύξηση της τιμής a_w οδηγεί σε μείωση του ρυθμού οξείδωσης, μέχρι ένα ελάχιστο σημείο. Ακολούθως, ο ρυθμός αυξάνεται, παρουσιάζοντας ξανά πτώση σε τιμές ενεργότητας ~ 0.7 (Σχήμα 3.2). Γενικά, σε υψηλές ενεργότητες νερού επέρχεται αυξημένη κινητικότητα των εκκινητών της οξείδωσης (μέταλλα), με ταυτόχρονη διόγκωση του τροφίμου και ευκολότερη

διάχυση οξυγόνου μέσω των πόρων. Αντίθετα, πολύ ξηρά τρόφιμα παρουσιάζουν αυξημένο βαθμό οξείδωσης συγκριτικά με συστήματα μέσης ενεργότητας, γεγονός που στηρίζεται στην απώλεια του προστατευτικού στρώματος διαλυτοποίησης του νερού, το οποίο βρίσκεται περιμετρικά των λιπιδικών υδροϋπεροξειδίων (Chen et al., 2011).

Θερμοκρασία

Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας αποθήκευσης ενός τροφίμου πλούσιο σε λιπαρά συνεπάγεται αύξηση του ρυθμού οξείδωσής του. Παράλληλα, σε υψηλές θερμοκρασίες επέρχεται διάσπαση και εξάτμιση των αντιοξειδωτικών καθώς και απενεργοποίηση ενζύμων με αντιοξειδωτική δράση, λόγω εκδήλωσης φαινομένων μετουσίωσης. Παρόλα αυτά, μία ενδεχόμενη αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί ταυτόχρονα σε αυξημένη διαλυτότητα οξυγόνου, η οποία συντελεί στην μείωση του ρυθμού οξείδωσης (Damodaran & Parkin, 2017).

Συγκέντρωση οξυγόνου

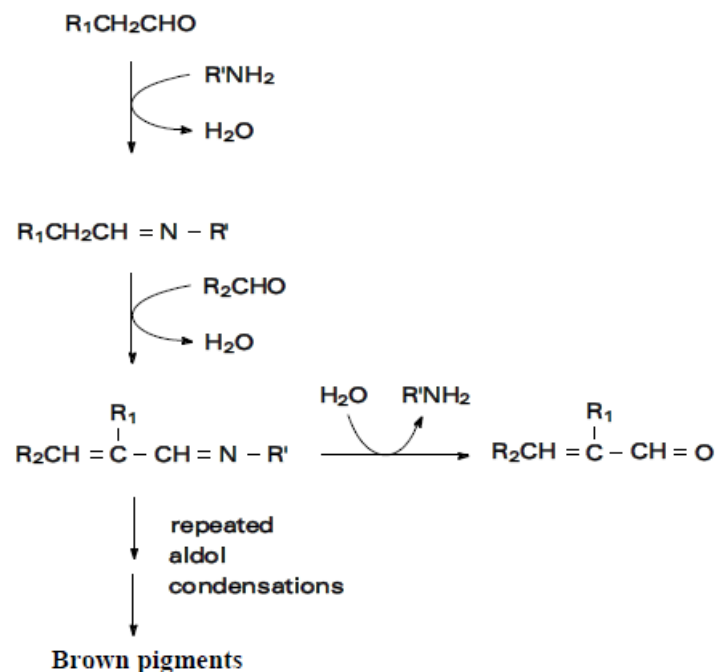
Για την αναστολή των αντιδράσεων οξείδωσης των λιπαρών είναι απαραίτητη η μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσης οξυγόνου, με την απομάκρυνσή του να είναι ιδιαίτερα δύσκολη, λόγω της υψηλής διαλυτότητάς του στα έλαια. Σημειώνεται ότι η προσθήκη οξυγόνου στην αλκυλική ρίζα γίνεται με διάχυση και έτσι κρίνεται απαραίτητη η μείωση του οξυγόνου σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Για παράδειγμα, αναφορικά με τα ξηρά τρόφιμα, αύξηση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο σε τιμές μεγαλύτερες του 10%, δεν οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση των φαινομένων οξείδωσης. Έτσι, αποτελεσματική κρίνεται, συνήθως, η εφαρμογή συνθηκών κενού (Damodaran & Parkin, 2017; Labuza, 1984).

2.3.2 Μεταβολή χρώματος-Αντιδράσεις αμαύρωσης

Η μεταβολή του χρώματος, μέσω αντιδράσεων αμαύρωσης, αποτελεί οπτική ένδειξη αλλαγών που έχουν λάβει χώρα στο τρόφιμο και καθίσταται ικανός δείκτης εκτίμησης φαινομένων ποιοτικής υποβάθμισης. Αναλυτικότερα, διεξάγονται ενζυμικές ή μη ενζυμικές αντιδράσεις αμαύρωσης, με την δεύτερη κατηγορία να πυροδοτείται μέσω αντιδράσεων οξείδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων, οι οποίες αναλύθηκαν στην ενότητα 2.3.1. Επιπλέον, μία μεγάλη κατηγορία μη ενζυμικών αντιδράσεων αμαύρωσης αποτελούν και οι αντιδράσεις Maillard, οι οποίες λαμβάνουν χώρα μεταξύ αναγωγικών σακχάρων και αμινομάδων που βρίσκονται σε αμινοξέα, πεπτίδια και πρωτεΐνες. Ωστόσο στο τρόφιμο που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική

εργασία, δεν περιέχονταν σάκχαρα και επομένως οι συγκεκριμένες αντιδράσεις δεν θα αναλυθούν περαιτέρω (Labuza, 1984).

Κατά τη διαδικασία της οξείδωσης, τα πρωτογενή προϊόντα είναι ιδιαίτερα ασταθή, λαμβάνοντας μέρος σε πολυσύνθετες αντιδράσεις προς παραγωγή πολλαπλών ενώσεων ποικίλων μοριακών βαρών, ενώ ταυτόχρονα πολυμερίζονται στα επόμενα στάδια οξείδωσης και τελικά παράγουν σκούρα-καφέ προϊόντα. Εκτός αυτών, τα προϊόντα της οξείδωσης, κυρίως της δευτεροταγούς (π.χ. αλδεΐδες, κετόνες), συνδυάζονται με αμινοξέα και πρωτεΐνες μέσω υδρόφοβων δεσμών ή δεσμών οξυγόνου και έπειτα από μία σειρά διαδοχικών αλληλεπιδράσεων, οδηγούν στην αμαύρωση του δείγματος, με την παραγωγή σκουρόχρωμων ενώσεων. Ενδεικτικά, οι καρβονυλικές ενώσεις, οι οποίες δημιουργούνται μέσω της οξείδωσης των λιπιδίων, αντιδρούν με τα αμινοξέα προς παραγωγή βάσεων Schiff (ιμίνες, $RHC=NR'$). Αυτές πολυμερίζονται, μέσω αλληπάλληλων συμπυκνώσεων της αλδόζης, προς τον σχηματισμό διμερών και μακρομορίων καφέ χρώματος, με τον μηχανισμό αυτό να αποτυπώνεται στο σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4: Σχηματισμός καφέ χρωματισμών μέσω συμπύκνωσης αλδόλης.

Χαρακτηριστική αλδεΐδη που λαμβάνει χώρα σε τέτοιες αντιδράσεις μη ενζυμικής αμαύρωσης αποτελεί η μηλονοδιαλδεΐδη (Malondialdehyde (MDA)), ενώ παράλληλα έχει επιβεβαιωθεί και η δράση άλλων χαμηλού μοριακού βάρους αλδεϋδών (π.χ. 2-alkenals, 2,4-decadienal, 4,5-epoxy-2-alkenols, hexanal) (Bragadóttir et al., 2007; Hidalgo J. & Zamora, 2000).

Συνεπώς, η αμαύρωση τροφίμων πλούσια σε ακόρεστα λιπαρά οξέα, είναι άμεση συνέπεια της οξειδωσης τους, αποτελώντας έναν επιπρόσθετο ποσοτικό δείκτη της ποιοτικής υποβάθμισης.

Κεφάλαιο 3. Κινητική μελέτη αντιδράσεων υποβάθμισης ποιότητας συσκευασμένων αφυδατωμένων τροφίμων

3.1 Εισαγωγή

Όπως προαναφέρθηκε στην ενότητα 2.3, η ποιότητα των τροφίμων αποτελεί μία δυναμική κατάσταση με φθίνουσα τάση, οδηγώντας στην τελική υποβάθμισή τους. Πιο συγκεκριμένα, λαμβάνουν χώρα φυσικές, χημικές, βιοχημικές και μικροβιολογικές, κυρίως, αντιδράσεις, οι οποίες συχνά είναι αλληλένδετες (Singh & Cadwallader, 2004; Kong & Singh, 2016). Στην περίπτωση των αφυδατωμένων τροφίμων, κυριαρχούν οι αντιδράσεις της οξειδωσης των λιπαρών, της μη-ενζυμικής αμαύρωσης και η απώλεια υφής και θρεπτικών συστατικών, άρρηκτα επηρεαζόμενες από την συσκευασία του. Αυτές εκφράζονται από χαρακτηριστικούς δείκτες και αντίστοιχα κρίσιμα όρια, πέραν των οποίων ένα τρόφιμο καθίσταται εκτός προδιαγραφών και συνήθως ακατάλληλο για βρώση. Παραδείγματα αποτελούν η μέτρηση του χρώματος σε περιπτώσεις αμαύρωσης, ενώ αναφορικά με τον οξειδωτικό ταγγισμό, χρησιμοποιούνται ευρέως μετρήσεις δεικτών, όπως PV, p-AV και K₂₃₂.

Με δεδομένες, λοιπόν, τις αντιδράσεις ποιοτικής υποβάθμισης και τους αντίστοιχους δείκτες ποιότητας, κρίνεται απαραίτητη η περιγραφή τους μέσω μαθηματικών μοντέλων. Μέσω αυτών, μπορούν να προσδιοριστούν αφενός ο ρυθμός της αντίδρασης και αφετέρου να προβλεφθεί η διατηρησιμότητα του τροφίμου, σε συγκεκριμένες συνθήκες αποθήκευσης. Παράλληλα, εφόσον οι αντιδράσεις είναι συνάρτηση πολλών παραμέτρων, όπως αυτών της θερμοκρασίας, της ενεργότητας νερού και της διαπερατότητας του υλικού συσκευασίας σε υδρατμούς και αέρια, μπορούν να ρυθμιστούν κατάλληλα οι συνθήκες αποθήκευσής του προκειμένου να επιτευχθεί η επιδιωκόμενη διατηρησιμότητα του συστήματος (Παπαδάκης, 2018).

3.2 Κινητική αντιδράσεων ποιοτικής υποβάθμισης τροφίμων

Κατά τις αντιδράσεις ποιοτικής υποβάθμισης των τροφίμων παρατηρείται είτε η καταστροφή ενός ωφέλιμου συστατικού (A), είτε η παραγωγή ενός ανεπιθύμητου (B), με τις συγκεντρώσεις αυτών να είναι μετρήσιμα μεγέθη, αποτελώντας, έτσι, δείκτες ποιότητας (quality factor). Επομένως, ο ρυθμός της αντίδρασης (r) μπορεί να δοθεί σύμφωνα με τις ακόλουθες σχέσεις:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^n \quad (3.1)$$

$$r = \frac{d[B]}{dt} = k' \cdot [B]^{n'} \quad (3.2)$$

όπου k, k' οι σταθερές της ταχύτητας και n, n' οι τάξεις των αντιδράσεων καταστροφής του επιθυμητού και παραγωγής του ανεπιθύμητου συστατικού, αντίστοιχα. Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης (k) είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων και επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά του τροφίμου, την συσκευασία του και τις συνθήκες του περιβάλλοντος αποθήκευσης, όπως την θερμοκρασία και την σχετική υγρασία. Αναφορικά με την τάξη της αντίδρασης (n), η τιμή της διαφοροποιείται με βάση το είδος της, λαμβάνοντας, στις περισσότερες δράσεις απώλειας ποιότητας στα τρόφιμα, συνήθως τιμές 0 και 1 (ψευδο-μηδενικής και πρώτης τάξης, αντίστοιχα).

Ολοκληρώνοντας τις σχέσεις 3.1 και 3.2, προκύπτει η συνάρτηση ποιότητας, Q , του τροφίμου, ίση με:

$$Q(A) = - \int_{A_0}^A \frac{d[A]}{A^n} = k \cdot t \quad (3.3)$$

$$\text{και } Q(B) = \int_{B_0}^B \frac{d[B]}{B^{n'}} = k' \cdot t \quad (3.4)$$

όπου A_0 και B_0 οι αρχικές συγκεντρώσεις των συστατικών A και B , αντίστοιχα (Van Boekel, 2008).

Γνωρίζοντας, επιπλέον, την τάξη της αντίδρασης (n), με δεδομένο ότι η σταθερά k παραμένει αμετάβλητη, η συνάρτηση της ποιότητας για το συστατικό A μπορεί να προσδιοριστεί από τις σχέσεις του Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Συνάρτηση ποιότητας για διαφορετικές τάξεις αντίδρασης ωφέλιμου συστατικού A (Taoukis et al., 1997).

ΤΑΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ (n)	ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ A
0	$[A]_0 - [A]_t$
1	$\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_t} \right)$
2	$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0}$
$n, \text{ για } n \neq 1$	$\frac{1}{n-1} ([A]_t^{1-n} - [A]_0^{1-n})$

Χαρακτηριστικά, το μη ενζυμικό μαύρισμα (αντίδραση Maillard) αποτελεί αντίδραση ψευδο-μηδενικής τάξης, ενώ συνήθως ως αντιδράσεις πρώτης τάξης αναφέρονται η απώλεια βιταμινών και η μικροβιολογική ανάπτυξη. Συμπληρωματικά, οι δεύτερης τάξης αντιδράσεις είναι πιο σπάνιες, με παράδειγμα εφαρμογής την αποσύνθεση της θειαμίνης από το φιλέτο σολομού, με επιβολή θέρμανσης (Kong & Singh, 2016; Taoukis et al., 1997).

3.3 Παράγοντες που επιδρούν στο ρυθμό των αντιδράσεων ποιοτικής υποβάθμισης

Η μελέτη της επίδρασης παραγόντων που έχουν αντίκτυπο στην τιμή της σταθεράς (k) του ρυθμού των αντιδράσεων είναι απαραίτητη. Βασικότεροι, μεταξύ άλλων, είναι η θερμοκρασία και η ενεργότητα του νερού, οι οποίοι θα αναλυθούν παρακάτω. Επιπλέον, η συσκευασία που επιλέγεται για την αποθήκευση του τροφίμου είναι κρίσιμη, καθώς επηρεάζει άμεσα τον ρυθμό ποιοτικής αλλοίωσης και θα περιγραφεί στην ενότητα 3.4.

3.3.1 Επίδραση θερμοκρασίας

Βασικό μοντέλο περιγραφής της επίδρασης της θερμοκρασίας στην σταθερά (k) του ρυθμού αντίδρασης αποτελεί το ευρέως διαδεδομένο μοντέλο Arrhenius, για το οποίο ισχύει:

$$k = k_A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (3.5)$$

και μπορεί να μετασχηματιστεί, με τη χρήση της κατάλληλης θερμοκρασίας αναφοράς, T_{ref} , ως εξής:

$$k = k_{T_{ref}} \cdot e^{-\frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)} \quad (3.6)$$

όπου k, k_{ref} οι σταθερές του ρυθμού αντίδρασης στις απόλυτες θερμοκρασίες T, T_{ref} (σε βαθμούς K), αντίστοιχα, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης [σε J/mol], R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, ίση με $8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$, T η απόλυτη θερμοκρασία αποθήκευσης [K] και T_{ref} η θερμοκρασία αναφοράς [K], όπου σε καταστάσεις αποθήκευσης τροφίμων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ισούται με 300K.

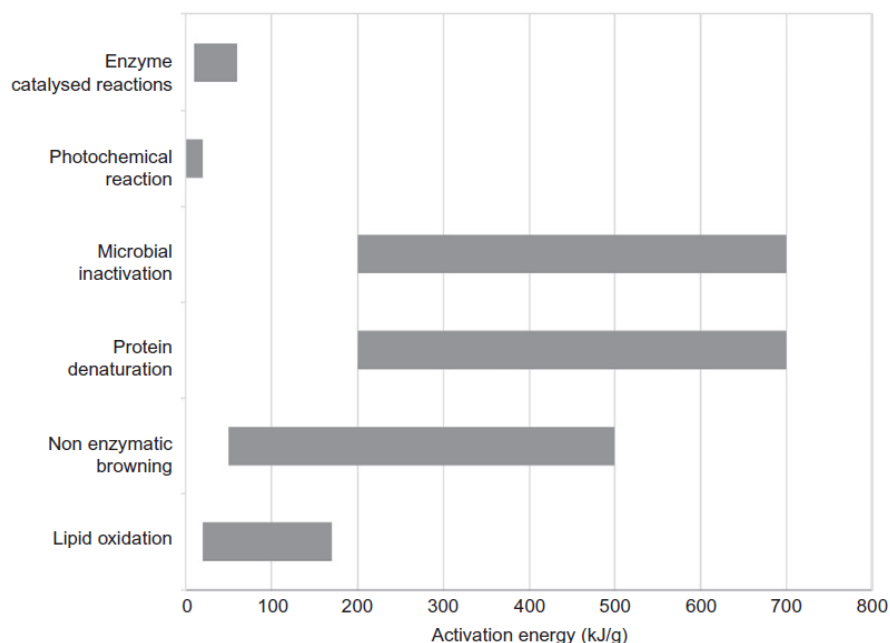
Συχνά, οι σχέσεις 3.5 και 3.6 παρουσιάζονται στην λογαριθμική τους μορφή, δηλαδή:

$$\ln k = \ln k_A - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.7)$$

$$\text{και } \ln k = \ln k_{T_{ref}} - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right) \quad (3.8)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις (3.7 και 3.8) αναπαρίστανται γραφικά σε διαγράμματα $\ln k$ συναρτήσεως των $\left(\frac{1}{T}\right)$ και $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)$, αντίστοιχα, από την κλίση των οποίων $\left(\frac{E_a}{R}\right)$, μπορεί να προσδιοριστεί η ενέργεια ενεργοποίησης. Σημειώνεται ότι για τον υπολογισμό των βέλτιστων παραμέτρων της εξίσωσης Arrhenius απαιτούνται τουλάχιστον 5 με 6 ζεύγη σταθερών αντίδρασης (k) και θερμοκρασίας (T) (Taoukis et al., 1997).

Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) αποτελεί μέτρο ευαισθησίας της ταχύτητας μίας αντίδρασης σε σχέση με την θερμοκρασία και η τιμή της ποικίλει ανάλογα με το είδος της αντίδρασης. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζονται τυπικά εύρη της E_a χαρακτηριστικών αντιδράσεων που παρατηρούνται σε συστήματα τροφίμων.



Σχήμα 3.1: Τυπικά εύρη ενέργειων ενεργοποίησης (E_a) για χαρακτηριστικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε συστήματα τροφίμων (Calligaris et al., 2019).

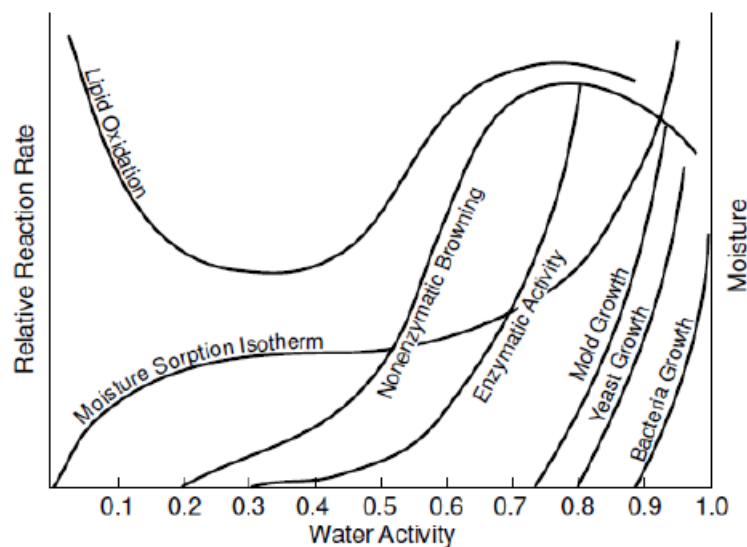
Παρόλη την σημαντικότητα και την ευρεία χρήση του μοντέλου Arrhenius, σε ορισμένες περιπτώσεις σημειώνονται αποκλίσεις. Χαρακτηριστικά παραδείγματα, στα οποία δεν ενδείκνυται η εφαρμογή του, αποτελούν η αλλαγή φάσης του νερού κατά την κατάψυξη-απόψυξη των τροφίμων, η κρυσταλλοποίηση των υδατανθράκων με μείωση της θερμοκρασίας και η μεταβολή των λιπών από στερεά σε υγρά (Templeman et al., 1977).

Εμπειρικά θεωρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C , ο ρυθμός των αντιδράσεων διπλασιάζεται. Παράδειγμα αποτελούν πειράματα που έχουν διεξαχθεί σε ιχθυέλαια, κατά τα οποία βρέθηκε ότι ο χρόνος διατηρησιμότητάς τους διπλασιάστηκε με μείωση της θερμοκρασίας από 4°C σε -18°C , με πιθανές διαφοροποιήσεις ανάλογα με το είδος του ιχθυηρού, από το οποίο προήλθαν (Boran et al., 2006; Johnson & Decker, 2015). Αυτή η μεταβολή του ρυθμού με αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C αποτυπώνεται στην τιμή Q_{10} , η οποία πρακτικά εκφράζει τον ρυθμό της αντίδρασης σε θερμοκρασία κατά 10°C μεγαλύτερη, από την αντίστοιχη υπό μελέτη θερμοκρασία. Προκύπτει από τον συνδυασμό των τιμών k , οι οποίοι δίνονται από την σχέση Arrhenius για θερμοκρασίες T και $T+10^{\circ}\text{C}$, και ορίζεται, τελικά, από την σχέση:

$$Q_{10} = \frac{k_{T+10}}{k_T} \cdot \frac{\exp\left(\frac{E_A}{R(T+10)}\right)}{\exp\left(\frac{E_A}{RT}\right)} = \exp\left(\frac{10 \cdot E_A}{RT(T+10)}\right) \quad (3.9) \text{ (Mizrahi, 2004).}$$

3.3.2 Επίδραση ενεργότητας νερού

Ο έλεγχος και η διατήρηση της ενεργότητας νερού σε ένα συγκεκριμένο εύρος, κατά την αποθήκευση τροφίμων, είναι αναγκαία, εξαιτίας της έντονης επίδρασής της στην ταχύτητα των αντιδράσεων ποιοτικής υποβάθμισης, όπως αποτυπώνεται συνοπτικά στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Χάρτης σταθερότητας των τροφίμων (food stability map). Επίδραση της ενεργότητας του νερού των τροφίμων στο ρυθμό των αντιδράσεων ποιοτικής τους υποβάθμισης (Labuza et al., 1970).

Αναλυτικότερα, αποτυπώνονται τα κρίσιμα όρια ανάπτυξης των μικροοργανισμών και επιτάχυνσης ή έναρξης αντιδράσεων και έτσι μπορούν να ρυθμιστούν κατάλληλα οι συνθήκες διατήρησης των τροφίμων, ώστε να επέλθει σταθερότητα και επιβράδυνση της ποιοτικής τους υποβάθμισης. Από άποψη ασφάλειας, σε ενεργότητες νερού μικρότερες από 0.85-0.86 παρατηρείται αδυναμία ανάπτυξης παθογόνων μικροοργανισμών, με βάση το ανθεκτικότερο βακτήριο *Staphylococcus aureus*, ενώ παράλληλα αναφορικά με θέματα ποιότητας, άμεσα σχετιζόμενα με αλλοιογόνους μικροοργανισμούς, ζύμες και μύκητες, οι οποίοι μεταβάλλουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων, τίθεται ως όριο δράσης τους το εύρος ενεργότητας νερού 0.6-0.7. Τελικά, για τιμές a_w 0.2-0.6, το τρόφιμο χαρακτηρίζεται

ξηρό (αφυδατωμένο) και είναι μικροβιολογικά σταθερό, εφόσον εξασφαλίζεται η μη ανάπτυξη μικροοργανισμών και η συνεπαγόμενη παραγωγή τοξινών τους.

Συμπληρωματικά, τα ξηρά τρόφιμα παρουσιάζουν ένα μέγιστο όριο, πάνω από το οποίο παρατηρείται ξαφνική αύξηση των αντιδράσεων ποιοτικής υποβάθμισης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν τα κράκερ, το αλεύρι και ο στιγμιαίος καφές σε μορφή σκόνης με μέγιστα όρια 0.43, 0.65 και 0.45, αντίστοιχα. Επιπλέον, τα μέσης υγρασίας τρόφιμα, IMF, Intermediate Moisture Foods ($a_w=0.5-0.7$) επιδεικνύουν μία διαφορετική συμπεριφορά με μεταβολή των μηχανικών τους ιδιοτήτων (αύξηση σκληρότητας) σε περίπτωση μείωσης της ενεργότητας νερού τους (Rizvi, 1995).

3.4 Συσκευασία και διατηρησιμότητα τροφίμων

3.4.1 Είδη και βασικός ρόλος υλικών συσκευασίας

Η συσκευασία αποτελεί ένα από τα βασικότερα στάδια της επεξεργασίας των τροφίμων, με πολύπλευρη σημασία. Αναλυτικότερα, ο ρόλος της επεκτείνεται αφενός σε θέματα προστασίας και εγκλεισμού του τροφίμου και αφετέρου σε λόγους ευκολίας και επικοινωνίας. Συσκευάζοντας ένα προϊόν, καθίσταται ευκολότερη η μεριδοποίηση, η μεταφορά και η διανομή του, ενώ παράλληλα προστατεύεται από το εξωτερικό περιβάλλον (π.χ. ατμοσφαιρικό οξυγόνο, σχετική υγρασία), με άμεση επίδραση στην διατηρησιμότητά του. Ταυτόχρονα, οι συσκευασίες προσδίδουν στο σκεύασμα χαρακτηριστικά, που διευκολύνουν την κατανάλωσή του, όπως άνοιγμα με εύκολη επανασφράγιση, καθώς επίσης παρέχουν στο καταναλωτικό κοινό βασικές πληροφορίες του προϊόντος (π.χ. διατροφική αξία) και εξυπηρετούν σκοπούς προώθησής του (Singh & Heldman, 2013).

Επιπρόσθετα, αναλογιζόμενοι τους παραπάνω ρόλους της συσκευασίας, ουσιαστικό ενδιαφέρον πρέπει να δοθεί στην αποτελεσματικότητά της, ώστε να μειωθούν οι απώλειες τροφίμων που οφείλονται σε προβλήματα της συσκευασίας (Marsh, 2001). Χαρακτηριστικά, έως και 25% των ολικών απορριμμάτων ενός σύγχρονου νοικοκυριού οφείλονται σε τέτοιες δυσλειτουργίες, με κύρια αίτια την διαρροή του προϊόντος, λόγω δύσχρηστης συσκευασίας και την αλλοίωση της ποιότητας του περιεχόμενου τροφίμου, εξαιτίας μη προστατευτικού φραγμού μεταξύ αυτού και εξωτερικού περιβάλλοντος (Williams et al., 2012; Wohner et al., 2019).

Ο εξελισσόμενος κλάδος της συσκευασίας προσφέρει ευρύ φάσμα υλικών, με βασικά τα μέταλλα, το γυαλί, τα πολυμερή και το χαρτί. Η επιλογή του κατάλληλου συσκευαστικού υλικού είναι συνάρτηση πολλαπλών παραμέτρων, οι οποίες αφορούν τόσο το τρόφιμο, όσο και τα επιδιωκόμενα τελικά χαρακτηριστικά της συσκευασίας. Γνωρίσματα όπως το σχήμα, το μέγεθος, ο χρωματισμός και οι εκτυπώσεις (ετικέτες) αποτελούν κατευθυντήριες οδούς στην εύρεση του βέλτιστου υλικού, σε συνδυασμό πάντα με την επιθυμητή διατηρησιμότητα του τροφίμου, το οποίο πρόκειται να

συσκευαστεί (Gupta & Dudeja, 2017). Επιπλέον, η συσκευασία μπορεί να απαρτίζεται από περισσότερα, του ενός, επίπεδα, με το κύριο να έρχεται σε άμεση επαφή με το τρόφιμο, περικλειόμενο από το δευτερεύον (εξωτερικό), σε περιπτώσεις, για παράδειγμα, ομαδοποίησης ήδη συσκευασμένων προϊόντων (Berk, 2018).

Τέλος, θέματα περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος, όπως η δυνατότητα βιοαποικοδόμησης και ανακυκλωσιμότητας των υλικών συσκευασίας, κυριαρχούν. Τα μη βιοαποικοδομήσιμα πλαστικά συσσωρεύονται ως απορρίμματα και οδηγούν σε πληθώρα αρνητικών επιπτώσεων, όπως η ρύπανση των υδάτων, η θανάτωση της υδρόβιας ζωής και η απελευθέρωση βλαβερών αερίων, κατά την αποτέφρωσή τους (π.χ. διοξείδιο του άνθρακα). Για τον μετριασμό τέτοιων φαινομένων, σε συνδυασμό με την γενικότερη παγκόσμια τάση για κυκλική οικονομία, ενισχύεται η παραγωγή των λεγόμενων «πράσινων υλικών», τα οποία είναι ανανεώσιμα, αποικοδομήσιμα και ανακυκλώσιμα (Shaikh et al., 2021). Χαρακτηριστικό παράδειγμα με έντονη παρουσία στον κλάδο, αποτελεί το πολυγαλακτικό οξύ (Polylactic acid, PLA), το οποίο σύμφωνα με δεδομένα του 2022, αποτέλεσε το 20.7% της παγκόσμιας παραγωγής βιοπλαστικών και ανήλθε περίπου στα 460 εκατομμύρια κιλά (European Bioplastics, 2022). Το PLA παράγεται μέσω πολυμερισμού του μονομερούς λακτιδίου, είναι θερμοπλαστικό, με υψηλή διαφάνεια και υψηλό μοριακό βάρος, ενώ παράλληλα χαρακτηρίζεται από άκρως ωφέλιμες μηχανικές ιδιότητες (π.χ. αντοχή σε εφελκισμό) (Hagen, 2012; Singla & Mehta, 2012). Έτσι, οι εφαρμογές του είναι πολλαπλές, με ενδεικτική την παρουσία του στην βιομηχανία τροφίμων, ως υλικό συσκευασίας, αλλά και στην ιατρική και φαρμακευτική, αποτελώντας για παράδειγμα φορέα φαρμάκων και υλικό χειρουργικών ραμμάτων (DeStefano et al., 2020; Lagarón, 2011).

3.4.2 Αιτίες εκδήλωσης προβλημάτων σε ποιότητα και ασφάλεια συσκευασμένων τροφίμων

Παρόλο που οι βασικοί στόχοι συσκευασίας συστημάτων τροφίμων είναι η προστασία και η απομόνωσή τους, συχνά παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις τόσο με το υλικό συσκευασίας όσο και με το εξωτερικό περιβάλλον, οδηγώντας σε θέματα ασφάλειας και ποιότητας του τροφίμου.

Συχνά εκδηλώνονται αμφίδρομα φαινόμενα διαπέρασης αερίων, υδρατμών και αρωμάτων, δηλαδή από το περιβάλλον προς το εσωτερικό της συσκευασίας και αντίστροφα. Αναλυτικότερα, σημαντική είναι η εισροή οξυγόνου που πυροδοτεί φαινόμενα οξείδωσης και μεταβολές σε οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, αλλά και η εκροή διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), σε περιπτώσεις, για παράδειγμα, αποθήκευσης φυτικού ιστού, ο οποίος αναπνέει. Αναφορικά με τους υδρατμούς, οδηγούν σε μεταβολές υφής, τόσο κατά την είσοδο όσο και την έξοδό τους, ενώ παράλληλα μία αύξηση στην περιεχόμενη υγρασία εντός συσκευασίας μπορεί να εντείνει την

μικροβιολογική ανάπτυξη. Επιπλέον, ασταθή πολυμερικά υλικά συσκευασίας μπορούν να προβούν τοξικά, με μετανάστευση συστατικών τους στο περιεχόμενο τρόφιμο και να προκαλέσουν προβλήματα υγείας στους καταναλωτές (Linssen & Roozen, 1994).

3.4.3 Διαπερατότητα υλικού συσκευασίας

3.4.3.1 Γενικά στοιχεία διαπερατότητας αερίων και υδρατμών

Όπως προαναφέρθηκε, κατά την αποθήκευση τροφίμων εντός υλικών συσκευασίας (κυρίως σε πολυμερή), παρατηρείται συχνά διαπέραση αερίων και υδρατμών μέσω διάχυσης από την μία πλευρά του φύλλου αποθήκευσης στην άλλη. Αυτή τη μεταφορά προς μία κατεύθυνση (από πλευρά 1 προς πλευρά 2) και σε μόνιμες συνθήκες περιγράφεται αποτελεσματικά από τον νόμο του Fick σύμφωνα με την σχέση:

$$J = -D \cdot \frac{C_1 - C_2}{\Delta x} \quad (3.10)$$

η οποία σε περίπτωση αερίου χαμηλών συγκεντρώσεων μετασχηματίζεται στην ακόλουθη:

$$J = -D \cdot \frac{S \cdot (p_1 - p_2)}{\Delta x} = -P \cdot \frac{(p_1 - p_2)}{\Delta x} \quad (3.11)$$

όπου: J ο ρυθμός μεταφοράς αερίου ή ατμού [moles/s], A η επιφάνεια διάχυσης [cm²], D ο συντελεστής διάχυσης [cm²/s] (προϋπόθεση: ανεξάρτητος της συγκέντρωσης), C₁ και C₂ οι συγκεντρώσεις στις δύο επιφάνειες [mol/cm³], S ο συντελεστής διαλυτότητας του αερίου στο πολυμερές (προϋπόθεση: ανεξάρτητος της συγκέντρωσης), P ο συντελεστής διαπερατότητας (ίσος με S·D), p₁ και p₂ οι μερικές πιέσεις στις δύο επιφάνειες και Δx το πάχος του υλικού συσκευασίας [cm].

Ο συντελεστής διαπερατότητας P, αποτελεί κρίσιμο μέγεθος κατά την μελέτη διαπερατότητας υλικών συσκευασίας με διαστάσεις: $\frac{(\text{ποσότητα αερίου}) \cdot (\text{πάχος φύλλου})}{(\text{επιφάνεια}) \cdot (\text{χρόνος}) \cdot (\text{διαφορά μερικών πιέσεων})}$. Η χρησιμοποιούμενη μονάδα του κατά περιπτώσεις διαφοροποιείται, με κύρια να αποτελεί το barrer που ισούται με 1·10⁻¹⁰ [cm³(STP)cm·cm⁻²·s⁻¹·(cm Hg)⁻¹]. Παράλληλα, η εξάρτησή του από την θερμοκρασία μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από το μοντέλο Arrhenius με την εξίσωση:

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{E_p}{R \cdot T}} \quad (3.12)$$

όπου P₀ σταθερά (ανεξάρτητη της T) και E_p η ενέργεια ενεργοποίησης διαπέρασης.

Εναλλακτικά, εφόσον η μεταφορά αερίων οδηγεί σε μεταβολές της ποιότητας (Q), η σχέση 3.11 μπορεί εξίσου να παρουσιαστεί ως:

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{P}{\Delta x} \cdot A \cdot (p_1 - p_2) \quad (3.13)$$

με τον όρο $\frac{dQ}{dt}$ να ορίζεται ως ο ρυθμός διαπέρασης (permeation rate).

Βασικό αέριο ενδιαφέροντος αποτελεί το οξυγόνο, του οποίου ο ρυθμός διάδοσης εκφράζεται σε $\frac{\text{όγκο οξυγόνου}}{(\text{επιφάνεια}) \cdot (\text{χρόνος})}$ (π.χ. $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) και συμβολίζεται ως OTR (Oxygen Transmission Rate).

Επιπλέον, στην περίπτωση των υδρατμών, όπου ισχύει η σχέση $\%RH = \frac{p_w}{p_w^\circ} \cdot 100\%$, ο ρυθμός διαπέρασης δίνεται από την σχέση:

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{P}{\Delta x} \cdot A \cdot p_w^\circ \cdot \frac{(RH_1 - RH_2)}{100} \quad (3.14)$$

Τότε, η σταθερά P ορίζεται αλλιώς ως ρυθμός διάδοσης υδρατμών (Water Vapor Transmission Rate, WVTR), ο οποίος εκφράζεται σε $\frac{\text{ποσότητα υδρατμών}}{(\text{επιφάνεια}) \cdot (\text{χρόνος})}$ (π.χ. $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) (Παπαδάκης, 2018).

Σημειώνεται ότι για τα ομοιογενή φιλμ, όπου η σταθερά P εξαρτάται μόνο από το υλικό, ο όρος $\frac{P}{\Delta x}$ ορίζεται ως διαπέραση.

Κατ' αντιστοιχία με τα παραπάνω, σε περιπτώσεις πολυστρωματικού φιλμ, απαρτιζόμενο από n φύλλα, ισχύει ότι οι ρυθμοί διαπέρασης των υλικών είναι ακριβώς ίσοι και ταυτίζονται με τον ολικό και έτσι προκύπτει ότι:

$$\frac{\Delta x(\text{tot})}{P(\text{tot})} = \frac{\Delta x(i)}{P_i} + \frac{\Delta x(i+1)}{P_{(i+1)}} + \dots + \frac{\Delta x(n)}{P_{(n)}} \quad (3.15).$$

3.4.3.2 Κινητική αντιδράσεων συσκευασμένων τροφίμων

Η μαθηματική περιγραφή των αντιδράσεων υποβάθμισης συσκευασμένων τροφίμων οδηγεί σε μία πολυδιάστατη κινητική, η οποία εκτός των λοιπών παραγόντων που οδηγούν στην αλλοίωση των τροφίμων, συμπεριλαμβάνει και τις διαπερατότητες δια μέσου του υλικού συσκευασίας.

Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στα τρόφιμα που είναι ευαίσθητα στην πρόσληψη υγρασίας, με χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτό των αφυδατωμένων. Πιο συγκεκριμένα, η συσκευασία των τροφίμων εντός διαπερατού φιλμ σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας μεγαλύτερης της ενεργότητας του νερού τους, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μάζας του νερού που περιέχουν, με ρυθμό που δίνεται με τη σχέση:

$$\frac{dm_w}{dt} = W_s \cdot \frac{dm}{dt} \quad (3.16)$$

όπου m_w η μάζα του περιεχόμενου νερού στο τρόφιμο, W_s η σταθερή μάζα των ξηρών στερεών που περιέχονται στο τρόφιμο και m (σε ξηρή βάση) η υγρασία που ισούται με τον λόγο $\frac{m_w}{W_s}$.

Το ισοζύγιο μάζας μπορεί να μετασχηματιστεί με την βοήθεια της εξίσωσης ρυθμού διαπέρασης σε υδρατμούς (σχέση 3.14) και τελικά να προκύψει:

$$W_s \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{P}{\Delta x} \cdot A \cdot p_w^\circ \cdot \frac{(RH_e - RH_i)}{100} \quad (3.17)$$

με τους δείκτες e και i να αναφέρονται σε συνθήκες εκτός και εντός συσκευασίας, αντίστοιχα. Πιο συγκεκριμένα, η σχετική υγρασία του εξωτερικού περιβάλλοντος παραμένει σταθερή, σε αντίθεση με αυτή του αέρα εντός συσκευασίας, η οποία είναι μεταβαλλόμενη και ισχύει ότι $\frac{RH_i}{100} = a_w$ (τροφίμου). Έτσι, έπειτα από εσωτερικές αντικαταστάσεις και τροποποιήσεις της σχέσης (3.17), λαμβάνεται η τελική εξίσωση προσδιορισμού της διάρκειας ζωής του αποθηκευμένου τροφίμου (για χρόνο αποθήκευσης, t), συναρτήσε των παραμέτρων που την επηρεάζουν, και δίνεται από τον τύπο:

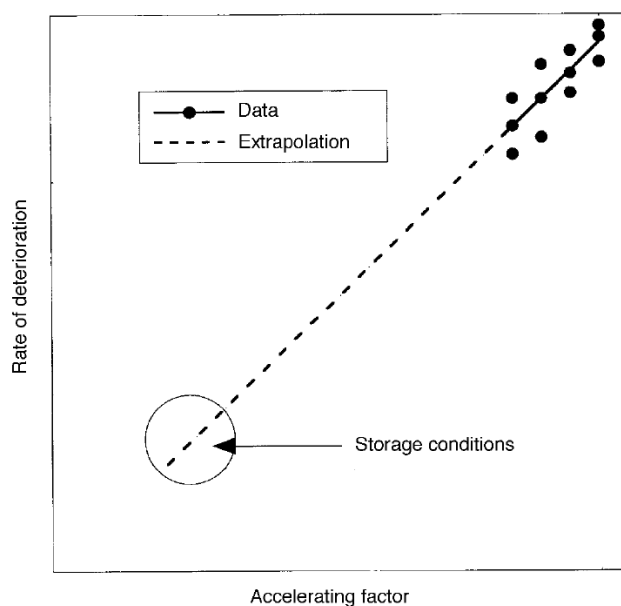
$$t = \frac{\Delta x \cdot W_s}{P \cdot A \cdot p_w^\circ} \cdot \int_{m_{initial}}^m dm / \left(\frac{RH_e}{100} - a_w \right) \quad (3.18)$$

Η σχέση 3.18 αποτελεί κομβική εξίσωση για τον προσδιορισμό της διατηρησιμότητας συσκευασμένου τροφίμου, με αδυναμία εύρεσης αναλυτικής λύσης, καθώς δεν υπάρχει συγκεκριμένη συνάρτηση για την υγρασία (m). Παρόλα αυτά, η χρήση των ισοθέρμων ρόφησης (ενότητα 2.2.2) και πιο συγκεκριμένα η αντικατάσταση γραμμικών και μη γραμμικών μοντέλων, με κύρια την σχέση BET (εξ. 2.2) και GAB (εξ. 2.4), ως συνάρτηση της υγρασίας, βοηθά στον τελικό υπολογισμό του επιδιωκόμενου χρόνου (Taoukis et al., 1988)

3.5 Πειραματικός προσδιορισμός διάρκειας ζωής τροφίμου με την Μέθοδο Επιταχυνόμενου Ελέγχου Διατηρησιμότητας (Μ.Ε.Ε.Δ.)

Η Μέθοδος Επιταχυνόμενου Ελέγχου Διατηρησιμότητας (Μ.Ε.Ε.Δ.) στοχεύει στην μείωση του απαιτούμενου χρόνου δοκιμών για τον έλεγχο της διάρκειας ζωής σταθερών προϊόντων, κυρίως μακράς διάρκειας. Μελετά φυσικοχημικές μεταβολές χωρίς να διαφοροποιεί τον μηχανισμό και την σειρά των αλλοιώσεων, οι οποίες θα λάμβαναν χώρα υπό φυσιολογικές συνθήκες συντήρησης, ενώ δεν προτιμάται σε δείγματα, τα οποία παρουσιάζουν μικροβιολογική ανάπτυξη. Σε κάθε περίπτωση, είναι απαραίτητο να οριστεί ένας επιταχυντικός παράγοντας, ο οποίος επηρεάζει τον υπό εξέταση δείκτη ποιότητας και επιταχύνει την κινητική υποβάθμισής του. Κύριο

παράγοντα με πληθώρες εφαρμογές αποτελεί η θερμοκρασία, η επίδραση της οποίας στην σταθερά του ρυθμού αντίδρασης περιγράφεται ικανοποιητικά με το μοντέλο Arrhenius (Ενότητα 3.3.1), ακόμα και σε περίπλοκα συστήματα τροφίμων. Στο Μ.Ε.Ε.Δ. εφαρμόζονται θερμοκρασίες υψηλότερες από αυτή της πραγματικής αποθήκευσης, με σκοπό την αύξηση του ρυθμού υποβάθμισης του ποιοτικού παράγοντα και μέσω του μοντέλου Arrhenius, γίνεται συσχέτιση των αποτελεσμάτων. Αυτές οι δοκιμές αποτυπώνονται στο Σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3: Διαγραμματική απεικόνιση του ρυθμού υποβάθμισης συναρτήσει του παράγοντα επιτάχυνσης για το Μοντέλο Επιταχυνόμενου Ελέγχου Διατηρησιμότητας (Mizrahi, 2004).

Για παράδειγμα, αύξηση της θερμοκρασίας κατά 20°C σε μία αντίδραση με ενέργεια ενεργοποίησης 90 kJ/mol , μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση του ρυθμού τουλάχιστον κατά 10 φορές. Παρόλα αυτά, η επιλογή της θερμοκρασίας είναι κρίσιμη, καθώς παρατηρούνται αποκλίσεις από το μοντέλο. Χαρακτηριστικά, τέτοιες αποκλίσεις σημειώνονται σε αποξηραμένα τρόφιμα και έλαια-λίπη, για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και των 60°C , αντίστοιχα. Συνοπτικά, ακολουθούν τα ακόλουθα οκτώ βήματα στην περίπτωση της θερμοκρασίας ως καθοριστικού παράγοντα:

- Αναγνώριση παραμέτρων που συσχετίζονται με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά και την ασφάλεια του τροφίμου.

- Προσδιορισμός των βασικών αντιδράσεων που επηρεάζουν την διατηρησιμότητα του τροφίμου, με βιβλιογραφικά δεδομένα για τα συστατικά του και τις συνθήκες αποθήκευσής του.
- Επιλογή υλικού συσκευασίας, ανάλογα με το είδος του τροφίμου. Στην περίπτωση των αφυδατωμένων τροφίμων επιλέγονται αεροστεγή γυάλινα δοχεία ή σακουλάκια μη διαπερατά σε συγκεκριμένη ενεργότητα νερού.
- Επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασίας, ώστε να δρα ως επιταχυντικός παράγοντας. Συνήθως δοκιμές πραγματοποιούνται σε τουλάχιστον δύο θερμοκρασίες, οι οποίες αλλάζουν με βάση το υπό μελέτη τρόφιμο. Για τα αφυδατωμένα προτιμώνται θερμοκρασίες 25, 30, 35, 40 και 45°C, με δείγμα αναφοράς τους -18°C.
- Υπολογισμός του χρόνου παραμονής και την επιδιωκόμενη διάρκεια ζωής σε δεδομένη θερμοκρασία, με βιβλιογραφικό δεδομένο την τιμή Q_{10} . Αυτή αποτελεί δείκτη του ρυθμού μιας αντίδρασης σε θερμοκρασίες που διαφέρουν κατά 10°C και υπολογίζεται από την σχέση $\ln Q_{10} = \frac{Ea}{R} \cdot \frac{10}{T \cdot (T+10)}$. Σε περίπτωση αδυναμίας εύρεσης τιμής Q_{10} , αυξάνεται το πλήθος των δοκιμαστικών θερμοκρασιών σε περισσότερες από δύο.
- Σχεδιασμός της συχνότητας δοκιμών. Με την βοήθεια της υψηλότερης θερμοκρασίας μπορεί να βρεθεί η ελάχιστη δυνατή συχνότητα.
- Γραφική αναπαράσταση των δεδομένων που συλλέγονται, για τον έλεγχο της συχνότητας των δοκιμών και την ταυτόχρονη εύρεση της τάξης της αντίδρασης.
- Τελικός προσδιορισμός της τάξης και της σταθεράς k του συστήματος. Επιπλέον, με γραφική αναπαράσταση της σχέσης Arrhenius, υπολογίζεται η διατηρησιμότητα στις πραγματικές συνθήκες αποθήκευσης (Subramaniam, 2009; Calligaris et al., 2019; Taoukis et al., 1997).

Τελικά, εκτός της θερμοκρασίας, υπάρχει πληθώρα επιπρόσθετων παραγόντων που επιταχύνουν τις υπό εξέταση αντιδράσεις, οι οποίοι σχετίζονται τόσο με τις συνθήκες αποθήκευσης του τροφίμου, όσο και με το υλικό συσκευασίας του. Ειδικότερα, η αύξηση της σχετικής υγρασίας του χώρου και της μερικής πίεσης του οξυγόνου, καθώς επίσης η αύξηση της επιφάνειας ή η μείωση του πάχους του υλικού συσκευασίας, μπορούν να εξυπηρετήσουν, εξίσου, αυτόν τον σκοπό (Παπαδάκης, 2018).

Κεφάλαιο 4. Υλικά και μέθοδοι

4.1 Πειραματικός σχεδιασμός

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας, σε εργαστηριακό επίπεδο, ήταν η κινητική μελέτη και η μαθηματική περιγραφή της ποιοτικής υποβάθμισης σκόνης αφυδατωμένης ψαρόσουπας, η οποία παρήχθη από παραπροϊόντα της φιλετοποίησης σολομού. Αρχικά, προσδιορίστηκε η χημική της σύσταση (πρωτεΐνες, λιπαρά, υγρασία, τέφρα), καθώς και οι ισόθερμες ρόφησης σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C. Στην συνέχεια, η έρευνα επικεντρώθηκε στον προσδιορισμό της διατηρησιμότητας του προϊόντος σε επιλεγμένες συνθήκες αποθήκευσης (θερμοκρασία, ενεργότητα νερού, συσκευασία), κυρίως μέσω της μελέτης των φαινομένων οξείδωσης, εφόσον αποτελούν βασικό παράγοντα αλλοίωσης της ψαρόσκονης. Τα δείγματα συσκευάστηκαν σε διαφορετικά υλικά συσκευασίας, είτε από πολυγαλακτικό οξύ (Polylactic acid, PLA) είτε από το συμβατικό πολυστρωματικό (PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50), τα οποία αποθηκεύτηκαν σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας (20, 35, 50°C) και σχετικής υγρασίας (21, 43 και 50%). Συνεπώς, διαμορφώθηκαν συνολικά 18 διαφορετικές συνθήκες, οι αναλύσεις των οποίων πραγματοποιούνταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα της τάξης των 7 έως 15 ημερών, ανάλογα με τον ρυθμό των αντιδράσεων σε κάθε συνθήκη. Αυτές, κάθε τυπικής μέρας δειγματοληψίας περιλάμβαναν διαδοχικές μετρήσεις:

- Της αέριας σύστασης στο εσωτερικό της συσκευασίας (O_2/CO_2),
- Της ενεργότητας νερού του δείγματος (a_w),
- Του χρώματος, μέσω αντιπροσωπευτικών δεικτών L, a^* και b^* (μη ενζυμικές αντιδράσεις αμαύρωσης) και
- Του βαθμού οξείδωσης των λιπαρών, μέσω του αριθμού υπεροξειδίων (Peroxide Value, PV), των συζυγών διενίων (Conjugated Dienes, K_{232}) και του αριθμού π-ανιδισίνης (p-Anisidine Value, p-AV).

4.2 Πρώτη ύλη, αντιδραστήρια και υλικά συσκευασίας

4.2.1 Παραλαβή πρώτης ύλης

Η σκόνη αφυδατωμένης ψαρόσουπας παρασκευάζεται από παραπροϊόντα της βιομηχανίας φιλετοποίησης σολομού, τα οποία παραλαμβάνονταν από την εταιρεία με επωνυμία Select Fish S.A. και αποτελούνταν κυρίως από ουρές, κόκκαλα, κοιλίες και δέρμα (Εικόνα 4.1). Η πρώτη ύλη μεταφέρεται υπό ψύξη σε ειδικά κουτιά από πολυστυρένιο και καλυμμένα από πάγο. Έως την τελική αξιοποίησή τους, τα νωπά αυτά μέρη συντηρούνται εντός αεροστεγώς κλεισμένου συμβατικού υλικού συσκευασίας, υπό κατάψυξη. Προσοχή δίνεται σε κάθε τέτοια συσκευασία να βρίσκονται ισόποσα τοποθετημένα όλα τα μέρη των παραπροϊόντων, ώστε να

υπάρχει αντιπροσωπευτικό δείγμα για τον μετέπειτα χαρακτηρισμό της συνολικής πρώτης ύλης, ως προς την χημική της σύσταση.



Εικόνα 4.1: Παραπροϊόντα από φιλετοποίηση σολομού.

4.2.2 Αντιδραστήρια

Κατά την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας σε εργαστηριακό επίπεδο, έγινε χρήση πολλών αντιδραστηρίων σε κάθε στάδιο ανάλυσης. Αυτά παρουσιάζονται παρακάτω ομαδοποιημένα, σύμφωνα με τις επιμέρους πειραματικές διαδικασίες.

Προσδιορισμός πρωτεϊνών με μέθοδο Kjeldahl

Έγινε χρήση θειικού καλίου (K_2SO_4) και θειικού χαλκού ($CuSO_4$) από την εταιρεία Sigma-Aldrich, διαλύματος πυκνού θειικού οξέος 98% (H_2SO_4) (sulfuric acid, $\geq 95\%$, analytical reagent grade (Fisher Scientific)), καυστικού νατρίου σε στερεή μορφή ($NaOH$) (Sodium hydroxide, for analysis, EMSURE) και δείκτη ερυθρό του μεθυλενίου (Gingo biloba (Health Aid)).

Παραλαβή λιπαρών με εκχύλιση Soxhlet και προσδιορισμός προφίλ λιπαρών οξέων

Έγινε χρήση κανονικού εξανίου (n-Hexane, for analysis, CARLO EBRA reagents), μεθανόλης (CH_3OH) (methanol, $\geq 98\%$ HPLC grade, Fisher Scientific), τολουολίου ($C_6H_5CH_3$, $\geq 99.0\%$ HPLC grade, Sigma-Aldrich), ακετυλοχλωρίδιου (CH_3COCl) από την από την εταιρία Fisher Chemical, αέριου ηλίου He (Linde) και ισο-οκτανίου (2,2,4 trimethylpentane, $\geq 99.5\%$, Riedel de Haën-Honeywell Research Chemicals).

Προσδιορισμός ισόθερμων ρόφησης

Χρησιμοποιήθηκαν τα άλατα χλωριούχο λίθιο (LiCl) (lithium chloride anhydrous (Penta)), οξικό κάλιο (CH₃COOK) (acetic acid, potassium salt, 99+%, Thermo Fisher Scientific), χλωριούχο μαγνήσιο (MgCl₂) (hexahydrate 98%, Thermo Scientific), ανθρακικό κάλιο (K₂CO₃) (anhydrous ≥99.5%, Fisher Scientific), νιτρικό μαγνήσιο (Mg(NO₃)₂) (Magnesium Nitrate hexahydrate, extra pure (Thermo Fisher Scientific), ιωδιούχο κάλιο (KI) (Potassium Iodine, Penta), χλωριούχο νάτριο (NaCl) (Penta), θειικό αμμώνιο (NH₄)₂SO₄ (99% pure, Acros Organics), χλωριούχο κάλιο (KCl) (potassium chloride, Lach-Ner, s.r.o) και θειικό κάλιο (K₂SO₄) (potassium carbonate, analytical grade, CARLO EBRA reagents-sds).

Προσδιορισμός αριθμού υπεροξειδίων (Peroxide value, PV)

Χρησιμοποιήθηκαν τα υγρά αντιδραστήρια οξικό οξύ (CH₃COOH) (acetic acid glacial, for analysis, CARLO EBRA reagents) και χλωροφόρμιο (chloroform, >=95%, analytical reagent grade, Fisher Scientific) και τα στερεά αντιδραστήρια θειοθειικό νάτριο (Na₂S₂O₃) (sodium thiosulfate. 98.5%, extra pure, anhydrous, Acros Organics), ιωδιούχο κάλιο (KI) (potassium iodine, Penta) και η σκόνη αμύλου (starch soluble from potatoes, Lach:Ner).

Προσδιορισμός αριθμού π-ανισιδίνης (p-Anisidine Value, p-A.V.) και συζυγών διενίων

Έγινε χρήση υγρού ισο-οκτανίου (2,2,4 trimethylpentane, >=99.5% (Riedel de Haën-Honeywell Research Chemicals)), οξικού οξέος (CH₃COOH) (acetic acid glacial, for analysis (CARLO EBRA reagents)) και ανισιδίνης υπό μορφή σκόνης (p-Anisidine, 99% (Acros Organics)).

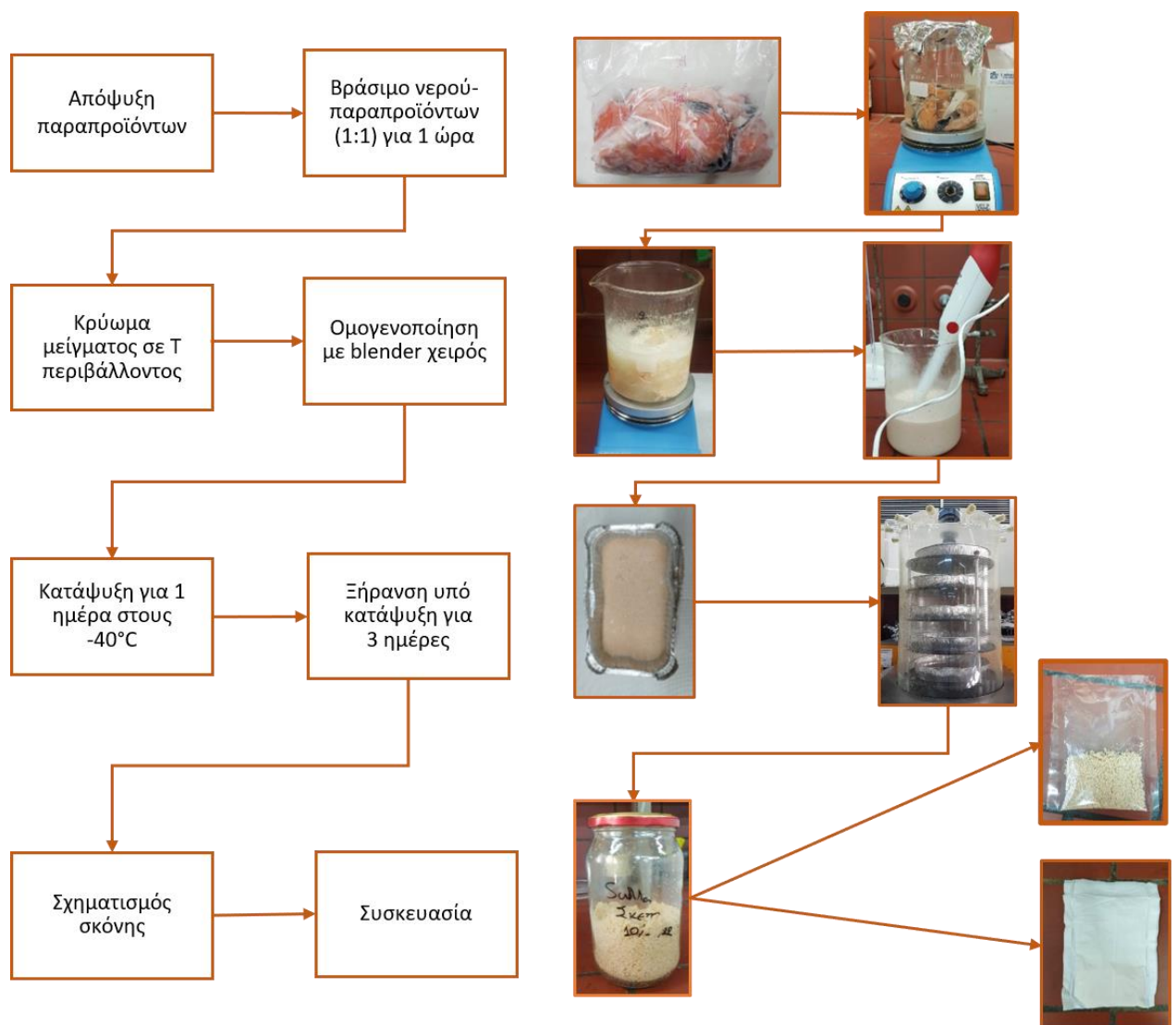
4.2.3. Υλικά συσκευασίας

Τα υλικά συσκευασίας που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, για την αποθήκευση της αφυδατωμένης ψαρόσουπας, ήταν το πολυγαλακτικό οξύ (Polylactic acid, PLA) (OTR (23°C-0% R.H.): 900 m³/ m²/ 24h) και το συμβατικό πολυστρωματικό PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50 (OTR (23°C-0% R.H.): 120-150 m³/ m²/ 24h).

4.3 Παρασκευή αφυδατωμένης ψαρόσκονης

Η διαδικασία που ακολουθείται για την παρασκευή της ψαρόσκονης ξεκινά με το βράσιμο της πρώτης ύλης με νερό βρύσης σε αναλογία μαζών 1:1, για μία ώρα. Το προκύπτον μείγμα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου και στην συνέχεια πολτοποιείται με την βοήθεια blender χειρός, έως ότου αποκτήσει μία ομοιόμορφη σύσταση. Τότε, ο πολτός μοιράζεται σε αλουμινένια ταψάκια και οδηγείται προς κατάψυξη στους -40°C, για περίπου μία ημέρα. Ακολουθεί ξήρανση

υπό κατάψυξη (λυοφιλίωση) με την χρήση freeze dryer (Alpha 1–4 LD, Christ, Gefriertrocknungsanlagen GmbH, Germany) υπό κενό (0.022 mbar), σε θερμοκρασία -55°C για 3 ημέρες, με τη συμπαγή αφυδατωμένη μάζα, που προκύπτει, να κονιορτοποιείται με έναν πολυκόπτη, σχηματίζοντας την επιθυμητή σκόνη. Τελικά, για την μελέτη και την αποθήκευση της σκόνης στις κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας, περίπου 10 g δείγματος συσκευάζονται σε σακουλάκια PLA και PET 12/PE/ EVOH/ PE 50 διαστάσεων 10x15 cm, τα οποία κλείνονται αεροστεγώς με την βοήθεια θερμοκόλλησης. Η παραπάνω διαδικασία, μαζί με ενδεικτικές φωτογραφίες των χρησιμοποιούμενων διατάξεων, αποτυπώνεται συνοπτικά στο Σχήμα 4.1.

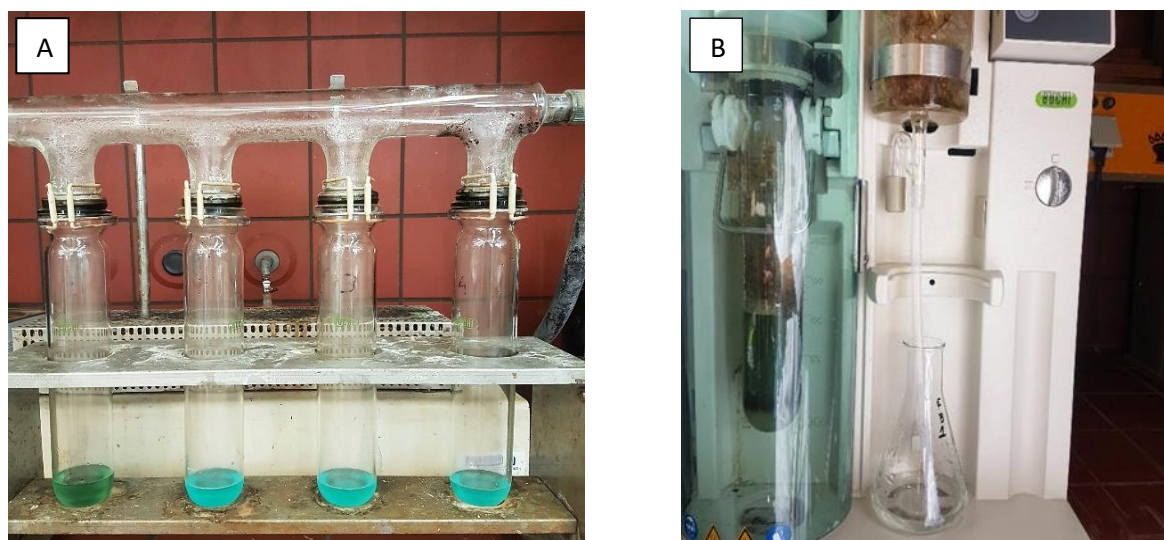


Σχήμα 4.1: Διάγραμμα ροής παρασκευής αφυδατωμένης ψαρόσουπας από παραπροϊόντα φιλετοποίησης σολομού.

4.4 Προσδιορισμός χημικής σύστασης της αφυδατωμένης ψαρόσκονης

4.4.1 Προσδιορισμός πρωτεϊνών

Για τον προσδιορισμό των περιεχόμενων πρωτεϊνών στο δείγμα της σκόνης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Kjeldahl με την χρήση της συσκευής προσδιορισμού αζώτου Kjeldahl (Böchi 321 Distillation unit, Flawwil, Switzerland). Αρχικά, 1 g δείγματος τοποθετείται σε γυάλινη ειδική φιάλη καύσης μαζί με 10 g θεικού καλίου (K_2SO_4), 1 g θεικού χαλκού ($CuSO_4$), 25 mL πυκνού θεικού οξέος (H_2SO_4 , 98% w/v) και πυρήνες βρασμού. Το διάλυμα αυτό θερμαίνεται στην συσκευή καύσης Kjeldahl έως ότου αποκτήσει θαλασσί/πράσινο χρωματισμό (Εικόνα 4.2-A). Αυτή η διαδικασία καλείται χώνευση και οδηγεί στο σχηματισμό διαλύματος θεικού αμμωνίου. Το προκύπτον διάλυμα αφήνεται να κρυώσει για περίπου 30 λεπτά και ακολουθεί η απόστασή του με την προσθήκη 50 mL νερού και 125 mL πυκνού διαλύματος καυστικού νατρίου (32% w/v) (Εικόνα 4.2-B). Μετά την απόσταξη, το θειικό αμμώνιο μετατρέπεται σε αμμωνία και συλλέγεται σε κωνική φιάλη που περιέχει, ήδη, 50 mL θεικού οξέος 0.5 N.



Εικόνα 4.2: (A) Ολοκλήρωση καύσης ψαρόσκονης σε συσκευή καύσης Kjeldahl και (B) συσκευή απόσταξης Kjeldahl.

Αφού προστεθεί δείκτης ερυθρού του μεθυλίου και το διάλυμα αποκτήσει μωβ χρώμα (Εικόνα 4.3-A), λαμβάνει χώρα τιτλοδότηση με καυστικό νάτριο 0.5 N ($NaOH$), έως ότου το χρώμα να αλλάξει σε γαλαζοπράσινο (Εικόνα 4.3-B). Σημειώνεται, ότι η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται και για τον τυφλό προσδιορισμό, με την τιτλοδότηση σε καθαρό θειικό οξύ.



Εικόνα 4.3: Διάλυμα αμμωνίας και θειικού οξέος παρουσία δείκτη ερυθρό του μεθυλίου (A) πριν (B) μετά από τιτλοδότηση με καυστικό νάτριο 0,5N.

Με αυτή την διαδικασία υπολογίζεται το ποσοστό του περιεχόμενου αζώτου (N%) σύμφωνα με την σχέση (Εξ. 4.1):

$$N\% = \frac{14007 \cdot (V_0 - V) \cdot N}{\beta} \quad (4.1)$$

όπου:

- V_0, V : τα καταναλωθέντα mL από την τιτλοδότηση με NaOH για το τυφλό και το υπό εξέταση δείγμα, αντίστοιχα,
- N : η κανονικότητα του τιτλοδότη (NaOH), η οποία είναι ίση με 0.5 N και
- β : τα γραμμάρια δείγματος που χρησιμοποιήθηκαν (g).

Τελικά, με πολλαπλασιασμό του μεγέθους N% με τον συντελεστή 6.25 προκύπτει η επί τοις εκατό περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες της αφυδατωμένης σκόνης.

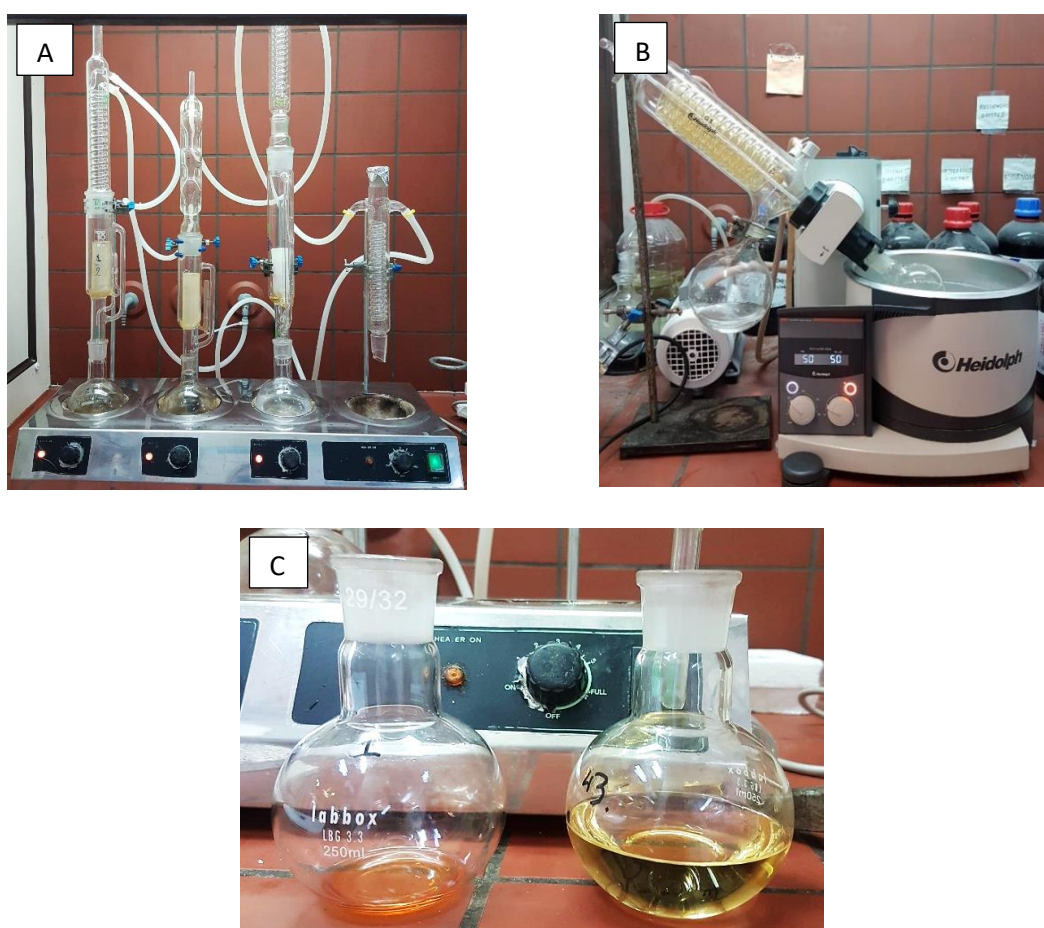
4.4.2 Προσδιορισμός υγρασίας

Για τον προσδιορισμό της περιεχόμενης υγρασίας ($m_0 \left[\frac{g_{H_2O}}{g_{\text{δείγματος}}} \right]$), σε προζυγισμένη ύαλο ωρολογίου τοποθετούνται περίπου 2 g δείγματος, με ακρίβεια ζύγισης 0.0001g και ακολουθεί η ξήρασή τους σε φούρνο (WTB BINDER 7200, Type C53, Tuttlingen, Germany) των 105°C για 1 ημέρα. Τελικά, αφού το δείγμα αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος σε ξηραντήρα, ζυγίζεται εκ νέου και υπολογίζεται η υγρασία.

4.4.3 Προσδιορισμός συνολικών λιπαρών και προφίλ λιπαρών οξέων

4.4.3.1 Απομόνωση λιπαρών

Ο προσδιορισμός των ολικών λιπαρών γίνεται με εκχύλιση Soxhlet. Δείγμα περίπου 8 g τοποθετείται σε φυσίγγια πεπιεσμένου χαρτιού και εκχυλίζεται σε συσκευή Soxhlet (Εικόνα 4.4-A), υπό συνεχή θέρμανση για περίπου 5 ώρες, μέχρις ότου συλλεχθεί όλη η ποσότητα των λιπαρών. Το εκχύλισμα συλλέγεται σε σφαιρική φιάλη η οποία περιέχει 300 mL διαλύτη κανονικό εξάνιο μαζί με πυρήνες βρασμού, για ομαλή θέρμανση. Με την ολοκλήρωση της εκχύλισης, ακολουθεί διήθηση για να απομακρυνθούν οι πυρήνες βρασμού και στη συνέχεια η εξάτμιση του διαλύτη για την απομόνωση των λιπαρών (Εικόνα 4.4-B). Αυτή γίνεται με τη χρήση περιστροφικού εξατμιστήρα κενού (Rotary evaporator, Heidolph G1, Schwabach, Germany), ο οποίος είναι ρυθμισμένος σε θερμοκρασία 50°C και αριθμό στροφών 150 rpm. Αφού απομακρυνθεί πλήρως ο διαλύτης από το εκχύλισμα, ζυγίζεται εκ νέου το δείγμα και υπολογίζεται η συνολική περιεκτικότητα των λιπαρών στο τρόφιμο.



Εικόνα 4.4: (Α) Συσκευή εκχύλισης Soxhlet, (Β) περιστροφικός εξατμιστήρας και (C) σύγκριση διαλυμάτων πριν και μετά την εξάτμιση διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα, για την απομόνωση λιπαρών (δεξί: πριν , αριστερό: μετά).

4.4.3.2 Προσδιορισμός προφίλ λιπαρών οξέων

Ο προσδιορισμός του προφίλ των λιπαρών οξέων που περιέχονται στο υπό εξέταση δείγμα γίνεται με την μέθοδο άμεσης εστεροποίησης λιπαρών οξέων των Lepage and Roy (Lepage and Roy, 1984), με μερικές τροποποιήσεις. Η άμεση εστεροποίηση των λιπαρών οξέων συνδιάζεται με την χρήση συσκευής αέριου χρωματογράφου (GC), για την ανίχνευση των παραγόμενων εστέρων. Αναλυτικότερα, σε γυάλινους σωλήνες εστεροποίησης τοποθετούνται 10 mg λιπαρών, 5 mL διαλύματος μεθανόλης (CH₃OH)/ τολουολίου (C₆H₅CH₃) 3:2 και στάγδην 5 mL διαλύματος ακετυλοχλωριδίου (CH₃COCl) /μεθανόλης (CH₃OH) 1:20 και οδηγούνται για βρασμό στους 100°C για 1 ώρα. Με την ολοκλήρωση του βρασμού, οι σωλήνες αφήνονται να κρυώσουν για περίπου 10 λεπτά και ακολουθεί προσθήκη 5mL απιονισμένου νερού και 5mL κανονικού εξανίου (n-Hexane, 95%). Το περιεχόμενο κάθε σωλήνα μεταφέρεται ισόποσα σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες, οι οποίοι θα οδηγηθούν στην συνέχεια για φυγοκέντρηση σε φυγόκεντρο Eppendorf (Thermo Scientific Heraeus Megafuge 16R Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) για 5 λεπτά στις 3000 rpm. Έτσι, προκύπτει διφασικό διάλυμα και παραλαμβάνεται προσεκτικά η άνω φάση (οργανική), στην οποία βρίσκεται το εξάνιο, το τολουόλιο και τα λιπαρά. Για την απομόνωση των λιπαρών, ο διαλύτης εξατμίζεται σε περιστροφικό εξατμιστήρα και οι πλέον σχηματιζόμενοι μεθυλεστέρες των λιπαρών οξέων διαλυτοποιούνται σε ισοοκτάνιο καθορισμένου όγκου, τέτοιου ώστε να ισχύει η αναλογία μεθυλεστέρες:ισοοκτάνιο 10:1. Έπειτα, αναλύεται κάθε φορά 1 μL από το προκύπτον διάλυμα σε αέριο χρωματογράφο, όπου ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται το ήλιο (He). Η ανάλυση του προφίλ των λιπαρών οξέων έλαβε χώρα σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας (HP 7890 GC system plus +) συζευγμένο με φασματομέτρο μάζας HP 5975 (Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA) και εξοπλισμένο με στήλη HP-5 MS (30 m × 250 μm, × 0.25 μm, Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA). Το φέρον αέριο εισέρχεται στο σύστημα με σταθερή ροή 1 mL/min, σε θερμοκρασία 220°C και λόγο split 20:1. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθείται ξεκινάει από τους 125°C κι αυξάνεται στους 240°C με σταθερό ρυθμό 5°C/min και μετά παραμένει σταθερό στους 240°C για 12 min. Η ταυτοποίηση των κορυφών του χρωματογραφήματος έγινε με τη χρήση των βιβλιοθηκών NIST and Wiley και η ποσοτικοποίησή τους πραγματοποιήθηκε με σύγκριση των εμβαδών αυτών με τις κορυφές πρότυπου δείγματος FAME (Supelco 37 Component fatty acids methyl esters mix, Sigma–Aldrich, Steinheim, Germany), το οποίο αναλύθηκε στις ίδιες συνθήκες.

4.4.4 Προσδιορισμός τέφρας

Για τον προσδιορισμό των ανόργανων συστατικών (τέφρα), σε προζυγισμένες κάψες πορσελάνης τοποθετούνται 2-4 g δείγματος, με ακρίβεια ζύγισης 0.001g. Τα δείγματα οδηγούνται σε κλίβανο τέφρας (Gallenkamp Muffle Furnace, size 1) στους 550°C για περίπου 6 ώρες και αφού ισορροπήσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ζυγίζονται εκ νέου.



Εικόνα 4.5: Κλίβανος τέφρας.

4.4.5 Προσδιορισμός ισόθερμων ρόφησης

Για τον προσδιορισμό των ισόθερμων ρόφησης απαιτείται εξισορρόπηση του τροφίμου σε περιβάλλον σταθερής σχετικής υγρασίας (%ERH). Γι' αυτό τον λόγο, παρασκευάζονται κορεσμένα διαλύματα αλάτων με διαφορετικές σχετικές υγρασίες, μέσα σε γυάλινα βάζα. Έτσι, προκύπτουν σταθερά περιβάλλοντα με εύρος ενεργοτήτων νερού (a_w) από 0.11 έως 0.97, όπου $a_w = \frac{\%ERH}{100}$. Για τις θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C, όπου προσδιορίζονται οι ισόθερμες ρόφησης, προκύπτει ο συγκεντρωτικός Πίνακας 4.1 των χρησιμοποιούμενων αλάτων και αντίστοιχων ενεργοτήτων νερού.

Πίνακας 4.1: Τιμές ενεργότητας νερού δειγμάτων σε ισορροπία με διάφορα άλατα σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C.

	ΑΛΑΣ	a_w (20°C)	a_w (35°C)	a_w (50°C)
A	LiCl	0.1131	0.1125	0.1110
B	CH ₃ COOK	0.2311	0.2067	0.1542
C	MgCl ₂	0.3307	0.3205	0.3054
D	K ₂ CO ₃	0.4316	0.4317	0.4318
E	Mg(NO ₃) ₂	0.5438	0.4991	0.4544
F	KI	0.6990	0.6696	0.6449
G	NaCl	0.7547	0.7487	0.7443
H	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.8134	0.8027	0.7920
I	KCl	0.8511	0.8295	0.8120
J	K ₂ SO ₄	0.9759	0.9671	0.9582

Σε κάθε τέτοιο περιβάλλον θερμοκρασίας-σχετικής υγρασίας τοποθετούνται δύο γυάλινοι δειγματολήπτες που περιέχουν 1-2 g ψαρόσκονης. Αυτοί ζυγίζονται πριν και μετά την προσθήκη του δείγματος σε αναλυτικό ζυγό καθώς και εβδομαδιαία, έως την τελική εξισορρόπηση της ενεργότητας του τροφίμου με το περιβάλλον σταθερής σχετικής υγρασίας. Τελικά, μπορεί να προσδιοριστεί η τελική υγρασία ($m[\frac{gH_2O}{100g \xi.β.}]$), που προκύπτει από προσρόφηση ή εκρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον αποθήκευσης, σύμφωνα με τον ακόλουθο τύπο:

$$m\left(\frac{g H_2O}{100g \xi.β.}\right) = \frac{\text{περιεχόμενη υγρασία}}{\text{ξηρό βάρος}} \quad (4.2).$$

4.5 Μέθοδος μέτρησης διαπερατότητας υλικών συσκευασίας σε υγρασία

Για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας των υλικών συσκευασίας σε υγρασία (υδρατμούς), γεμίζονται φακελάκια των δύο υλικών, διαστάσεων 10x15 cm, με ποσότητα silica-gel και ζυγίζονται σε αναλυτικό ζυγό. Αυτά τοποθετούνται σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας (20°C) και σχετικής υγρασίας (75% R.H.) και ανά συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα ζυγίζονται εκ νέου οι μάζες τους.

4.6 Μελέτη διατηρησιμότητας

Ακολούθως παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε με σκοπό τον προσδιορισμό της διατηρησιμότητας της αφυδατωμένης ψαρόσουπας, εφόσον αυτή έχει συσκευαστεί εντός υλικών PLA και πολυστρωματικού PET 12/PE/ EVOH/ PE 50 και αποθηκευτεί σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C και σχετικές υγρασίες περιβάλλοντος 21, 43 και 50%. Πρακτικά η διατηρησιμότητα του δείγματος,

επηρεάζεται άμεσα από την οξείδωση των λιπαρών, η οποία εξετάζεται με αναλύσεις στο έλαιο της σκόνης. Έτσι, αρχικά παρουσιάζεται ο τρόπος απομόνωσης του ελαίου και στην συνέχεια οι μέθοδοι προσδιορισμού των ποσοτικών δεικτών των φαινομένων οξείδωσης. Επιπρόσθετα, αναφέρονται οι μετρήσεις της αέριας σύστασης εντός συσκευασίας και της ενεργότητας νερού της ψαρόσκονης, καθώς και η μέτρηση του χρώματος της, το οποίο αποτελεί επιπλέον δείκτη ποιοτικής υποβάθμισης άμεσα συσχετιζόμενο με την οξείδωση.

4.6.1 Εκχύλιση λιπαρών

Σε ποτήρι ζέσεως των 250 mL προστίθενται σκόνη σολομού και εξάνιο σε αναλογία 1:10. Αυτό το μείγμα αναδεύεται για 10 λεπτά με μαγνητικό αναδευτήρα και ακολουθεί η διήθησή του, με το προκύπτον διήθημα να περιέχει τα λιπαρά διαλυμένα στο εξάνιο. Αυτό μεταφέρεται σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη των 250 mL και ακολουθεί η εξάτμιση του διαλύτη σε περιστρεφόμενο εξατμιστήρα (evaporator), ο οποίος είναι ρυθμισμένος σε θερμοκρασία 50°C και σε αριθμό στροφών 150 rpm. Η διαδικασία παραλαβής των λιπαρών παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα ροής παραλαβής λιπαρών από ψαρόσκονη.

4.6.2 Προσδιορισμός Αριθμού Υπεροξειδίων (PV)

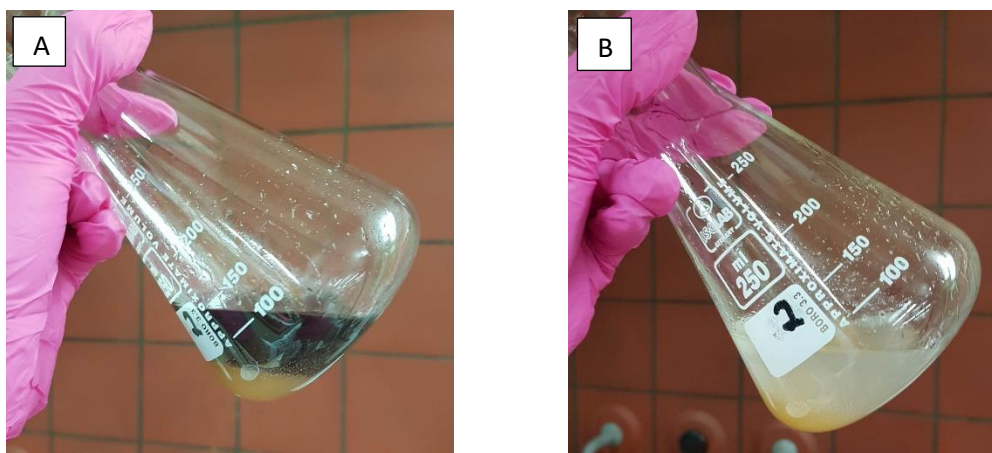
Ο αριθμός υπεροξειδίων (Peroxide Value, PV) ποσοτικοποιεί την περιεκτικότητα του ελαίου, που απομονώνεται με εκχύλιση από την αφυδατωμένη ψαρόσκονη, σε υπεροξειδικώς ενωμένο οξυγόνο και αποτελώντας, πρακτικά, μέτρο του βαθμού αυτοοξείδωσης του δείγματος. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία βασίζεται στη μέθοδο AOCS Cd 8-53 (AOCS, 1998), η οποία ξεκινάει με την προσθήκη 1 g ελαίου (ακρίβεια ζύγισης 0.01 g) σε κωνική φιάλη των 250 mL και διαλυμάτων οξικού οξέος-χλωροφορμίου 3:2 και κορεσμένου διαλύματος ιωδιούχου

καλίου (KI) σε όγκους 25 και 0.5 mL, αντίστοιχα. Έπειτα το διάλυμα αναδεύεται με κυκλικές κινήσεις για 1 λεπτό και στη συνέχεια στο μείγμα προστίθεται 25 mL απιονισμένου νερού και 0,5 mL δείκτη αμύλου. Το προκύπτον διάλυμα αποκτά έναν ελαφρύ μπλε χρωματισμό, εξαιτίας του σχηματισμού I₂ (Εικόνα 4.6-A). Ταυτόχρονα, παρασκευάζεται και το αντίστοιχο τυφλό διάλυμα ακολουθώντας ακριβώς την ίδια διαδικασία, απουσία ελαίου. Το I₂ που προκύπτει, προσδιορίζεται με τιτλοδότηση διαλύματος Na₂S₂O₃ 0.01 N, η οποία ολοκληρώνεται με αποχρωματισμό του μπλε χρώματος (Εικόνα 4.6-B). Έτσι, ο αριθμός υπεροξειδίων (P.V.) υπολογίζεται από την σχέση (εξ. 4.3):

$$P. V. = \frac{(S-B) \cdot N \cdot 1000}{m} \quad (4.3)$$

όπου:

- S, B τα καταναλωθέντα mL του διαλύματος Na₂S₂O₃ κατά την τιτλοδότηση του δείγματος και του τυφλού διαλύματος, αντίστοιχα
- N: η κανονικότητα του διαλύματος Na₂S₂O₃, η οποία στην περίπτωσή μας είναι ίση με 0.01N
- m: το βάρος του ελαίου που ζυγίστηκε αρχικά, σε g.



Εικόνα 4.6: Διάλυμα ελαίου με οξικό χλωροφόρμιο, κορεσμένο ιωδιούχο κάλιο, νερό και δείκτη αμύλου (A) πριν και (B) μετά την τιτλοδότηση με Na₂S₂O₃.

4.6.3 Προσδιορισμός συζυγών διενίων (K₂₃₂)

Τα υπεροξείδια των πολυακόρεστων λιπαρών οξέων αποτελούν ένδειξη αυτοοξειδωσης του ελαίου και μετριοούνται με την απορρόφηση στα 232 nm. Σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL τοποθετούνται 0.5 g ελαίου, με ακρίβεια ζύγισης 0.1 mg, και 25 mL ισοοκτανίου, έως τη χαραγή της και το προκύπτον διάλυμα ανακινείται μέχρι να διαλυθεί το λιπαρό στο διαλύτη. Έπειτα, σε γυάλινο σωληνάκι

τοποθετούνται 0.5 mL του αρχικού διαλύματος και 4.5 mL ισοοκτανίου, έτσι ώστε να ισχύει αραιώση 1:10. Ακολουθεί φωτομέτρηση του αρχικού και του αραιωμένου διαλύματος, με τυφλό διάλυμα καθαρού ισοοκτανίου, στα 232 nm, για τον προσδιορισμό των συζυγών διενίων, αφού σε αυτό το μήκος κύματος παρουσιάζουν μέγιστο απορρόφησης. Σημειώνεται ότι για κάθε δείγμα η μέτρηση επαναλαμβάνεται εις διπλούν.

4.6.4 Προσδιορισμός αριθμού π-ανισιδίνης (p-AV)

Ο προσδιορισμός του αριθμού π-ανισιδίνης (p-anisidine value, p-AV) εκφράζει την περιεκτικότητα σε αλδεΐδες, οι οποίες έχουν προκύψει λόγω διάσπασης των υδροϋπεροξειδίων και πρακτικά λόγω οξείδωσης της λιπαρής φάσης. Η αντίδραση της π-ανισιδίνης με τις αλδεΐδες δίνει έναν κιτρινωπό χρωματισμό με μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης τα 350 nm. Η ποσοτικοποίηση αυτή ξεκινά με την ανάμειξη 0.5 g ελαίου και 25 mL ισοοκτανίου (διάλυμα Α), όπου το ισοοκτάνιο είναι πολύ καλός διαλύτης των λιπαρών. Το προκύπτον διάλυμα ανακινείται μέχρι να διαλυθεί πλήρως το λιπαρό στο διαλύτη και ακολουθεί φωτομέτρηση στα 350 nm, με χρήση του καθαρού ισοοκτανίου για τον τυφλό προσδιορισμό. Έπειτα, σε ένα γυάλινο σωληνάκι προστίθενται 5 mL διαλύματος Α και 1 mL διαλύματος ανισιδίνης σε οξικό οξύ, συγκέντρωσης 2.5 g/L και σε ένα δεύτερο γυάλινο σωληνάκι παρασκευάζεται το τυφλό διάλυμα με 5 mL ισοοκτανίου και 1 mL διαλύματος ανισιδίνης σε οξικό οξύ. Όλα τα διαλύματα αναδεύονται σε συσκευή Vortex για 15 s, αφήνονται για 10 λεπτά σε ηρεμία και ακολουθεί η φωτομέτρησή τους στα 350 nm, με δύο επαναλήψεις κάθε φορά. Έτσι, προσδιορίζεται ο αριθμός της π-ανισιδίνης (p-A.V.), σύμφωνα με την σχέση (εξ. 4.4):

$$p-A.V. = \frac{25 \cdot (1,2 \cdot A_s - A_b)}{m} \quad (4.4)$$

όπου:

- A_s , A_b : οι τιμές απορρόφησης του διαλύματος μετά και πριν την προσθήκη ανισιδίνης, αντίστοιχα, στα 350nm
- m : το βάρος του ελαίου που ζυγίστηκε αρχικά σε g.

4.6.5 Προσδιορισμός μεταβολής χρώματος

Η μεταβολή του χρώματος μετρήθηκε με την βοήθεια του χρωματόμετρου X-Rite i1 Pro (X-Rite, Michigan, USA) (Εικόνα 4.7) και του εγκατεστημένου στον υπολογιστή λογισμικού Eye-one-share. Οι παράμετροι του χρώματος που προσδιορίζονται είναι οι L^* , a^* και b^* , με βάση την κλίμακα CIE Lab, όπου:

- η L^* αντιπροσωπεύει την φωτεινότητα και κυμαίνεται από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό),
- η a^* αντιπροσωπεύει για θετικές τιμές αποχρώσεις του κόκκινου και για αρνητικές τιμές αποχρώσεις του πράσινου και
- η b^* αντιπροσωπεύει για θετικές τιμές αποχρώσεις του κίτρινου και για αρνητικές τιμές αποχρώσεις του μπλε.

Για την αξιολόγηση του δείγματος γίνεται υπολογισμός των μεταβολών των μετρούμενων L^* , a^* και b^* και πιο συγκεκριμένα προσδιορίζονται οι μεταβολές:

- $\Delta L = L - L_0$ (4.5)

- $\Delta a = a - a_0$ (4.6)

- $\Delta b = b - b_0$ (4.7),

όπου ο δείκτης 0 αντιπροσωπεύει τις μετρήσεις την χρονική στιγμή $t=0$.

Ταυτόχρονα, για τον προσδιορισμό της συνολικής μεταβολής του χρώματος σε σχέση με το αρχικό δείγμα, υπολογίζεται ο δείκτης ΔE σύμφωνα με την σχέση:

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \quad (4.8).$$



Εικόνα 4.7: Χρωματόμετρο X-Rite i1 Pro.

4.6.6 Προσδιορισμός ενεργότητας νερού

Η μέτρηση της ενεργότητας νερού κάθε δείγματος σκόνης αφυδατωμένης ψαρόσουπας γίνεται με την χρήση διάταξης μέτρησης ενεργότητας νερού (Lab Touch- a_w , Novasina, Lachen, Switzerland). Δείγμα που βρίσκεται σε πλαστικό δειγματοφορέα τοποθετείται εντός της συσκευής και προσδιορίζεται η ενεργότητα νερού του.



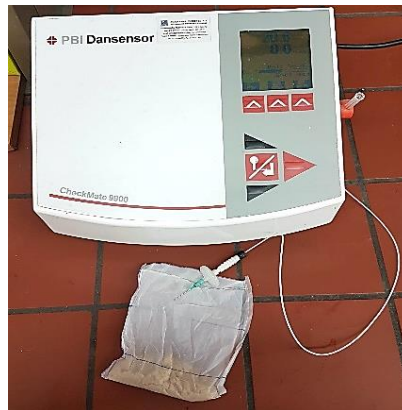
Εικόνα 4.8: Δείγμα που προορίζεται για μέτρηση ενεργότητας.



Εικόνα 4.9: Διάταξη μέτρησης ενεργότητας νερού Novasina.

4.6.7 Προσδιορισμός αέριας σύστασης στο εσωτερικό της συσκευασίας

Η αέρια σύσταση εντός της συσκευασίας της σκόνης προσδιορίζεται σε αναλυτή οξυγόνου (O_2) και διοξειδίου το άνθρακα (CO_2) CheckMate 9900 O_2/CO_2 meter (PBI Dansensor, Rinsted, Denmark). Με την βοήθεια της βελόνας της συσκευής, δημιουργείται μία τρύπα στη συσκευασία και μετριέται η αέρια σύσταση που επικρατεί εντός της (Εικόνα 4.10).



Εικόνα 4.10: Αναλυτής αέριας σύστασης (CheckMate 9900 O_2/CO_2 meter).

Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα και Σχολιασμός

5.1 Σύσταση αφυδατωμένης ψαρόσουπας

Στον Πίνακα 5.1 αποτυπώνεται η σύσταση της αφυδατωμένης ψαρόσουπας, η οποία προσδιορίστηκε σύμφωνα με τις μεθόδους που αναλύθηκαν στις παραγράφους 4.4.1-4.4.4.

Πίνακας 5.1: Σύσταση αφυδατωμένης ψαρόσουπας¹.

	%ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ (g/100g δείγματος)
Πρωτεΐνες	30.8±1.1
Λιπαρά	56.4±0.9
Τέφρα	8.3±0.4
Υγρασία	2.4±0.1

¹ Οι τιμές παρουσιάζονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση από τρεις επαναλήψεις των μετρήσεων.

Με βάση την περιεκτικότητα της ψαρόσκονης σε πρωτεΐνες και λιπαρά, προσδιορίζεται ότι η συνολική ενέργεια που αποδίδεται ανά 100 g δείγματος είναι ίση με 630.4±12.9 kcal. Αναλυτικότερα, τα 100 kcal προϊόντος αναλύονται σε 19.5 kcal πρωτεϊνών και 80.5 kcal λιπαρών, αφού 1 g πρωτεϊνών αντιστοιχεί σε ενέργεια ίση με 4 kcal και 1 g λιπαρών ίση με 9 kcal (U.S. Department of Agriculture, 2020). Επιπρόσθετα, από την περιεκτικότητα της σκόνης σε λιπαρά που υπολογίζεται (56.4±0.9 g/100g δείγματος), επιβεβαιώνεται ότι ο σολομός είναι λιπαρό ιχθυηρό (Ταշbozan & Gökçe, 2017).

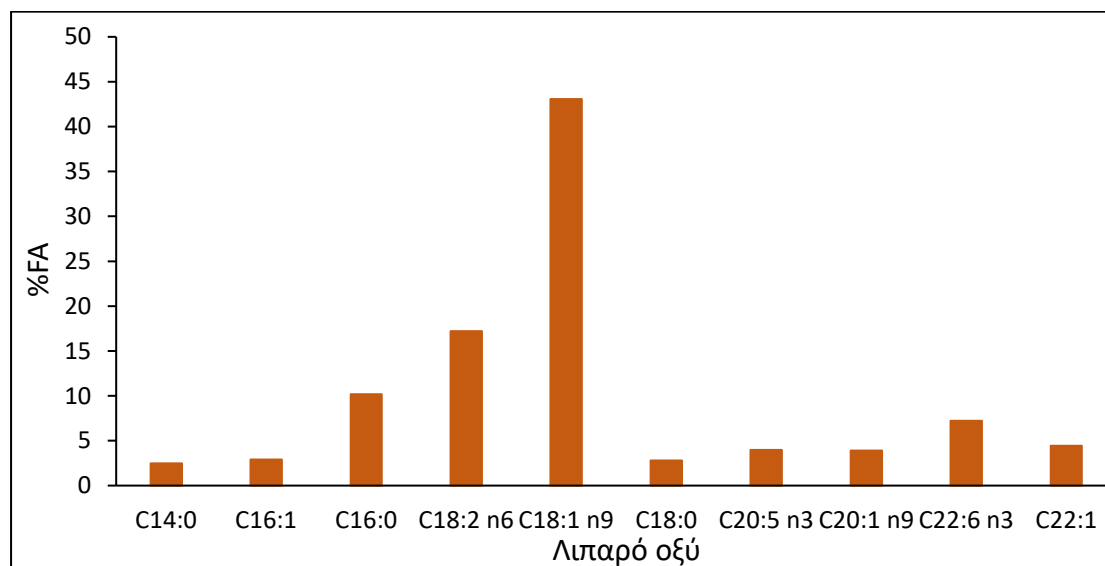
Προφίλ λιπαρών οξέων

Επιπλέον, με τη μέθοδο της άμεσης εστεροποίησης και της αέρια χρωματογραφίας (GC), προέκυψαν τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.2 και του Διαγράμματος 5.1, για το προφίλ των λιπαρών οξέων της ψαρόσκονης.

Πίνακας 5.2: Συγκεντρώσεις κορεσμένων, μονοακόρεστων και πολυακόρεστων λιπαρών οξέων στο έλαιο και στη σκόνη της αφυδατωμένης ψαρόσκονης.

Λιπαρά οξέα	C (mg/g ελαίου)	C (mg/g σκόνης)	%FA (Fatty Acids)
Κορεσμένα	43.9±5.5	24.7±3.1	16.4
Μονοακόρεστα	147.5±17.6	83.0±3.4	54.4
Πολυακόρεστα	79.3±13.1	44.7±8.5	29.2
Συνολικά	270.4±36.1	152.4±14.9	100.0

Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.2, το έλαιο χαρακτηρίζεται από υψηλό κλάσμα σε μονοακόρεστα λιπαρά οξέα, το οποίο ισούται με 54.4% των συνολικών, ακολουθούμενο από τα πολυακόρεστα (29.2%) και τα κορεσμένα (16.42%). Όμοια αποτελέσματα παρατηρούνται σε αντίστοιχη μελέτη, με ποσοστά 50.6-55.3%, 27.3-31.2% και 15.7-19.2%, αντίστοιχα (Y. Liu et al., 2020).



Διάγραμμα 5.1: Περιεκτικότητες βασικών λιπαρών οξέων του ελαίου της ψαρόσκονης².

² Παρουσιάζονται τα βασικά λιπαρά οξέα με συγκεντρώσεις στο έλαιο μεγαλύτερες του 0,5%.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.1, το παλμιτικό οξύ (C16:0), το λινολεϊκό οξύ (C18:2n-6) και το ελαϊκό οξύ (C18:1n-9), αποτελούν τα επικρατέστερα λιπαρά οξέα της αφυδατωμένης ψαρόσουπας, σε ποσοστά 10.17%, 17.20% και 43.03%, αντίστοιχα και ισχύει:

%περιεκτικότητα σε C18:1n-9 > %περιεκτικότητα σε C18:2n-6 > %περιεκτικότητα σε C16:0.

Η σχέση αυτή επιβεβαιώνεται από βιβλιογραφικά δεδομένα για αντίστοιχα πειράματα, στα οποία βρέθηκαν ποσότητες C18:1n9 ≈ 38%, C18:2-6 ≈ 14–18% και C16:0 ≈ 10%. Η απόκλιση που παρατηρείται στο ποσοστό του ελαϊκού οξέος πιθανά οφείλεται σε διαφορετικές περιεκτικότητες της υπό μελέτη ύλης στα επιμέρους παραπροϊόντα, αλλά και στις συνθήκες ανάπτυξης, στην διατροφή και στο είδος του σολομού (de la Fuente et al., 2022; Liu et al., 2020).

Αναφορικά με την περιεκτικότητα σε ω-3 λιπαρά οξέα (EPA, DHA), τα πειραματικά αποτελέσματα συμφωνούν με τις τιμές που δίνονται σε αντίστοιχες έρευνες. Πιο συγκεκριμένα, τα ποσοστά EPA (3.96%) και DHA (7.20%), συμβαδίζουν με τα εύρη 4-6% και 7-9%, αντίστοιχα, που προέκυψαν σε παρόμοια βιβλιογραφική μελέτη (de la Fuente et al., 2022). Παρόλα αυτά, έχουν παρουσιαστεί περιπτώσεις με χαμηλότερα και

υψηλότερα συνολικά ποσοστά σε ω-3 λιπαρά οξέα (EPA+DHA), της τάξης του 4.7% και 20,5%. Χαρακτηριστικά, αυξημένη παρουσία κεφαλιών και οστών με προσκολλημένη σάρκα, αυξάνει το ποσοστό των ω-3 λιπαρών οξέων, σε αντίθεση με τα σπλάχνα, τα οποία χαρακτηρίζονται από χαμηλή περιεκτικότητα σε αυτά. Επιπλέον, τέτοιες διαφοροποιήσεις μπορούν να βασιστούν στην διαδικασία παραλαβής του ελαίου, όπως για παράδειγμα με την χρήση πρωτεολυτικών ενζύμων έναντι της συμβατικής εκχύλισης (Inguglia et al., 2020; Gbogouri et al., 2006).

Αφού, λοιπόν, έχει προσδιοριστεί ποσοτικά η σύσταση της σκόνης αφυδατωμένης ψαρόσουπας, η υπό μελέτη ύλη μπορεί να χαρακτηριστεί ως προς την διατροφική της αξία, αναφορικά με τις πρωτεΐνες και τα λιπαρά που περιέχει, σύμφωνα με τον κανονισμό 1924/2006 της Ε.Ε..

Αρχικά, ως πηγή πρωτεΐνης χαρακτηρίζονται τα τρόφιμα όταν τουλάχιστον το 12% της ενεργειακής αξίας τους παρέχεται από πρωτεΐνες. Έτσι, διαπιστώνεται ότι η ψαρόσκονη ικανοποιεί αυτή την συνθήκη, εφόσον το 19.5% της συνολικής ενεργειακής αξίας της οφείλεται σε πρωτεΐνες (European Parliament (EC), 2006).

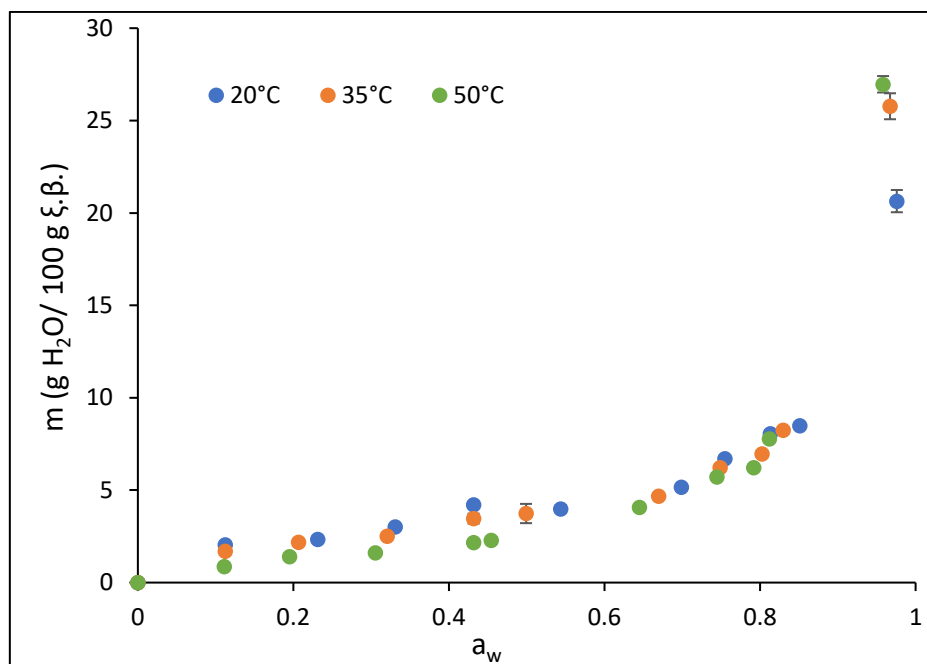
Επιπλέον, ένα προϊόν χαρακτηρίζεται ως υψηλής περιεκτικότητας σε ακόρεστα λιπαρά οξέα, μόνον όταν τουλάχιστον το 70% των λιπαρών οξέων, που είναι παρόντα στο προϊόν, προέρχονται από ακόρεστα λιπαρά, υπό τον όρο ότι τα ακόρεστα λιπαρά παρέχουν περισσότερο από το 20% της ενέργειας του προϊόντος. Στην περίπτωση της αφυδατωμένης ψαρόσκονης, τα ακόρεστα λιπαρά οξέα αποτελούν το 83.6% των συνολικών λιπαρών οξέων, ενώ ταυτόχρονα αποδίδουν το 67.5% της συνολικής της ενέργειας. Συνεπώς, οι προϋποθέσεις για να θεωρηθεί υψηλής περιεκτικότητας σε ακόρεστα λιπαρά οξέα πληρούνται (European Parliament (EC), 2006).

Αναφορικά με τα ω-3 λιπαρά οξέα, ένα τρόφιμο χαρακτηρίζεται υψηλής περιεκτικότητας σε ω-3 λιπαρά οξέα αν περιέχει τουλάχιστον 80 mg άθροισμα εικοσιπενταενοϊκού οξέος και εικοσιδυαεξαενοϊκού οξέος ανά 100 g και ανά 100 kcal. Η υπό μελέτη ψαρόσκονη περιέχει 1724.6 mg ανά 100 g προϊόντος και 273.7 mg ανά 100 kcal, επιβεβαιώνοντας τον ισχυρισμό (European Parliament (EC), 2006).

Συνοψίζοντας, η σκόνη αφυδατωμένης ψαρόσουπας μπορεί να θεωρηθεί υψηλής διατροφικής αξίας προϊόν, αφού αποτελεί πηγή πρωτεΐνης και είναι υψηλής περιεκτικότητας σε ακόρεστα και ω-3 λιπαρά οξέα.

5.2 Ισόθερμες ρόφησης

Στο Διάγραμμα 5.2 αποτυπώνονται οι ισόθερμες ρόφησης για την σκόνη αφυδατωμένης ψαρόσουπας σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C, οι οποίες προέκυψαν σύμφωνα με τη διαδικασία που αναλύθηκε στην παράγραφο 4.4.5.

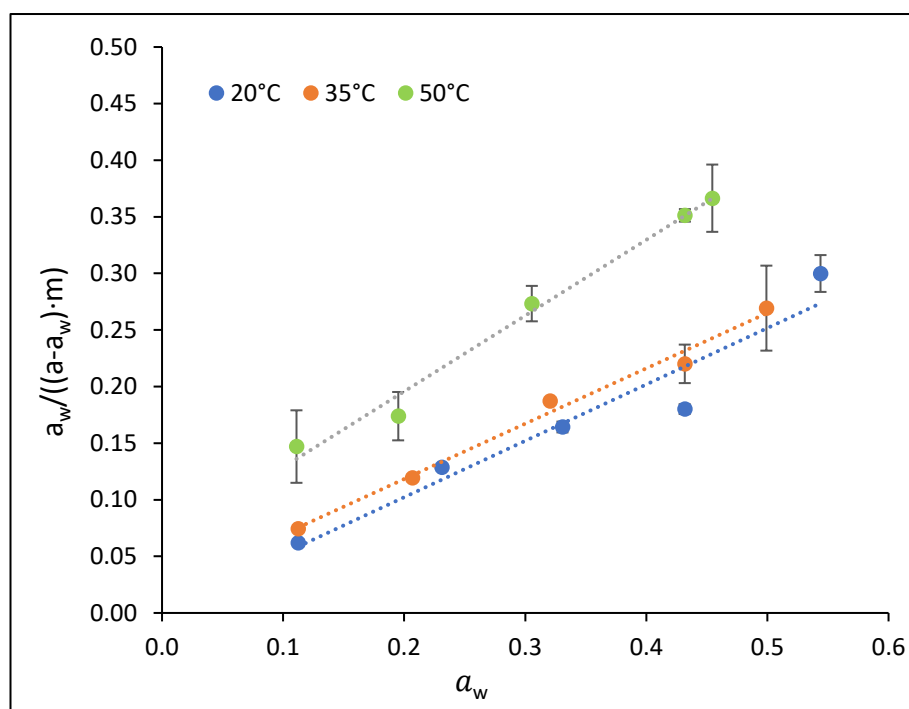


Διάγραμμα 5.2: Ισόθερμες ρόφησης σκόνης αφυδατωμένης ψαρόσουπας σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C. Οι γραμμές σφαλμάτων (error bars) αναφέρονται στην τυπική απόκλιση δύο επαναλήψεων.

Είναι φανερό ότι οι ισόθερμες ρόφησης, που αποτυπώνονται στο διάγραμμα 5.2 για τις τρεις υπό μελέτη θερμοκρασίες, έχουν σιγμοειδή μορφή, δηλαδή ικανοποιούν την γενική μορφή των ισοθέρμων, η οποία αναλύθηκε στην ενότητα 2.2.2.1. Ειδικότερα, αύξηση της τιμής της ενεργότητας νερού (a_w) οδήγησε σε ταυτόχρονη αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας (m). Έως τιμές ενεργότητας νερού περίπου 0.6-0.65, η σχέση των μεγεθών a_w και m είναι σχεδόν γραμμική, ενώ σε υψηλότερες τιμές a_w , μικρή αύξηση της τιμής της οδήγησε σε σημαντικές μεταβολές της υγρασίας. Επιπροσθέτως, παρατηρείται ότι για αυξανόμενη θερμοκρασία, σε συνθήκες σταθερής ενεργότητας νερού, η περιεχόμενη υγρασία μειώνεται, αφού το δείγμα γίνεται πιο υγροσκοπικό και αντίστοιχα για σταθερή υγρασία, η ενεργότητα αυξάνεται. Παρόλα αυτά, σε τιμές ενεργότητας νερού περίπου 0.8, παρατηρείται αναστροφή της προαναφερόμενης τάσης. Το φαινόμενο της αναστροφής (διασταύρωσης) των ισοθέρμων, επιβεβαιώνεται βιβλιογραφικά και εξαρτάται από την σύσταση και το είδος του τροφίμου, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται σε τιμές ενεργότητας εύρους 0.6-0.8 (Djendoubi Mrad et al., 2012).

5.2.1 Περιγραφή ισοθέρμων ρόφησης με τα μοντέλα BET και GAB

Σύμφωνα με το μοντέλο BET, και πιο συγκεκριμένα την γραμμικοποιημένη του μορφή (σχέση 2.3), προκύπτει το Διάγραμμα 5., για τις τρεις υπό μελέτη θερμοκρασίες και για ενεργότητες νερού με τιμές έως 0.6.

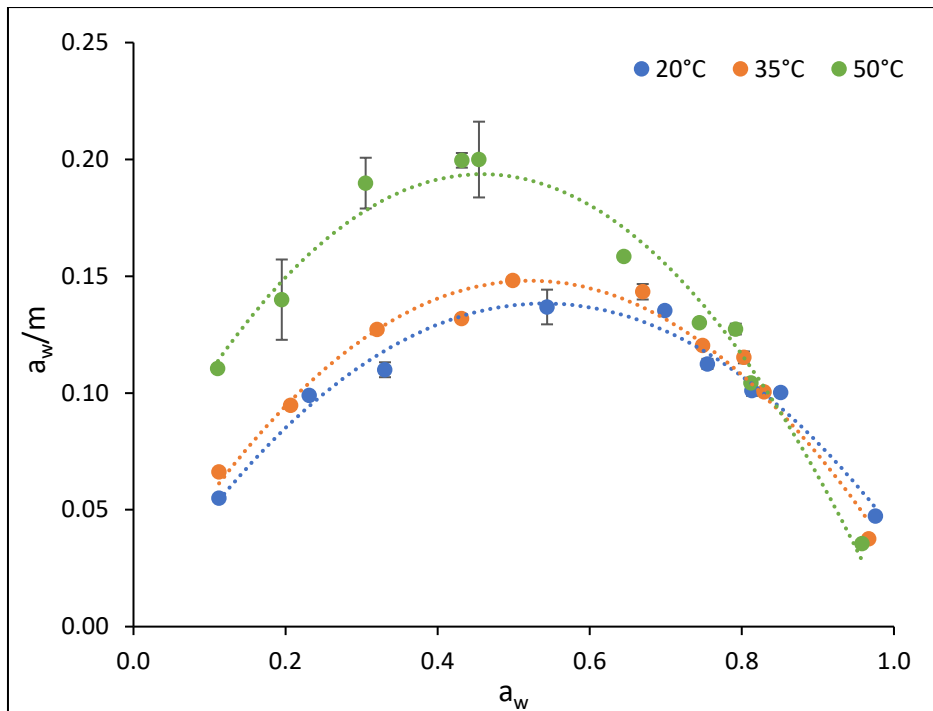


Διάγραμμα 5.3: Προσαρμογή της γραμμικοποιημένης εξίσωσης BET για την σκόνη αφυδατωμένης ψαρόσουπας σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C (διακεκομμένες ευθείες). Οι γραμμές σφαλμάτων (error bars) αναφέρονται στην τυπική απόκλιση δύο επαναλήψεων.

Ακολουθώς, παρουσιάζονται οι εξισώσεις πρώτου βαθμού, της μορφής $y=a \cdot x+b$, οι οποίες προκύπτουν από το γραμμικοποιημένο μοντέλο BET.

- Για τους 20°C: $y=0.4983 \cdot x + 0.0026$, $R^2=0.9261$.
- Για τους 35°C: $y=0.4892 \cdot x+0.0205$, $R^2=0.9892$.
- Για τους 50°C: $y=0.6699 \cdot x+0.0617$, $R^2=0.9872$.

Όμοια, με βάση το μοντέλο GAB (σχέση 2.4) και τον μετασχηματισμό του σε πολυώνυμο δευτέρου βαθμού, όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2.2.2.5, προέκυψε το Διάγραμμα 5.4.



Διάγραμμα 5.4: Προσαρμογή της τροποποιημένης εξίσωσης GAB για την σκόνη αφυδατωμένης ψαρόσουπας σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C (διακεκομμένες καμπύλες). Οι γραμμές σφαλμάτων (error bars) αναφέρονται στην τυπική απόκλιση δύο επαναλήψεων.

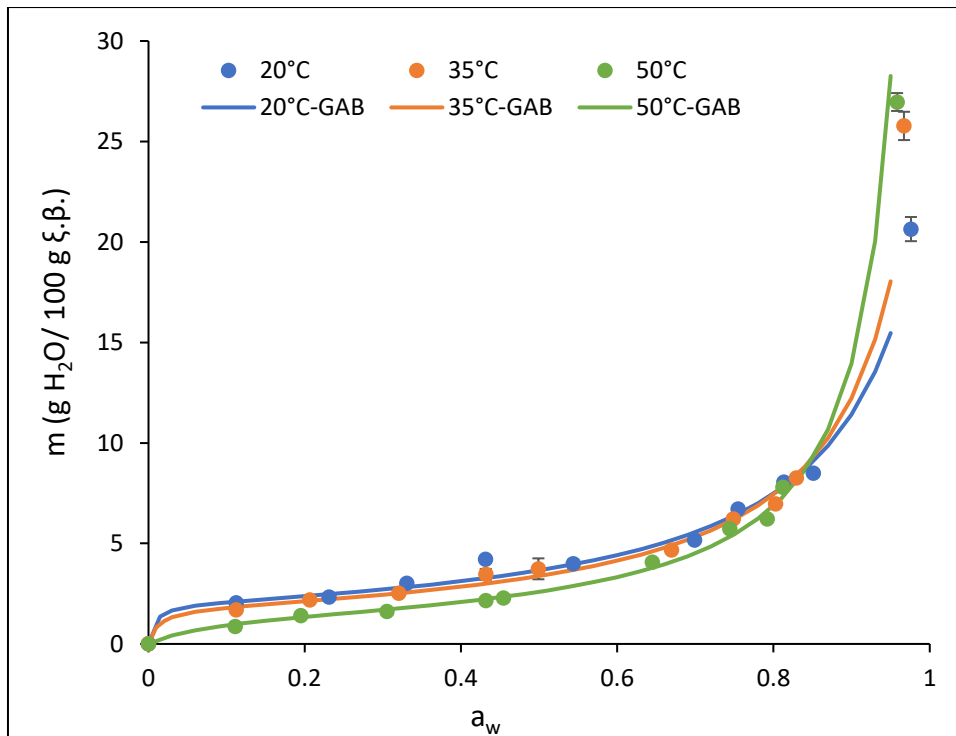
Προσαρμόζοντας πολυώνυμο δευτέρου βαθμού της μορφής $\gamma=C_1 \cdot x^2+C_2 \cdot x+C_3$ προκύπτουν οι σχέσεις:

- Για τους 20°C: $\gamma=-0.4552 \cdot x^2+0.4932 \cdot x+0.0037$, $R^2=0.9557$.
- Για τους 35°C: $\gamma=-0.5193 \cdot x^2+0.5415 \cdot x+0.0069$, $R^2=0.9687$.
- Για τους 50°C: $\gamma=-0.6625 \cdot x^2+0.6073 \cdot x+0.0545$, $R^2=0.9709$.

Με δεδομένα τα παραπάνω πολυώνυμα, τα οποία εκφράζουν την προσαρμογή της τροποποιημένης εξίσωσης GAB στα πειραματικά σημεία για την αφυδατωμένη ψαρόσουπα, μπορεί να προσδιοριστεί το ποσοστό απόκλισης του μοντέλου από τα πειραματικά δεδομένα με την παράμετρο RMSE (Root Mean Square Error), σύμφωνα με την σχέση (Karunasingha, 2021):

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_i^n (m_{GAB} - m_{\text{πειραματικό}})^2}{N}} \quad (5.1).$$

Στο Διάγραμμα 5.5 αναπαρίσταται αυτή η προσαρμογή γραφικά.



Διάγραμμα 5.5: Πειραματική καμπύλη ρόφησης (σημεία) και προσαρμογή της τροποποιημένης εξίσωσης GAB (συνεχείς γραμμές) για την σκόνη αφυδατωμένης ψαρόσουπας σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C. Οι γραμμές σφαλμάτων (error bars) αναφέρονται στην τυπική απόκλιση δύο επαναλήψεων.

Με την εφαρμογή της σχέσης 5.1, προκύπτουν τιμές RMSE 0.413, 0.284 και 0.445 για τις θερμοκρασίες των 20, 35 και 50°C, αντίστοιχα. Αυτές είναι μικρές, λαμβάνοντας υπόψη την τάξη μεγέθους τους συγκριτικά με την αντίστοιχη της υγρασίας. Έτσι, η προσαρμογή της τροποποιημένης εξίσωσης GAB στα πειραματικά δεδομένα των ισοθέρμων ρόφησης κρίνεται ικανοποιητική. Επιπλέον, τιμές ενεργότητας νερού μεγαλύτερες του 0.95 οδηγούν σε υψηλές αποκλίσεις μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων και της προσαρμογής του μοντέλου GAB, γεγονός που επιβεβαιώνει το θεωρητικό εύρος των τιμών ενεργότητας, στο οποίο το μοντέλο δίνει ικανοποιητικές προσεγγίσεις.

Τέλος, με βάση τις παραπάνω προσαρμοσμένες εξισώσεις για τα μοντέλα BET και GAB, υπολογίζονται, οι άγνωστες παράμετροι τους, οι οποίες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3: Παράμετροι μοντέλων BET και GAB σε δείγμα ψαρόσκονης σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C.

T (°C)	BET		GAB		
	m_0	C_B	m_0	C	K
20	2.00	192.65	2.00	147.42	0.92
35	1.96	24.86	1.80	84.82	0.95
50	1.37	11.86	1.40	13.13	1.00

Από τις τιμές της παραμέτρου C του μαθηματικού μοντέλου GAB συμπεραίνεται ότι σε θερμοκρασίες 20 και 35°C ο βαθμός αλληλεπίδρασης μεταξύ του τροφίμου και του νερού είναι έντονος, ενώ σε θερμοκρασία 50°C κρίνεται ως μέτριας έντασης (Ταούκης και Τζιά, 2019).

5.2.2 Θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων των μοντέλων BET και GAB

Αναφορικά με την σταθερά m_0 είναι φανερό ότι παρουσιάζει πτώση με αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός που επιβεβαιώνεται βιβλιογραφικά. Πιο συγκεκριμένα, αύξηση της θερμοκρασίας από τους 20 στους 50°C, οδηγεί σε μείωση της παραμέτρου m_0 κατά 31 και 30%, για τα μοντέλα BET και GAB, αντίστοιχα (Goula et al., 2008).

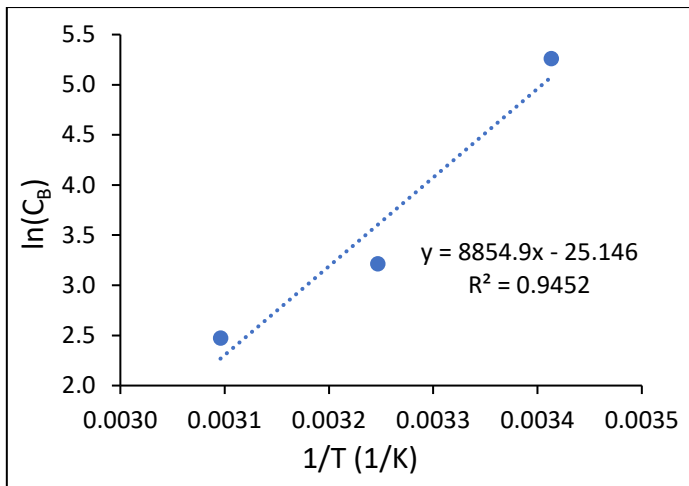
Επιπλέον, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.3, οι παράμετροι C_B , C και K των εξισώσεων BET και GAB, μεταβάλλονται συναρτήσει της θερμοκρασίας και έτσι είναι δυνατή η ενσωμάτωση της επίδρασης της θερμοκρασίας στις παραμέτρους (εξισώσεις 5.2-5.4). Συγχρόνως, μπορούν να προσδιοριστούν και οι λανθάνουσες θερμότητες ρόφησης. Πιο συγκεκριμένα, ισχύουν οι σχέσεις:

$$\bullet \quad K = K_0 \cdot e^{\frac{H_L - H_m}{R \cdot T}} \quad (5.2)$$

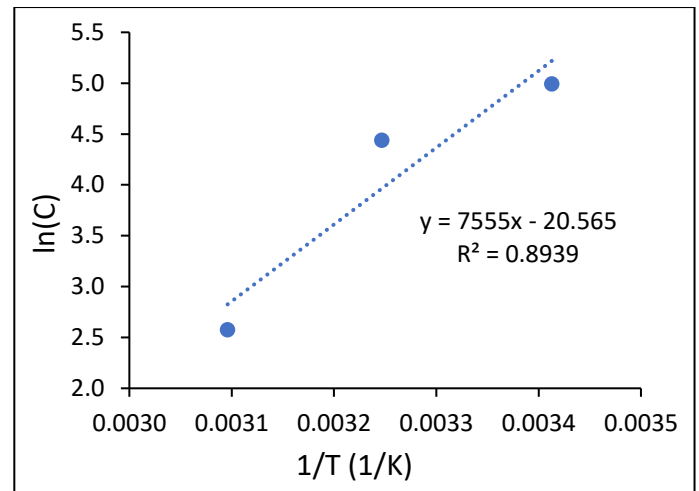
$$\bullet \quad C_B = C_{B0} \cdot e^{\frac{H_1 - H_m}{R \cdot T}} \quad (5.3)$$

$$\bullet \quad C = C_0 \cdot e^{\frac{H_1 - H_m}{R \cdot T}} \quad (5.4)$$

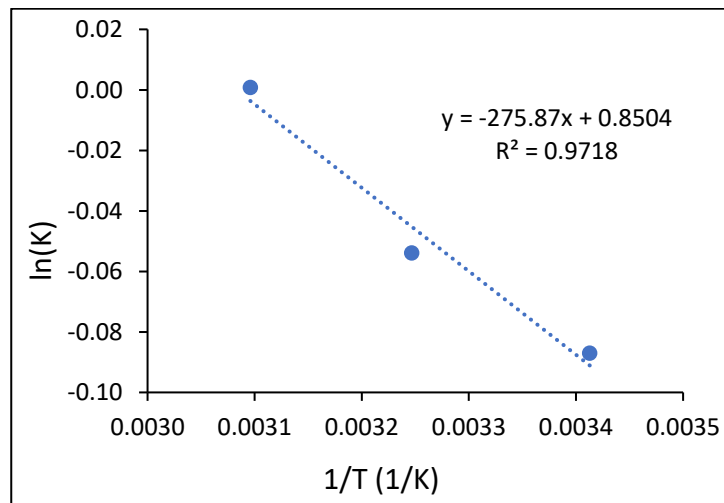
οι οποίες αποτυπώνονται στο Διάγραμμα 5.6 στην λογαριθμική τους μορφή.



(α)



(β)



(γ)

Διάγραμμα 5.6: Επίδραση της θερμοκρασίας στις παραμέτρους (α) C_B του μοντέλου BET, (β) C του μοντέλου GAB και (γ) K του μοντέλου GAB, όπου με διακεκομμένη γραμμή αποτυπώνεται, σε κάθε περίπτωση, η γραμμική προσαρμογή των δεδομένων.

Με την βοήθεια των γραμμικοποιημένων σχέσεων του Διαγράμματος 5.6, υπολογίστηκαν οι τιμές μεταβολής της ενθαλπίας (ΔH) και πιο συγκεκριμένα:

- $\Delta H_C = 73.6 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta H_{CB} = 62.8 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta H_K = -2.29 \text{ kJ/mol}$

Παρατηρείται ότι οι τιμές ΔH_C και ΔH_{CB} είναι θετικές, σε αντίθεση με την τιμή ΔH_K , η οποία έχει αρνητικό πρόσημο. Αυτό είναι λογικό, καθώς το μέγεθος ΔH_K εκφράζει την διαφορά θερμότητας συμπύκνωσης ατμών του καθαρού νερού (H_L) με την ολική θερμότητα ρόφησης στα στρώματα πέρα από το μονομοριακό στρώμα νερού (H_m), τα οποία συγκρατούνται ασθενέστερα (Quirijns et al., 2005). Επιπλέον η τιμή ΔH_K ,

είναι, κατ' απόλυτη τιμή, πολύ μικρότερη συγκριτικά με τις ΔH_c και ΔH_{cb} , φανερώνοντας ασθενή θερμοκρασιακή επίδραση.

5.3 Προσδιορισμός διαπερατότητας των υλικών συσκευασίας σε υγρασία

Με την διαδικασία που αναλύθηκε στην παράγραφο 4.5, επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός της μεταβολής της μάζας ($\Delta m = m_t - m_{t=0}$) του συστήματος συσκευασίας και silica-gel. Έτσι, με δεδομένο το χρονικό διάστημα της μεταβολής της μάζας, μπορεί να προσδιοριστεί ο λόγος $\frac{\Delta m}{\Delta t}$.

Για τον προσδιορισμό του δείκτη WVTR ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) ισχύει η σχέση:

$$\text{WVTR} = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A} \quad (5.5)$$

όπου $\Delta m/\Delta t$ ο ρυθμός μεταβολής της μάζας ($\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$) και A η επιφάνεια διάδοσης υδρατμών (m^2), η οποία είναι σταθερή και ισούται με 0.03m^2 . Σημειώνεται ότι η μετάδοση υδρατμών λαμβάνει χώρα και στις δύο επιφάνειες του υλικού συσκευασίας.

Τελικά, προκύπτουν τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4: Ρυθμοί μετάδοσης υγρασίας των υλικών συσκευασίας PLA και PET 12/ EVOH/ PE 50, σε σταθερή θερμοκρασία 20°C και σχετική υγρασία 75%.

Υλικό συσκευασίας	WVTR ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)
PLA	10.22
PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50	0.49

Παρατηρείται ότι το πολυγαλακτικό οξύ έχει περίπου εικοσαπλάσιο ρυθμό μετάδοσης υγρασίας συγκριτικά με το συμβατικό πολυστρωματικό υλικό και μπορεί να χαρακτηριστεί ως υλικό χαμηλού φραγμού σε υγρασία.

Γενικά, ο δείκτης WVTR μεταβάλλεται συναρτήσει της θερμοκρασίας, και πιο συγκεκριμένα παρουσιάζει εκθετική αύξηση, η οποία μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από ένα μοντέλο τύπου Arrhenius (Macedo et al., 2013). Επιπλέον, τα υδρόφιλα πολυμερή παρουσιάζουν έντονη αύξηση του δείκτη σε περιβάλλοντα υψηλής σχετικής υγρασίας, καθώς προσροφούν νερό και διογκώνονται (Παπαδάκης, 2018). Παρόλα αυτά, στην ανάλυση που θα ακολουθήσει γίνεται η παραδοχή σταθερής τιμής του δείκτη, εφόσον μας ενδιαφέρει ποιοτικά η απόκλιση των μεγεθών για τα δύο υλικά.

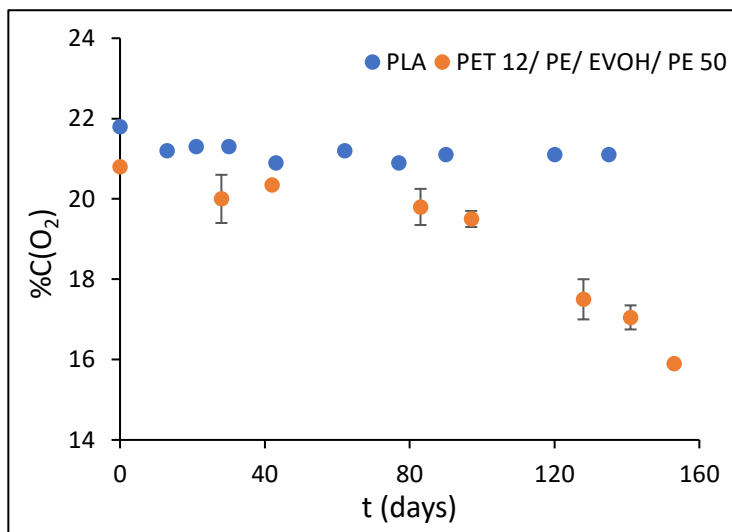
Όπως επισημάνθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, η διατηρησιμότητα των συσκευασμένων τροφίμων αποτελεί συνάρτηση πολλών επιμέρους παραγόντων. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται η επίδραση της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας του περιβάλλοντος αποθήκευσης, καθώς και του υλικού

συσκευασίας. Συνεπώς, αναμένεται, υπό κοινές συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας, η ψαρόσκονη εντός του πολυστρωματικού υλικού να εμφανίζει χαμηλότερους ρυθμούς ποιοτικής υποβάθμισης σε σχέση με την ψαρόσκονη εντός του βιοδιασπώμενου φιλμ PLA, εφόσον παρουσιάζει κατά 95% μικρότερο ρυθμό μετάδοσης υγρασίας. Αυτή η συμπεριφορά επιβεβαιώνεται από την σχέση 3.17, στην οποία διατηρώντας όλα τα μεγέθη σταθερά, αύξηση της διαπερατότητας σε υγρασία συνεπάγεται μείωση της διατηρησιμότητας του συσκευασμένου τροφίμου.

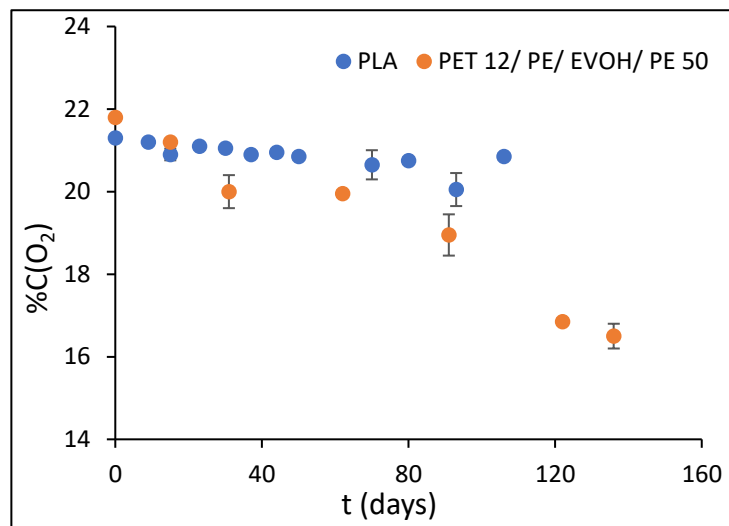
5.4 Μελέτη επίδρασης δεικτών OTR και WVTR των υλικών συσκευασίας

5.4.1 Διαπερατότητα σε οξυγόνο (Oxygen Transmission Rate, OTR)

Αφετηρία κάθε τυπικής ημέρας δειγματοληψίας αποτέλεσε η μέτρηση της αέριας σύστασης εντός του υλικού συσκευασίας. Είναι αναγκαίο να διευκρινιστεί ότι τα δύο υλικά (PLA και PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50) διαφέρουν στην διαπερατότητα σε οξυγόνο (OTR), η οποία εφόσον το αποθηκευμένο τρόφιμο δεν αναπνέει, επιδρά στην τελικά περιεχόμενη ποσότητα του εντός της συσκευασίας. Δίνεται από τους κατασκευαστές ότι $OTR_{(PLA)}=900 \text{ m}^3/\text{m}^2/24\text{h}$ και $OTR_{(PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50)}= 120-150 \text{ m}^3/\text{m}^2/24\text{h}$, σε κοινές συνθήκες θερμοκρασίας (23°C) και σχετικής υγρασίας περιβάλλοντος (0% R.H.), με την τιμή του PLA να είναι σχεδόν οκταπλάσια από αυτή του πολυστρωματικού υλικού. Η μεγαλύτερη τιμή του δείκτη OTR για το PLA υποδηλώνει μία βραδεία μείωση του οξυγόνου εντός του υλικού, καθώς συνεχώς αναπληρώνεται από το οξυγόνο του περιβάλλοντος, οδηγώντας στην διατήρηση μιας σχετικά σταθερής περιεκτικότητας οξυγόνου κατά την αποθήκευσή του. Αντίθετα, η ποσότητα O_2 εντός του πολυστρωματικού υλικού, αναμένεται να παρουσιάζει φθίνουσα πορεία, καθώς η ανατροφοδότησή του με οξυγόνο της ατμόσφαιρας είναι περιορισμένη συγκριτικά με το PLA, ενώ συγχρόνως η ψαρόσκονη χρησιμοποιεί το οξυγόνο ως αντιδρών στις αντιδράσεις οξειδωσης των λιπαρών. Ενδεικτικά, στο Διάγραμμα 5.7, αποτυπώνεται η μεταβολή της επί τοις εκατό περιεκτικότητας σε οξυγόνο εντός των χρησιμοποιούμενων υλικών συσκευασίας.



(α)



(β)

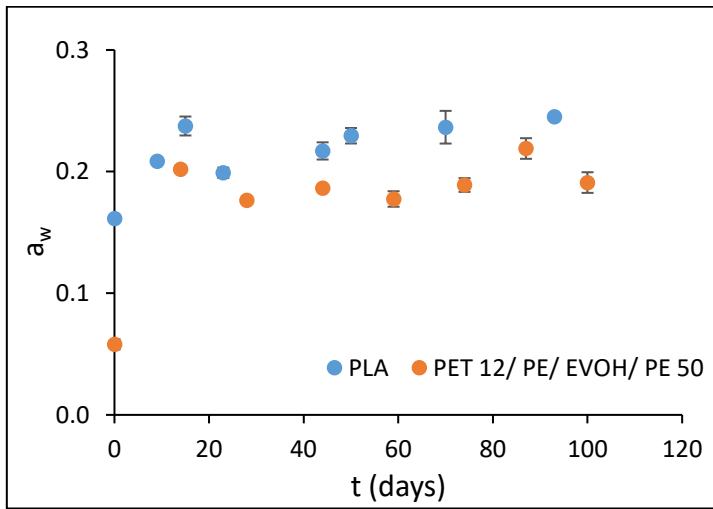
Διάγραμμα 5.7: Μεταβολή της % περιεκτικότητας σε O₂ εντός υλικών συσκευασίας PLA και PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50, σε περιβάλλον αποθήκευσης (α) 20°C-43% R.H. και (β) 50°C-50% R.H.. Οι γραμμές σφαλμάτων (error bars) αναφέρονται στην τυπική απόκλιση δύο επαναλήψεων.

Είναι φανερό ότι η %περιεκτικότητα σε O₂ για το πολυστρωματικό υλικό φθάνει σε χαμηλότερες τιμές (~16-17%), παρουσιάζοντας στο χρονικό διάστημα παρατήρησης μείωση της τάξης του 20-25% συγκριτικά με το PLA, το οποίο διατηρεί σχετικά σταθερή περιεκτικότητα (~20-21%).

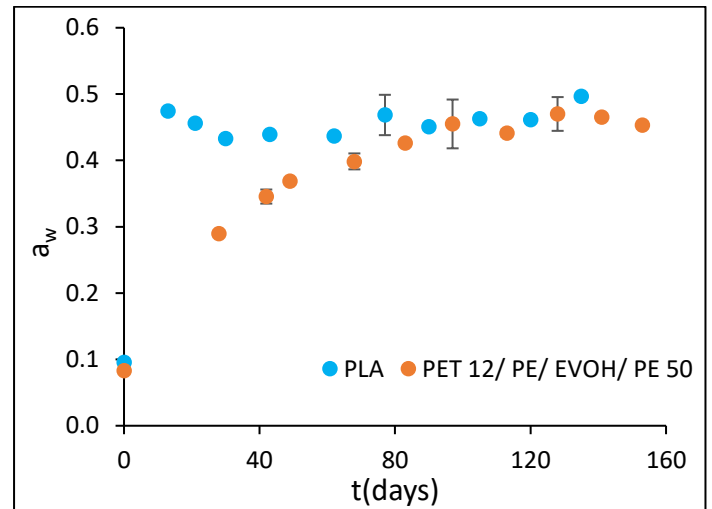
5.4.2 Διαπερατότητα σε υδρατμούς (Water Vapor Transmission Rate, WVTR)

Ο χρόνος εξισορρόπησης του δείγματος με το περιβάλλον αποθήκευσης σταθερής σχετικής υγρασίας, μπορεί να διαφοροποιείται ανάλογα με τον δείκτη WVTR του υλικού, στο οποίο έχει συσκευαστεί. Έτσι, καθίσταται αναγκαία η συστηματική μέτρηση της ενεργότητας νερού του δείγματος, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4.6.6, με σκοπό τον προσδιορισμό του χρόνου που απαιτείται για να ισορροπήσει το δείγμα στις επιθυμητές συνθήκες.

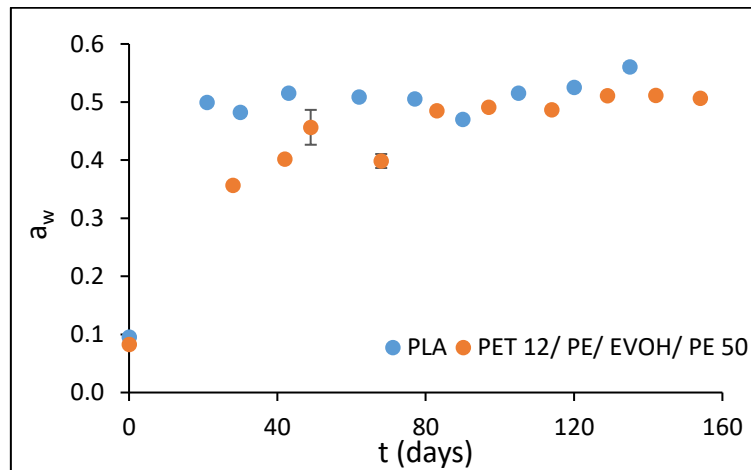
Στο ακόλουθο ενδεικτικό διάγραμμα (Διάγραμμα 5.8), αποτυπώνονται οι πειραματικές μετρήσεις της ενεργότητας νερού των δειγμάτων, συναρτήσεως του χρόνου αποθήκευσης, σε περιβάλλοντα σταθερής σχετικής υγρασίας και θερμοκρασίας.



(α)



(β)



(γ)

Διάγραμμα 5.8: Μεταβολή της ενεργότητας νερού δείγματος ψαρόσκονης εντός υλικών συσκευασίας PLA και PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50, σε περιβάλλον αποθήκευσης (α) 50°C-21% R.H. (β) 20°C-43% R.H. και (γ) 20°C- 50% R.H.. Οι γραμμές σφαλμάτων (error bars) αναφέρονται στην τυπική απόκλιση δύο επαναλήψεων.

Στην περίπτωση της χαμηλής σχετικής υγρασίας (21%), τα δείγματα εντός των δύο υλικών συσκευασίας προσεγγίζουν την επιθυμητή τιμή σχεδόν ταυτόχρονα (Διάγραμμα 5.8-α). Αντίθετα για τα περιβάλλοντα σταθερής σχετικής υγρασίας 43 και 50%, ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει εξισορρόπηση του δείγματος εντός PLA είναι μικρότερος, συγκριτικά με τον αντίστοιχο του δείγματος εντός του πολυστρωματικού υλικού (Διάγραμμα 5.8-β,γ). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το PLA χαρακτηρίζεται από περίπου είκοσι φορές μεγαλύτερη τιμή δείκτη WVTR, σε σχέση

με το πολυστρωματικό υλικό, αυξάνοντας τον ρυθμό μεταβολής της ενεργότητας της σκόνης έως να προσεγγίσει το περιβάλλον της δεδομένης σχετικής υγρασίας.

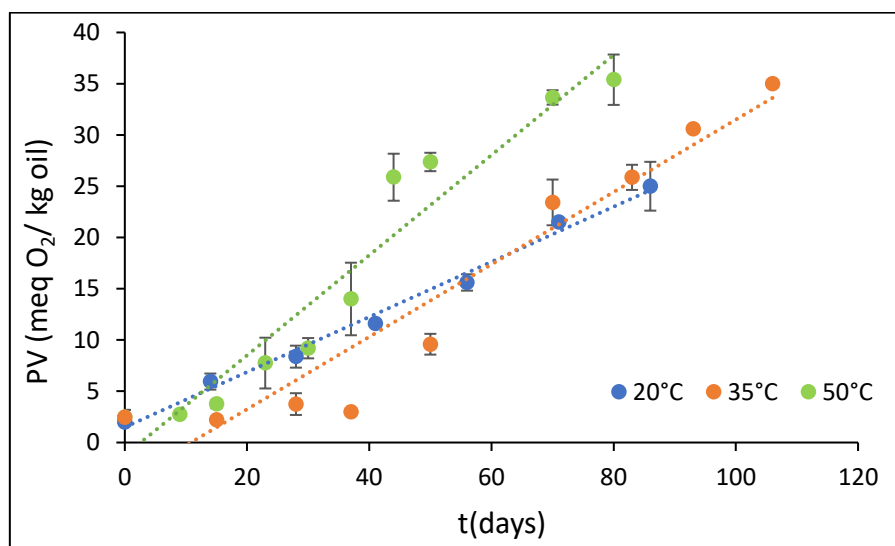
5.5 Μελέτη διατηρησιμότητας της αφυδατωμένης ψαρόσουπας

Ο προσδιορισμός της διατηρησιμότητας και της σταθερότητας της ψαρόσκονης σε δυναμικές συνθήκες αποθήκευσης και η εύρεση του βέλτιστου συσκευαστικού υλικού, αποτελούν το βασικότερο σημείο ενασχόλησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, σε εργαστηριακό επίπεδο. Παρακάτω, θα αναλυθεί ο τρόπος με τον οποίο η θερμοκρασία αποθήκευσης, η ενεργότητα νερού ισορροπίας του δείγματος με περιβάλλον σταθερής σχετικής υγρασίας και το υλικό συσκευασίας επιδρούν στις βασικές αντιδράσεις ποιοτικής υποβάθμισης της ψαρόσκονης, δηλαδή στην οξείδωση των λιπαρών και στη μεταβολή του χρώματός της.

5.5.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

5.5.1.1 Οξείδωση λιπαρών

Το ακόλουθο ενδεικτικό διάγραμμα αναπαριστά τη μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων (PV), ο οποίος αποτελεί ένδειξη των πρωτογενών προϊόντων οξείδωσης, συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης για το δείγμα ψαρόσκονης αποθηκευμένο σε διαφορετικές σταθερές θερμοκρασίες (20, 35 και 50°C) και σε περιβάλλον ελεγχόμενης σταθερής σχετικής υγρασίας,



Διάγραμμα 5.9: Μεταβολή του αριθμού των υπεροξειδίων δείγματος ψαρόσκονης για θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C σε περιβάλλον 21% R.H. και υλικό συσκευασίας PLA, όπου με διακεκομμένη γραμμή αποτυπώνεται η γραμμική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα (κουκίδες). Οι γραμμές σφαλμάτων (error bars) αναφέρονται στην τυπική απόκλιση δύο επαναλήψεων.

Παρατηρείται ότι ο αριθμός των υπεροξειδίων αυξάνεται με τον χρόνο αποθήκευσης, με την μεταβολή αυτή να μπορεί να θεωρηθεί ότι ακολουθεί κινητική ψευδο-μηδενικής τάξης, η οποία εκφράζεται από το γραμμικό μοντέλο:

$$PV = PV_0 + k \cdot t \quad (5.6)$$

με PV και PV_0 τον αριθμό υπεροξειδίων την χρονική στιγμή t και t_0 , αντίστοιχα [$\text{meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{oil}}$], k η σταθερά του ρυθμού στην φάση επώασης [$\text{meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{oil}}/\text{d}$] και t ο χρόνος αποθήκευσης [days].

Όμοιες κινητικές, έχουν χρησιμοποιηθεί σε αντίστοιχες έρευνες, όπως για παράδειγμα από τους Calligaris et al. κατά την μελέτη της οξειδωτικής σταθερότητας έξτρα παρθένου ελαιόλαδου και από τους Huang & Sathivel κατά τον προσδιορισμό της επίδρασης της θερμοκρασίας στο ιξώδες και στον ρυθμό οξείδωσης ακάθαρτου ελαίου σολομού (Calligaris et al., 2006; Huang & Sathivel, 2008).

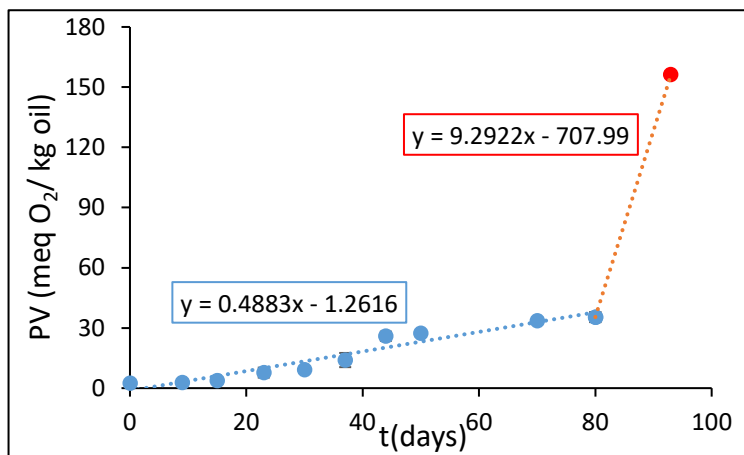
Σημειώνεται ότι η φάση επώασης (πρωτογενής οξείδωση) ακολουθείται από την φάση διάδοσης (δευτερογενής οξείδωση), κατά την οποία παρατηρείται ταχεία αύξηση του ρυθμού μεταβολής του δείκτη PV , με την σχέση 5.6 να μετασχηματίζεται ως εξής:

$$PV = PV_0 + k_1 \cdot t_{IP} + k_2 \cdot (t - t_{IP}) \quad (5.7),$$

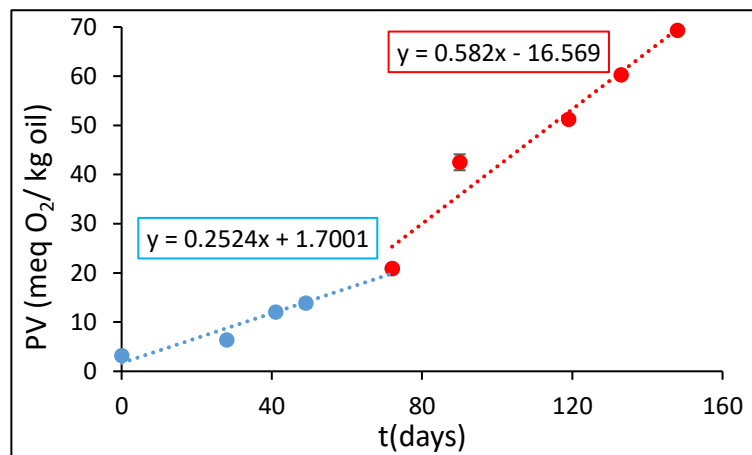
με k_1 και k_2 τις σταθερές του ρυθμού των φάσεων επώασης (πρωτογενής οξείδωση) και διάδοσης (δευτερογενής οξείδωση) [$\text{meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{oil}}/\text{d}$] και t_{IP} τη χρονική στιγμή έναρξης της δευτερογενούς οξείδωσης [days].

Αυτή η θεωρητική προσέγγιση για την ύπαρξη δύο φάσεων οξείδωσης έχει επιβεβαιωθεί σε διάφορες μελέτες οξείδωσης ελαίων, όπως από τον Farhoosh σε δείγματα ελαίου από φασόλια σόγιας και από τους Li et al. σε κραμβέλαιο και ιχθυέλαιο (Farhoosh, 2021; Li et al., 2019).

Παρόλο που η φάση διάδοσης δεν εντάσσεται στην ανάλυση που θα ακολουθήσει, επιβεβαιώθηκε πειραματικά, με ενδεικτική την απεικόνιση του Διαγράμματος 5.10. Πρακτικά παρατηρείται αυξημένη τιμή της σταθεράς του ρυθμού οξείδωσης στην φάση διάδοσης, συγκριτικά με την φάση επώασης, κατά 20 και 2 φορές (Διάγραμμα 5.10-α και 5.10-β, αντίστοιχα).



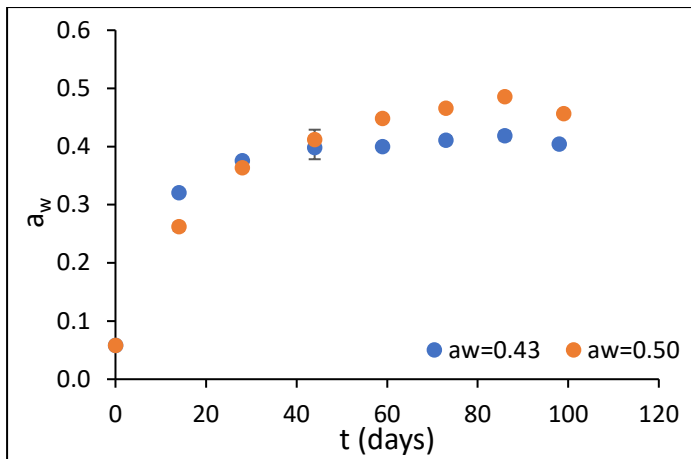
(α)



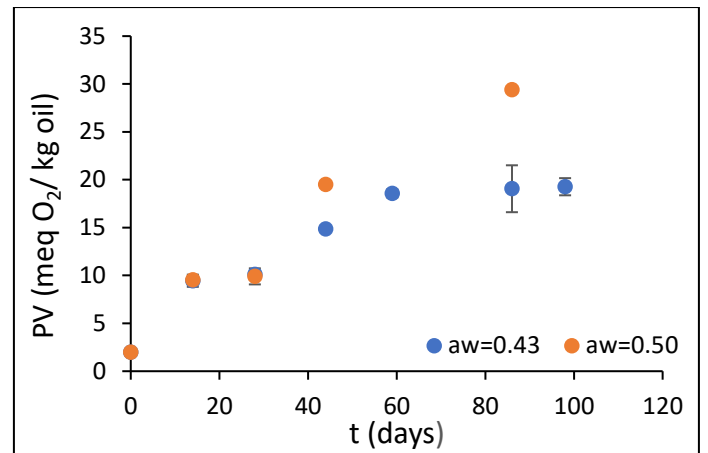
(β)

Διάγραμμα 5.10: Μεταβολή του αριθμού των υπεροξειδίων δείγματος ψαρόσκονης σε συνθήκες (α) 50°C, 21% R.H. και υλικό συσκευασίας PLA και (β) 35°C, 21% R.H. και υλικό συσκευασίας PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50, όπου με μπλε διακεκομμένη γραμμή αποτυπώνεται η γραμμική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα στη φάση επώασης και με κόκκινη στη φάση διάδοσης. Οι γραμμές σφαλμάτων (error bars) αναφέρονται στην τυπική απόκλιση δύο επαναλήψεων.

Παρόλα αυτά, η θεώρηση ψευδο-μηδενικής τάξης αντίδρασης, δεν καλύπτει όλες τις συνθήκες αποθήκευσης. Αναλυτικότερα, η ψαρόσκονη εντός του πολυστρωματικού υλικού, σε περιβάλλοντα ελεγχόμενης σταθερής σχετικής υγρασίας 43 και 50%, όπως παρουσιάστηκε στην ενότητα 5.4.2, προσεγγίζει την επιθυμητή ενεργότητα ισορροπίας με αργό ρυθμό, λόγω του υψηλού φραγμού της σε υγρασία (WVTR). Έτσι, οι συνθήκες αποθήκευσής της θεωρούνται διαρκώς μεταβαλλόμενες και δεν είναι εφικτή η προσαρμογή ενός ενιαίου κινητικού μοντέλου. Επιπλέον, όπως ενδεικτικά αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 5.11, η σκόνη εντός του πολυστρωματικού υλικού σε περιβάλλοντα ελεγχόμενης σχετικής υγρασίας 43 και 50% και θερμοκρασίας 35°C, παρουσιάζει κοινή συμπεριφορά μεταβολής της ενεργότητας νερού συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης για τις πρώτες 44, περίπου, ημέρες. Ομοίως μεταβάλλεται και ο αριθμός των υπεροξειδίων και συμπεραίνεται ότι τα δύο δείγματα έως εκείνο το χρονικό διάστημα πρακτικά ταυτίζονται.



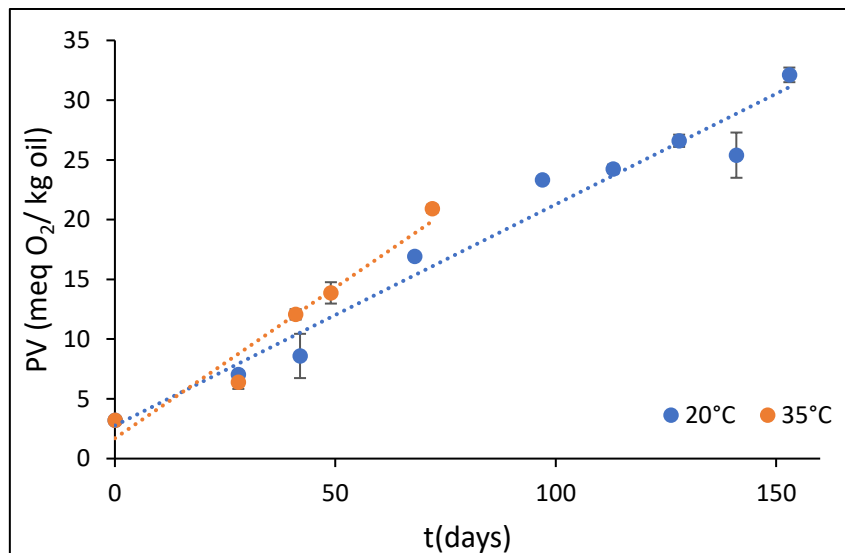
(α)



(β)

Διάγραμμα 5.11: Μεταβολή (α) της ενεργότητας νερού και (β) του αριθμού των υπεροξειδίων (PV) δείγματος ψαρόσκονης εντός υλικού PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50, σε θερμοκρασία 35°C και επιθυμητές ενεργότητες νερού δείγματος 0.43 και 0.50, σε ισορροπία με περιβάλλον αποθήκευσης σταθερής σχετικής υγρασίας. Οι γραμμές σφαλμάτων (error bars) αναφέρονται στην τυπική απόκλιση δύο επαναλήψεων.

Παρόλα αυτά, σε περιβάλλον 21% R.H., η μεταβολή του αριθμού των υπεροξειδίων του δείγματος ψαρόσκονης εντός του πολυστρωματικού υλικού παρουσιάζει γραμμικότητα με τον χρόνο, σε θερμοκρασίες 20 και 35°C (Διάγραμμα 5.12) και μπορεί να εξαχθεί ενιαία κινητική.



Διάγραμμα 5.12: Μεταβολή αριθμού υπεροξειδίων δείγματος ψαρόσκονης για θερμοκρασίες 20 και 35°C σε περιβάλλον 21% R.H. και υλικό συσκευασίας PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50, όπου με διακεκομμένες γραμμές αποτυπώνεται η γραμμική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα (κουκίδες). Οι γραμμές σφαλμάτων (error bars) αναφέρονται στην τυπική απόκλιση δύο επαναλήψεων.

Με βάση τα παραπάνω και την χρήση της σχέσης 5.7, προκύπτει για την ψαρόσκονη εντός υλικού PLA ο πίνακας 5.5, ο οποίος παρουσιάζει συγκεντρωτικά τις σταθερές του ρυθμού μεταβολής του αριθμού υπεροξειδίων, καθώς και τους συντελεστές προσαρμογής του γραμμικού μοντέλου στα πειραματικά σημεία.

Πίνακας 5.5: Σύνοψη σταθερών ρυθμού μεταβολής του αριθμού υπεροξειδίων, σύμφωνα με γραμμική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, δείγματος ψαρόσκονης εντός υλικού συσκευασίας PLA, για θερμοκρασίες αποθήκευσης 20, 35 και 50°C και ενεργότητες νερού 0.21, 0.43 και 0.50.

PLA						
T (°C)	a _w =0.21		a _w =0.43		a _w =0.50	
	k ($\frac{meqO_2}{kg \cdot d}$)	R ²	k ($\frac{meqO_2}{kg \cdot d}$)	R ²	k ($\frac{meqO_2}{kg \cdot d}$)	R ²
20	0.2688	0.991	0.1150	0.874	0.1200	0.915
35	0.3532	0.922	0.1262	0.848	0.1815	0.981
50	0.4883	0.931	0.1691	0.917	0.4282	0.927

Όμοια, για την σκόνη εντός του πολυστρωματικού υλικού για σχετική υγρασία περιβάλλοντος 21% και θερμοκρασίες αποθήκευσης 20 και 35°C προκύπτουν σταθερές του ρυθμού μεταβολής του δείκτη PV ίσες με 0.1852 meq_{O₂}/kg_{oil}/d (R²=0.966) και 0.2524 meq_{O₂}/kg_{oil}/d (R²=0.959), αντίστοιχα.

Με τα παραπάνω αποτελέσματα για την μεταβολή του αριθμού των υπεροξειδίων στην φάση επώασης (Πίνακας 5.5), μπορεί να προσδιοριστεί η διατηρησιμότητα της αφυδατωμένης ψαρόσουπας, σύμφωνα με την σχέση:

$$t = \frac{PV - PV_0}{k} \quad (5.8)$$

με PV=PV_{max}=20 meq_{O₂}/kg_{oil}, τιμή η οποία κρίνεται ως η μέγιστη αποδεκτή για την εξασφάλιση ενός ποιοτικά αποδεκτού ελαίου (Connel,1997).

Συγκεντρωτικά, αυτοί οι χρόνοι για την ψαρόσκονη εντός φιλμ PLA, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.6.

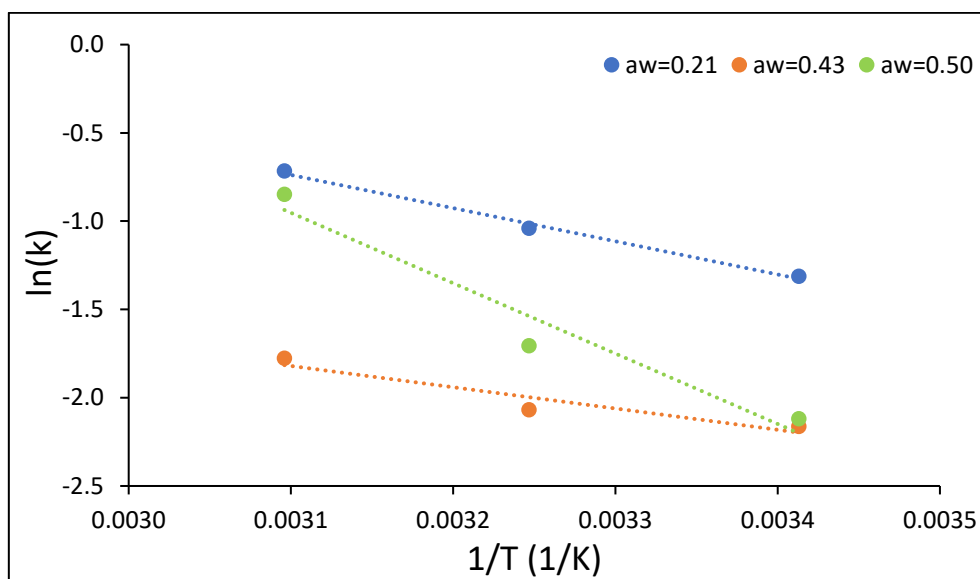
Πίνακας 5.6: Χρόνοι διατηρησιμότητας αφυδατωμένης ψαρόσουπας εντός υλικού συσκευασίας PLA, για θερμοκρασίες αποθήκευσης 20, 35 και 50°C και ενεργότητες νερού 0.21, 0.43 και 0.50.

T (°C)	Χρόνος διατηρησιμότητας (days)		
	a _w =0.21	a _w =0.43	a _w =0.50
20	66	156	150
35	50	142	99
50	36	106	42

Παρατηρείται ότι για ενεργότητες νερού του δείγματος ίσες με 0.21, 0.43 και 0.50 αύξηση της θερμοκρασίας από τους 20 στους 50°C οδηγεί σε μείωση της διατηρησιμότητας της ψαρόσκονης κατά 45, 32 και 72%, αντίστοιχα. Επιπλέον, για κάθε θερμοκρασία παρατηρείται μέγιστη διατηρησιμότητα στην ενδιάμεση ενεργότητα (0.43).

Στην συνέχεια με τις σταθερές των ρυθμών του Πίνακα 5.5, μπορεί να κατασκευαστεί το αντίστοιχο διάγραμμα Arrhenius (Διάγραμμα 5.13), σύμφωνα με την σχέση

$$\ln k = \ln k_A - \frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (5.9).$$



Διάγραμμα 5.13: Προσαρμογή μοντέλου Arrhenius στις σταθερές του ρυθμού μεταβολής του αριθμού υπεροξειδίων, για ενεργότητα νερού ψαρόσκονης 0.21, 0.43 και 0.50 και υλικό συσκευασίας PLA, όπου οι διακεκομμένες γραμμές αποτυπώνουν την γραμμική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα (κουκίδες).

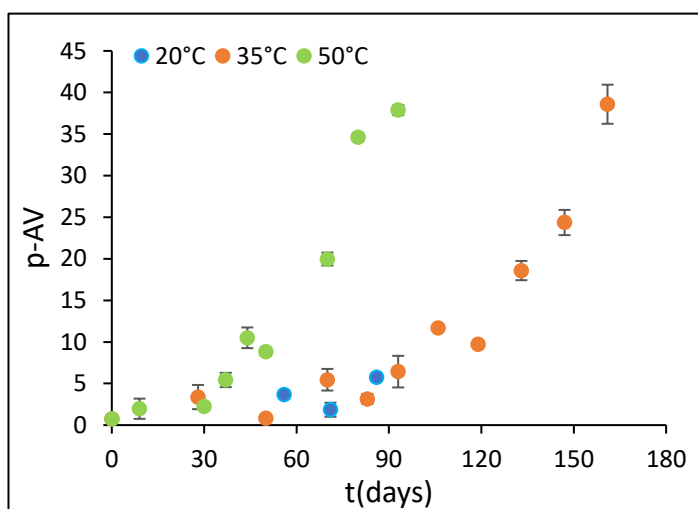
Από την κλήση των ευθειών που προκύπτουν με την προσαρμογή της γραμμικής σχέσης 5.9 στα πειραματικά σημεία, είναι εφικτός ο προσδιορισμός των ενεργειών ενεργοποίησης E_a , οι οποίες συγκεντρώνονται στον Πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7: Ενεργειες ενεργοποίησης (E_a) δείγματος ψαρόσκονης εντός υλικού συσκευασίας PLA, με προσαρμογή μοντέλου Arrhenius στα πειραματικά δεδομένα των σταθερών (k) του ρυθμού μεταβολής του αριθμού υπεροξειδίων.

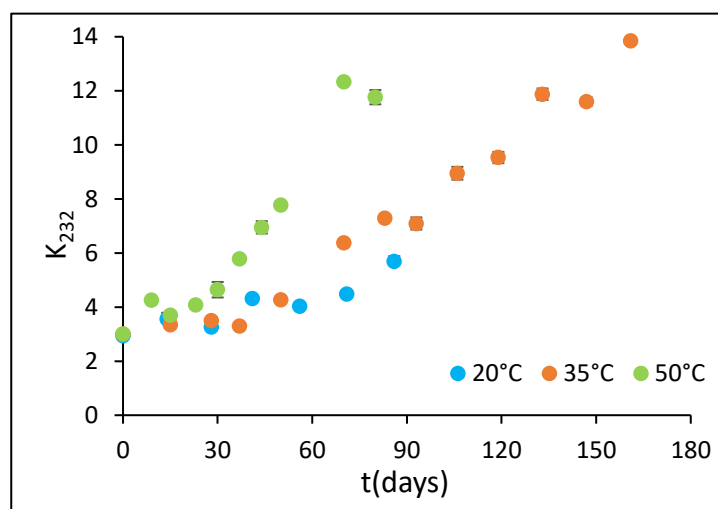
PLA			
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	$a_w=0.21$	$a_w=0.43$	$a_w=0.50$
E_a (kJ/mol)	15.6	10.0	33.2
R^2	0.994	0.902	0.949

Από τις ενέργειες ενεργοποίησης του Πίνακα 5.7, παρατηρείται ότι μεγαλύτερη τιμή παρουσιάζεται για σταθερή ενεργότητα δείγματος ίση με 0.50. Έτσι, εξάγεται το συμπέρασμα, ότι στην δεδομένη ενεργότητα, μικρή μεταβολή της θερμοκρασίας, μπορεί να οδηγήσει σε απότομη επιτάχυνση των φαινομένων οξείδωσης.

Ακολούθως, στο διάγραμμα 5.14, παρουσιάζεται η αντίστοιχη συμπεριφορά για τους δείκτες π-ανισιδίνη και συζυγή διένια (απορρόφηση στα 232 nm), οι οποίοι αποτελούν ένδειξη δευτερογενούς και πρωτογενούς οξείδωσης, αντίστοιχα.



(α)



(β)

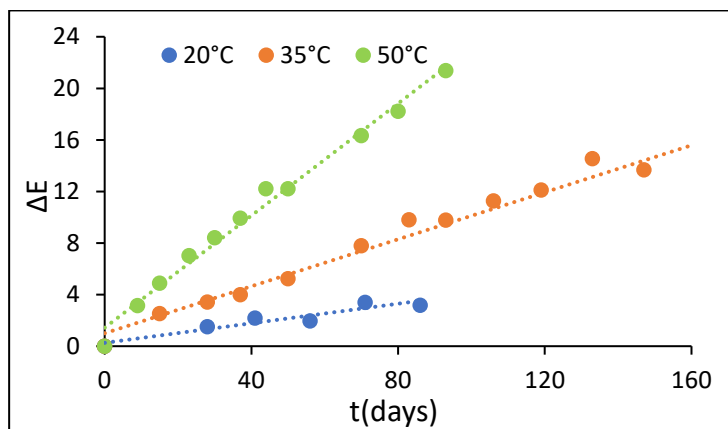
Διάγραμμα 5.14: Μεταβολή (α) αριθμού π-ανισιδίνης και (β) απορρόφησης στα 232nm (K_{232} -συζυγή διένια) δείγματος ψαρόσκονης για θερμοκρασίες αποθήκευσης 20, 35 και 50°C, περιβάλλον 21 %R.H. και υλικό συσκευασίας PLA. Οι γραμμές σφαλμάτων (error bars) αναφέρονται στην τυπική απόκλιση δύο επαναλήψεων.

Σύμφωνα, λοιπόν, με τις μεταβολές στα πρωτογενή και δευτερογενή προϊόντα οξείδωσης, συμπεραίνεται ότι αύξηση της θερμοκρασίας, σε δεδομένο περιβάλλον σταθερής σχετικής υγρασίας, συνεπάγεται ταχύτερους ρυθμούς οξείδωσης. Τέτοια συμπεριφορά έχει αναφερθεί σε αντίστοιχες μελέτες λοιπών πρώτων υλών, όπως για παράδειγμα σε καστανό ρύζι και σε φιστίκια (Liu et al., 2017; Liu et al., 2019).

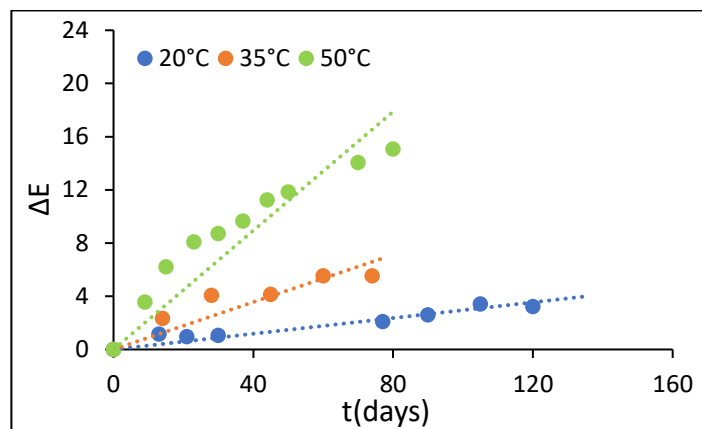
5.5.1.2 Μεταβολή χρώματος

Όπως προαναφέρθηκε στην ενότητα 2.3.2, η μεταβολή του χρώματος του δείγματος είναι άμεσο επακόλουθο των αντιδράσεων οξείδωσής του, λόγω μη ενζυμικών αντιδράσεων αμαύρωσης που λαμβάνουν χώρα μεταξύ πρωτογενών και δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης και αμινοξέων-πρωτεϊνών που προϋπάρχουν στο τρόφιμο.

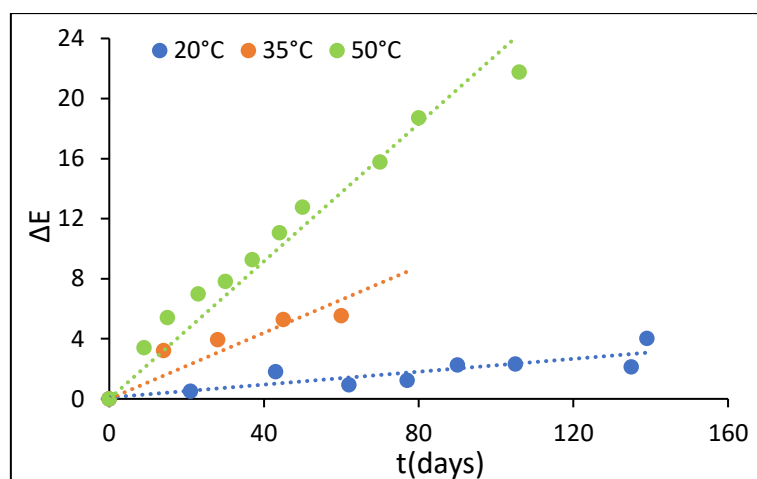
Στο παρακάτω ενδεικτικό διάγραμμα (5.15) αποτυπώνεται η μεταβολή του συνολικού χρώματος (ΔE) του δείγματος ψαρόσκονης εντός υλικού PLA, για τις τρεις υπό μελέτη θερμοκρασίες αποθήκευσης, σε περιβάλλοντα σταθερής σχετικής υγρασίας.



(α)



(β)



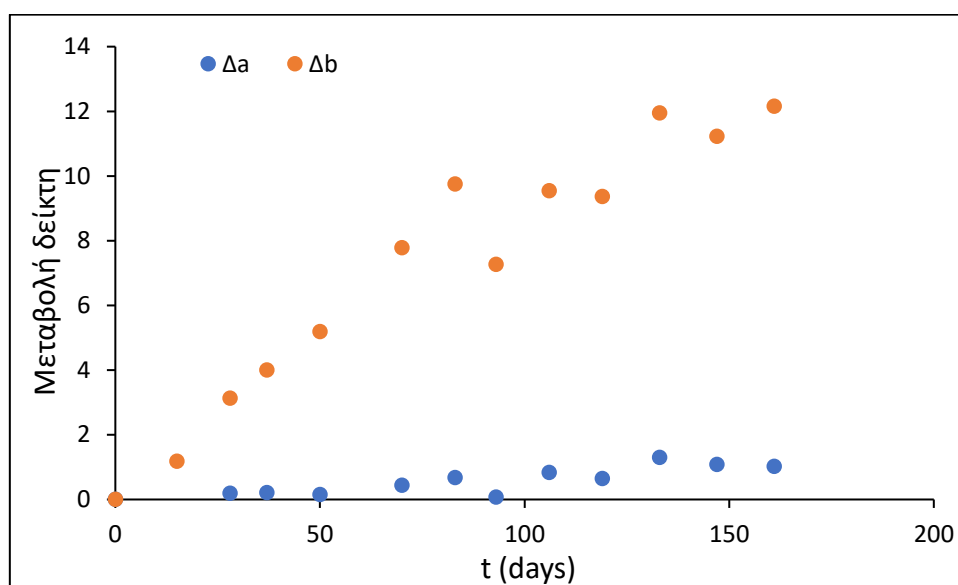
(γ)

Διάγραμμα 5.15: Μεταβολή συνολικού χρώματος δείγματος ψαρόσκονης εντός υλικού συσκευασίας PLA για θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C σε περιβάλλοντα σταθερής σχετικής υγρασίας (α) 21%, (β) 43% και (γ) 50%, όπου με διακεκομμένες γραμμές αποτυπώνεται η γραμμική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα (κουκίδες).

Παρατηρείται ότι σε περιβάλλοντα σταθερής σχετικής υγρασίας 21, 43 και 50%, αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της συνολικής μεταβολής του χρώματος (ΔE), η οποία υπολογίζεται από την σχέση 4.8. Επιπρόσθετα, σημειώνεται ότι οι τιμές του ΔE που προσεγγίζονται στους 50°C είναι πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στους 35 και στους 20°C. Χαρακτηριστικά στους 50°C η μεταβολή του συνολικού χρώματος, στο υπό μελέτη χρονικό διάστημα, αποκτά

μέγιστη τιμή ίση με 22 μονάδες, η οποία υποδηλώνει πλήρη αλλαγή του χρώματος της ψαρόσκονης (Wang et al., 2013). Επιπρόσθετα, οι ποσοστιαίες αποκλίσεις των τιμών ΔΕ μεταξύ θερμοκρασιών 20 και 50°C, για περιβάλλοντα σταθερής σχετικής υγρασίας 21, 43 και 50% και 80 ημέρες αποθήκευσης είναι της τάξης του 83, 86 και 94%, αντίστοιχα.

Επιπλέον το χρώμα της αφυδατωμένης ψαρόσουπας γίνεται πιο κόκκινο και κίτρινο, δηλαδή αυξάνονται οι τιμές Δa και Δb, αντίστοιχα, με εντονότερη την μεταβολή του δείκτη Δb, όπως ενδεικτικά αποτυπώνεται στο διάγραμμα 5.16.



Διάγραμμα 5.16: Μεταβολή των δεικτών a,b δείγματος ψαρόσκονης εντός υλικού PLA σε θερμοκρασία αποθήκευσης 50°C και 21% R.H..

Ταυτόχρονα μειώνεται η φωτεινότητα του δείγματος, αφού πρακτικά σκουραίνει, με αποτέλεσμα την πτώση της τιμής ΔL.

Εντονότερα οπτικά αποτελέσματα παρατηρήθηκαν στην υψηλότερη υπό μελέτη θερμοκρασία (50°C), τα οποία παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.1.



Εικόνα 5.1: Χρώμα (α) αρχικό (β) μετά από 100 ημέρες αποθήκευσης της αφυδατωμένης ψαρόσουπας εντός υλικού συσκευασίας PLA σε θερμοκρασία 50°C και σχετική υγρασία περιβάλλοντος 43%.

Αντίστοιχες μεταβολές έχουν παρατηρηθεί σε παρόμοια πειράματα σε σκόνη από μπακαλιάρο (*Saithe-Pollachius virens*) (Bragadóttir et al., 2007) και καπελάνο (*Capelin-Mallotus villosus*) (Bragadóttir et al., 2004).

Μπορεί να θεωρηθεί ότι η μεταβολή του συνολικού χρώματος ακολουθεί κινητική ψευδο-μηδενικής τάξης της μορφής:

$$\Delta E = k \cdot t \quad (5.10)$$

με k την σταθερά του ρυθμού μεταβολής του συνολικού χρώματος [d^{-1}].

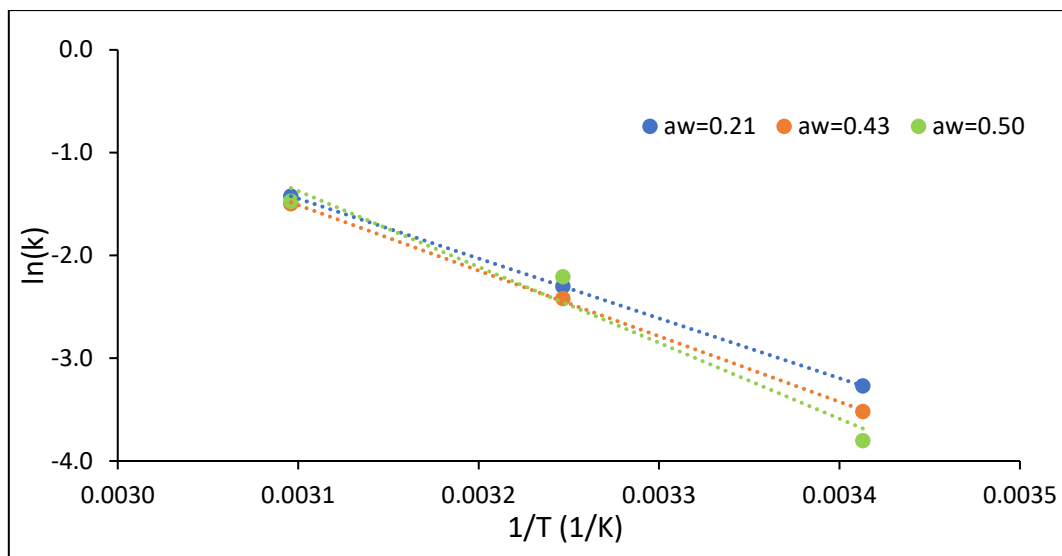
Σημειώνεται ότι, όπως αναλύθηκε στην ενότητα 5.5.1.1, η προσαρμογή κινητικής δεν είναι εφικτή για το πολυστρωματικό υλικό σε συνθήκες 43 και 50% R.H., καθώς το δείγμα δεν εξισορροπεί άμεσα με το περιβάλλον σταθερής σχετικής υγρασίας και βρίσκεται για μεγάλο χρονικό διάστημα σε μεταβαλλόμενες συνθήκες.

Στον Πίνακα 5.8 παρουσιάζονται συνοπτικά οι προκύπτουσες σταθερές του ρυθμού μεταβολής του συνολικού χρώματος (k) για την ψαρόσκονη εντός υλικού PLA.

Πίνακας 5.8: Σύνοψη σταθερών του ρυθμού μεταβολής του συνολικού χρώματος (ΔE), σύμφωνα με γραμμική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, δείγμα τοψαρόσκονης εντός υλικού συσκευασίας PLA.

PLA						
T (°C)	a _w =0.21		a _w =0.43		a _w =0.50	
	k (d ⁻¹)	R ²	k (d ⁻¹)	R ²	k (d ⁻¹)	R ²
20	0.0380	0.904	0.0296	0.973	0.0223	0.924
35	0.1001	0.989	0.0890	0.952	0.1100	0.943
50	0.2409	0.992	0.2234	0.961	0.2290	0.988

Επιπλέον, μέσω της σχέσης Arrhenius (3.7) προκύπτει το διάγραμμα 5.17.



Διάγραμμα 5.17: Προσαρμογή του μοντέλου Arrhenius στις σταθερές του ρυθμού μεταβολής του συνολικού χρώματος δείγματος ψαρόσκονης, ενεργότητας νερού 0.21, 0.43 και 0.50 και εντός υλικού συσκευασίας PLA, όπου οι διακεκομμένες γραμμές αποτυπώνουν την γραμμική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα (κουκίδες).

Από τις κλίσεις μπορούν να προσδιοριστούν οι ενέργειες ενεργοποίησης (E_a), οι οποίες αποτυπώνονται στον Πίνακα 5.9, αποδίδοντας ικανοποιητικές προσαρμογές (R^2).

Πίνακας 5.9: Ενέργειες ενεργοποίησης (E_a) δείγματος ψαρόσκονης εντός υλικού συσκευασίας PLA, με προσαρμογή του μοντέλου Arrhenius στα πειραματικά δεδομένα των σταθερών ρυθμού μεταβολής του συνολικού χρώματος.

PLA			
ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	$a_w=0.21$	$a_w=0.43$	$a_w=0.50$
E_a (kJ/mol)	30.8	44.3	23.6
R^2	0.896	0.988	0.900

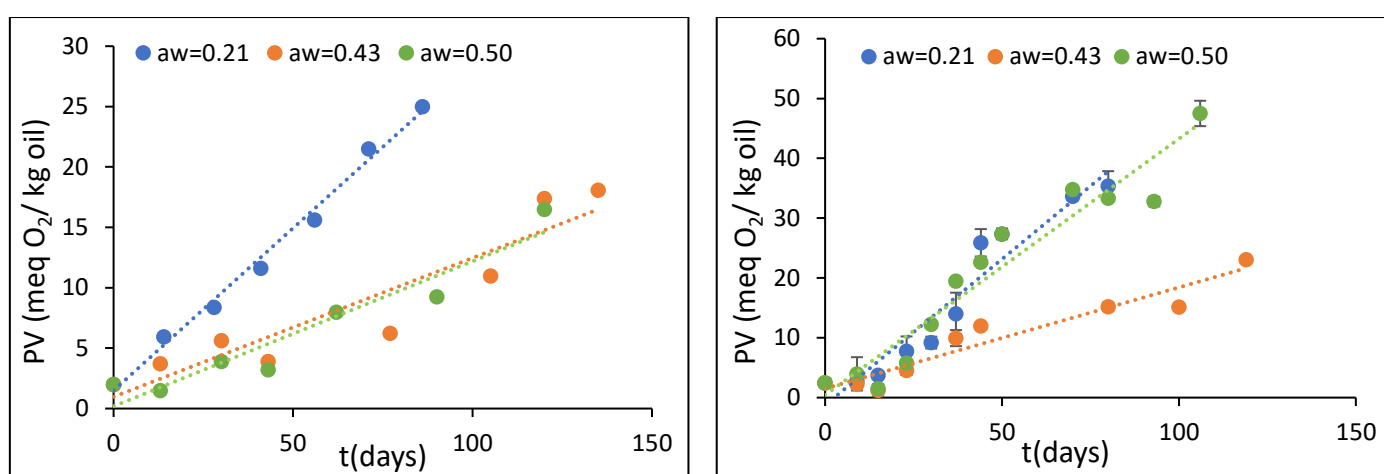
Αναφορικά με την ψαρόσκονη εντός του πολυστρωματικού υλικού, σταθερές του ρυθμού μεταβολής του συνολικού χρώματος μπορούν να ληφθούν μόνο για σχετική υγρασία 21% και ισούνται με 0.0529 d^{-1} ($R^2=0.968$), 0.0857 d^{-1} ($R^2=0.994$) και 0.1579 d^{-1} ($R^2=0.910$), για θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C , αντίστοιχα. Επιπλέον, με προσαρμογή του μοντέλου Arrhenius, προκύπτει ενέργεια ενεργοποίησης ίση με $28,6 \text{ kJ/mol}$ ($R^2=0.991$).

5.5.2 Επίδραση της ενεργότητας νερού

5.5.2.1 Οξείδωση λιπαρών

Στο διάγραμμα 5.18, αποτυπώνεται ενδεικτικά η μεταβολή του δείκτη PV, για σταθερή θερμοκρασία αποθήκευσης και μεταβαλλόμενη ενεργότητα νερού του δείγματος (0.21, 0.43 και 0.50), για την ψαρόσκονη εντός υλικού συσκευασίας (PLA).

Αντίστοιχα διαγράμματα δεν μπορούν να είναι αντιπροσωπευτικά για το πολυστρωματικό υλικό, εφόσον η ψαρόσκονη δεν μπορεί να προσεγγίσει γρήγορα ενεργότητες 0.43 και 0.50, όπως προαναφέρθηκε, και έτσι δεν παρουσιάζονται στην ακόλουθη ανάλυση.

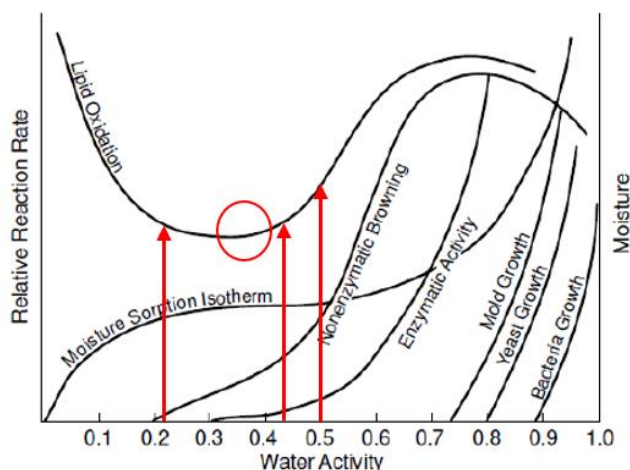


(α)

(β)

Διάγραμμα 5.18: Μεταβολή του αριθμού των υπεροξειδίων δείγματος ψαρόσκονης για τιμές ενεργότητας ισορροπίας 0.21, 0.43 και 0.50 σε συνθήκες (α) 20°C και (β) 50°C, εντός υλικού συσκευασίας PLA, όπου με διακεκομμένες γραμμές αποτυπώνονται οι προσαρμογές γραμμικού μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα (κουκίδες). Οι γραμμές σφαλμάτων (error bars) αναφέρονται στην τυπική απόκλιση δύο επαναλήψεων.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται μία ιδιαίτερα περίπλοκη εξάρτηση της οξείδωσης από την ενεργότητα νερού. Ειδικότερα, ισχύουν ταυτόχρονα οι σχέσεις $k_{aw=0.21} > k_{aw=0.43}$ και $k_{aw=0.43} < k_{aw=0.50}$, με αυτή τη συμπεριφορά να μπορεί να εξηγηθεί μέσω του χάρτη σταθερότητας τροφίμων του Σχήματος 5.1.



Σχήμα 5.1: Χάρτης σταθερότητας τροφίμων, με έμφαση στην μορφή της καμπύλης της οξειδωσης των λιπαρών.

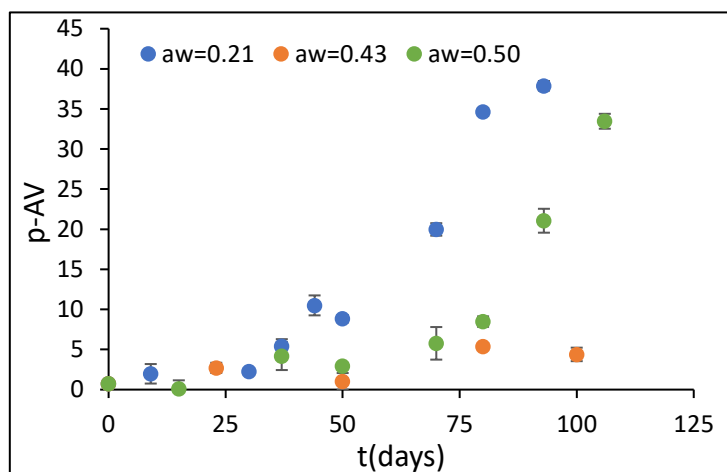
Πρακτικά είναι εμφανές ότι έως τιμές ενεργότητας νερού 0.2-0.4, αύξηση της τιμής της a_w οδηγεί σε μείωση του ρυθμού της οξειδωσης έως τον σχηματισμό ελαχίστου σημείου, το οποίο ακολουθείται από αύξηση του ρυθμού έως τιμές ενεργότητας περίπου 0.7. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, επιβεβαιώνεται η ύπαρξη ελαχίστου, με την τιμή ενεργότητας νερού 0.21, να βρίσκεται αριστερά του και οι τιμές 0.43 και 0.50 δεξιά του. Επιπρόσθετα, η σχέση των σταθερών του ρυθμού μεταβολής των υπεροξειδίων για ενεργότητες δείγματος 0.21 και 0.50 διευκολύνει στην ερμηνεία της σχετικής τοποθέτησής τους στον χάρτη. Αναλυτικότερα, κοντινές τιμές αυτών υποδηλώνουν την αντιδιαμετρική τους τοποθέτηση. Χαρακτηριστικά, στην περίπτωση της ψαρόσκονης εντός υλικού συσκευασίας PLA σε θερμοκρασία αποθήκευσης 50°C, η τιμή της σταθεράς του ρυθμού μεταβολής του δείκτη PV λαμβάνει τιμές ίσες με 0.4883 και 0.4282 $\text{meq}_{\text{O}_2}/\text{kg}_{\text{oil}}/\text{d}$ για a_w 0.21 και 0.50, αντίστοιχα (Διάγραμμα 5.16-β). Παρόλα αυτά, δεν παρατηρείται όμοια συμπεριφορά στους 20°C (Διάγραμμα 5.16-α). Αντιθέτως, οι τιμές των σταθερών του ρυθμού μεταβολής του PV για την ψαρόσκονη ενεργότητας 0.43 και 0.50 στους 20°C σχεδόν ταυτίζονται και είναι πολύ μικρότερες από την αντίστοιχη τιμή σε ενεργότητα 0.21. Αυτή η συμπεριφορά πιθανά φανερώνει αλλαγές στην μορφή και την σχετική τοποθέτηση της καμπύλης του χάρτη.

Συνεπώς, η εξάρτηση του ρυθμού οξειδωσης από την ενεργότητα νερού του δείγματος, ακολουθεί ποιοτικά την προαναφερόμενη τάση ($k_{a_w=0.21} > k_{a_w=0.43}$ και $k_{a_w=0.43} < k_{a_w=0.50}$), με πιθανές ποσοτικές διαφοροποιήσεις ανάλογα με τις επιμέρους θερμοκρασίες αποθήκευσης.

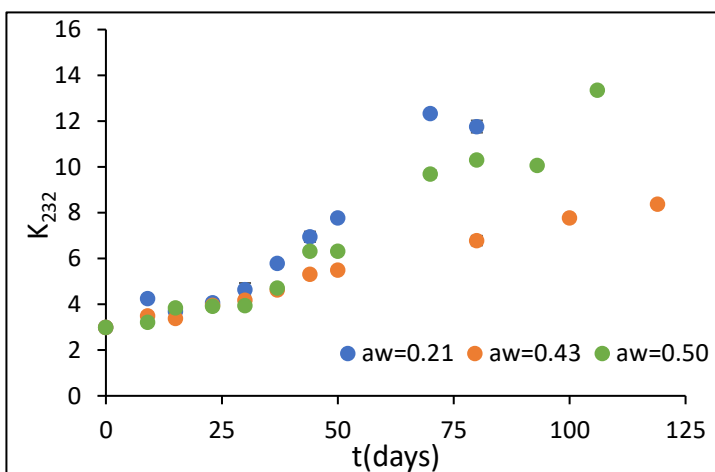
Σε κάθε περίπτωση, χαμηλότεροι ρυθμοί οξειδωσης και κατά συνέπεια μέγιστη διατηρησιμότητα παρατηρείται για το δείγμα με ενεργότητα νερού ίση με 0.43.

Χαρακτηριστικά, η ψαρόσκηνη εντός υλικού συσκευασίας PLA σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C και ενεργότητας νερού 0.21 παρουσιάζει διατηρησιμότητα ίση με 156, 142 και 106 ημέρες, αντίστοιχα, οι οποίες είναι μεγαλύτερες από τις 66, 50 και 36 ημέρες, που υπολογίζονται για το δείγμα ενεργότητας 0.21 και από τις αντίστοιχες τιμές για ενεργότητα ίση με 0.50 που ανέρχονται στις 150, 99 και 42 ημέρες.

Η ίδια συμπεριφορά αναμένεται και στους ποσοτικούς δείκτες των μεγεθών π-ανισιδίνης και συζυγών διενίων (K_{232}), η οποία επιβεβαιώνεται με την μορφή του Διαγράμματος 5.19.



(α)



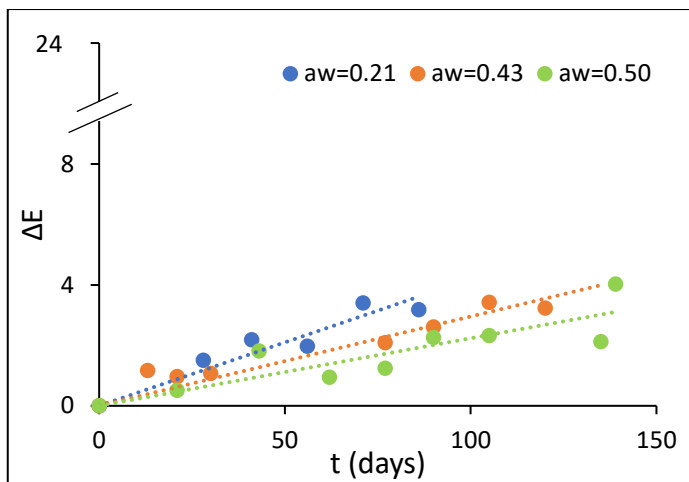
(β)

Διάγραμμα 5.19: Μεταβολή (α) του αριθμού π-ανισιδίνης και (β) της απορρόφησης στα 232 nm (K_{232} -Συζυγή Διένια) δείγματος αφυδατωμένης ψαρόσουπας ενεργότητας νερού 0.21, 0.43 και 0.50, σε θερμοκρασία αποθήκευσης 50°C και υλικό συσκευασίας PLA. Οι γραμμές σφαλμάτων (error bars) αναφέρονται στην τυπική απόκλιση δύο επαναλήψεων.

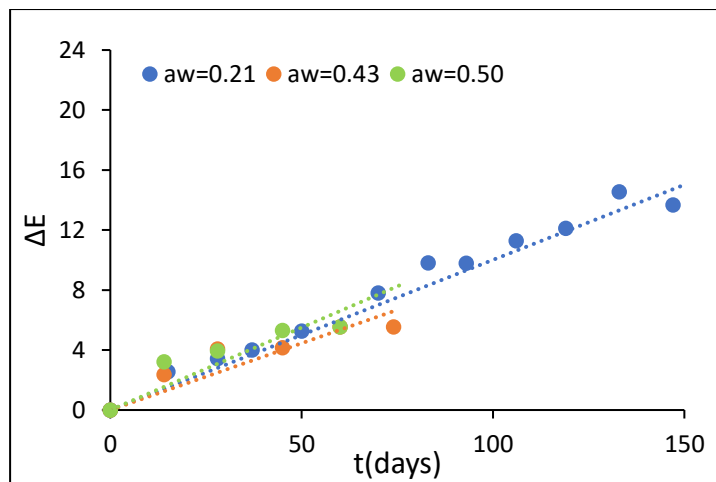
5.5.2.2 Μεταβολή χρώματος

Το Διάγραμμα 5.20 αναπαριστά την μεταβολή του συνολικού χρώματος της ψαρόσκηνης, για σταθερές θερμοκρασίες αποθήκευσης και διαφορετικές ενεργότητες νερού ισορροπίας.

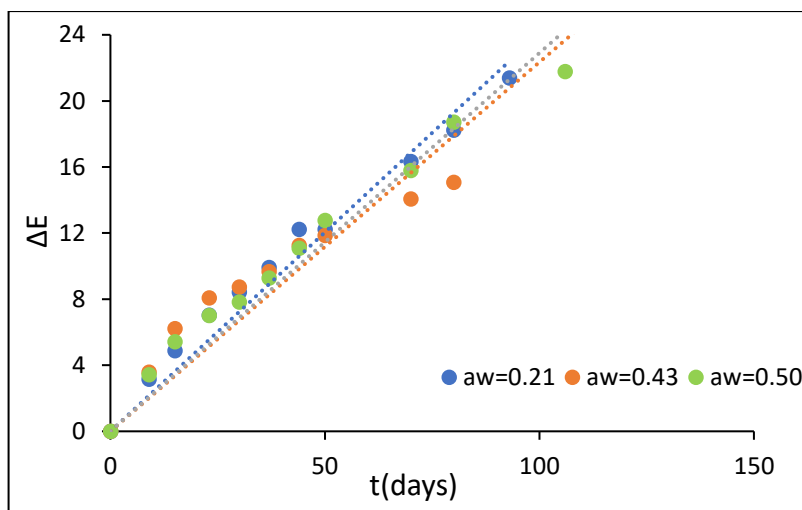
Παρατηρείται ότι σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας, η μεταβολή της ενεργότητας νερού του δείγματος, δεν επιφέρει σημαντικές μεταβολές στον ρυθμό μεταβολής του χρώματος, με τις σταθερές να παρουσιάζουν αποκλίσεις μόλις της τάξης του 7-11%. Συνεπώς, η ενεργότητα νερού δεν επηρεάζει έντονα την μεταβολή του συνολικού χρώματος του δείγματος.



(α)



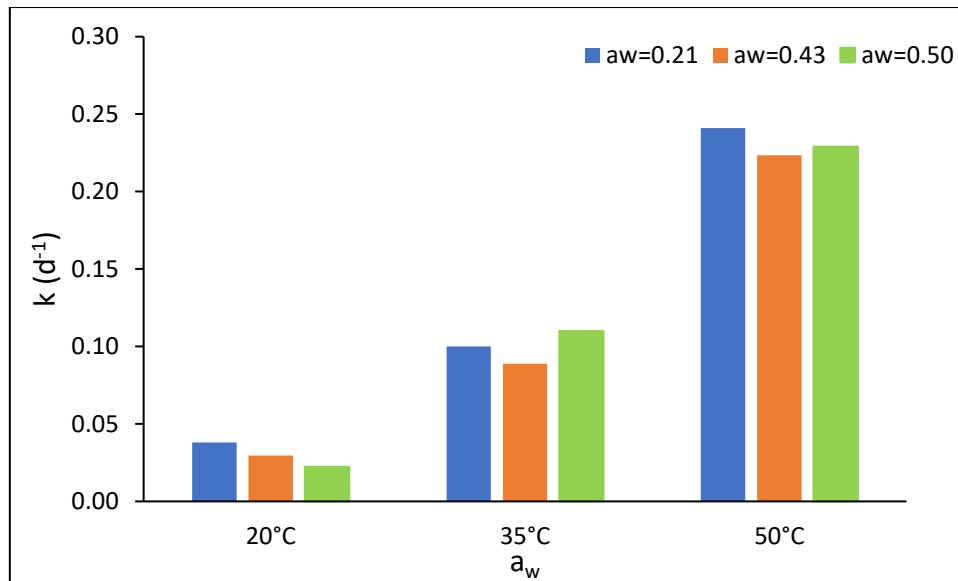
(β)



(γ)

Διάγραμμα 5.20: Μεταβολή του συνολικού χρώματος δείγματος ψαρόσκονης εντός υλικού PLA ενεργότητας νερού 0.21, 0.43 και 0.50 σε σταθερές θερμοκρασίες αποθήκευσης (α) 20°C (β) 35°C και (γ) 50°C, όπου με διακεκομμένες γραμμές αποτυπώνεται η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων (κουκίδες).

Επιπροσθέτως, στο Διάγραμμα 5.21, αποτυπώνονται ενδεικτικά οι τιμές του ρυθμού μεταβολής του συνολικού χρώματος για διαφορετικές ενεργότητες νερού του δείγματος εντός υλικού PLA, όπου είναι εμφανής η προαναφερόμενη σχετική σταθερότητά τους.



Διάγραμμα 5.21: Σταθερές του ρυθμού μεταβολής του συνολικού χρώματος του δείγματος ψαρόσκονης εντός υλικού συσκευασίας PLA σε περιβάλλοντα σταθερής θερμοκρασίας (20, 35 και 50°C) και μεταβαλλόμενης τιμής ενεργότητας νερού ισορροπίας (0.21, 0.43 και 0.50).

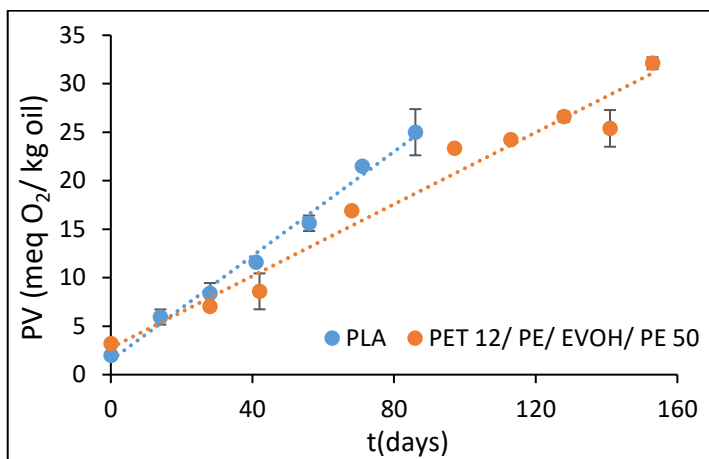
5.5.3 Επίδραση του υλικού συσκευασίας

Όπως επισημάνθηκε στο κεφάλαιο 3.4, η επιλογή του κατάλληλου υλικού συσκευασίας είναι καίριας σημασίας για την επίτευξη της επιθυμητής διατηρησιμότητας του τροφίμου. Ακολουθώντας παρουσιάζεται η επίδραση των δύο χρησιμοποιούμενων υλικών συσκευασίας, PLA και PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50, τόσο στα φαινόμενα οξείδωσης της ψαρόσκονης, όσο και στην μεταβολή του χρώματός της, με την μεταξύ τους σύγκριση να βασίζεται στους δείκτες διαπερατότητας σε οξυγόνο και υγρασία.

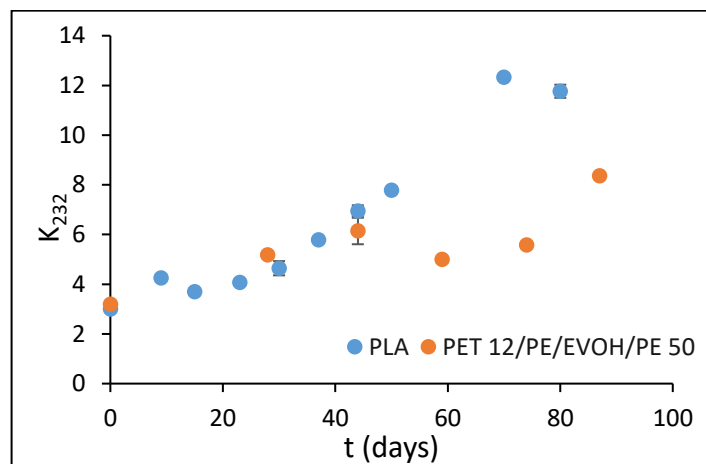
5.5.3.1 Οξείδωση λιπαρών

Βασικό αντιδρών των αντιδράσεων οξείδωσης των λιπαρών οξέων αποτελεί το οξυγόνο. Παρατηρείται ότι εντός και των δύο υλικών συσκευασίας οι περιεκτικότητες σε οξυγόνο είναι μεγαλύτερες του 10%, καθ' όλη τη διάρκεια αποθήκευσής τους σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας περιβάλλοντος (Διάγραμμα 5.7). Αυτό, σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το οξυγόνο και στις δυο περιπτώσεις βρίσκεται σε περίσσεια (Labuza, 1984). Έτσι, γίνεται η παραδοχή ότι τα φαινόμενα οξείδωσης, και κατά συνέπεια η μεταβολή του χρώματος της συσκευασμένης ψαρόσκονης, δεν επηρεάζονται από την τιμή του δείκτη OTR και δίνεται έμφαση στις διαπερατότητες σε υγρασία (WVTR).

Συνεπώς, οι ρυθμοί της οξείδωσης των λιπαρών για τα δύο υλικά διαφοροποιούνται λόγω των διαφορετικών διαπερατοτήτων τους σε υγρασία (WVTR). Η σύγκριση γίνεται για περιβάλλον σχετικής υγρασίας 21%, αφού σε περιβάλλοντα 43 και 50% για το πολυστρωματικό υλικό δεν μπορεί να δοθεί ενιαία αντιπροσωπευτική κινητική μεταβολής των προϊόντων οξείδωσης.



(α)



(β)

Διάγραμμα 5.22: Μεταβολή (α) του αριθμού των υπεροξειδίων σε θερμοκρασία 20°C και 21% R.H και (β) της απορρόφησης στα 232 nm (K_{232} -Συζυγή Διένια σε θερμοκρασία 50°C και 21% R.H, δειγμάτων ψαρόσκονης εντός υλικών PLA και PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50. Οι γραμμές σφαλμάτων (error bars) αναφέρονται στην τυπική απόκλιση δύο επαναλήψεων.

Είναι φανερό ότι το συσκευασμένο δείγμα ψαρόσκονης εντός του υλικού συσκευασίας PLA, παρουσιάζει ταχύτερο ρυθμό οξείδωσης συγκριτικά με το αντίστοιχο δείγμα εντός του πολυστρωματικού υλικού, αφού χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη τιμή του δείκτη διαπερατότητας σε υγρασία (WVTR).

Σε σταθερή σχετική υγρασία περιβάλλοντος 21% και σε θερμοκρασίες 20 και 35°C, η σταθερά του ρυθμού μεταβολής του αριθμού των υπεροξειδίων της ψαρόσκονης εντός υλικού PLA είναι μεγαλύτερη κατά 31 και 28%, αντίστοιχα, σε σχέση με το πολυστρωματικό υλικό. Συνεπώς, η ψαρόσκονη παρουσιάζει αυξημένη διατηρησιμότητα εντός του πολυστρωματικού υλικού, συγκριτικά με την αντίστοιχη εντός PLA, με τις ενδεικτικές τιμές διατηρησιμότητας να αποτυπώνονται στον Πίνακα 5.10.

Πίνακας 5.10: Διατηρησιμότητα αφυδατωμένης ψαρόσουπας εντός υλικών συσκευασίας PLA και PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50, για θερμοκρασίες αποθήκευσης 20 και 35°C και σχετική υγρασία περιβάλλοντος 21%.

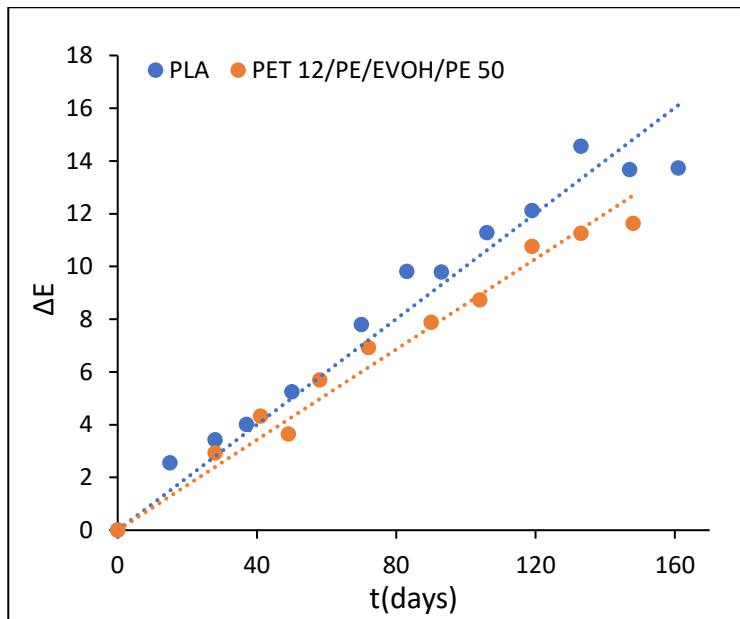
T (°C)	Διατηρησιμότητα (days)	
	PLA	PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50
20	66	97
35	50	71

Όμοια μελέτη για την επίδραση του υλικού συσκευασίας στην διατηρησιμότητα τροφίμων έχει διεξαχθεί από τους Raigar & Mishra σε υψηλής ενεργειακής αξίας ready-to-eat τρόφιμο, συσκευασμένο εντός πολυστρωματικού υλικού αλουμινίου με πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE), πολυστρωματικού μεταλλικού φιλμ με LDPE και απλού μεταλλικού φιλμ (Raigar & Mishra, 2022). Επιπροσθέτως, οι Macedo et al., μελέτησαν την διατηρησιμότητα δημητριακών πρωϊνού (granola) εντός βιοδιασπώμενων υλικών συσκευασίας NatureFlex 30NK, NatureFlex 23 NM, NatureFlex 55 N913 και Propafilm PGR 30 (Macedo et al., 2013). Και στις δύο προαναφερόμενες εφαρμογές, αύξηση της τιμής του δείκτη WVTR του υλικού συσκευασίας οδήγησε σε μείωση της διατηρησιμότητας του τροφίμου.

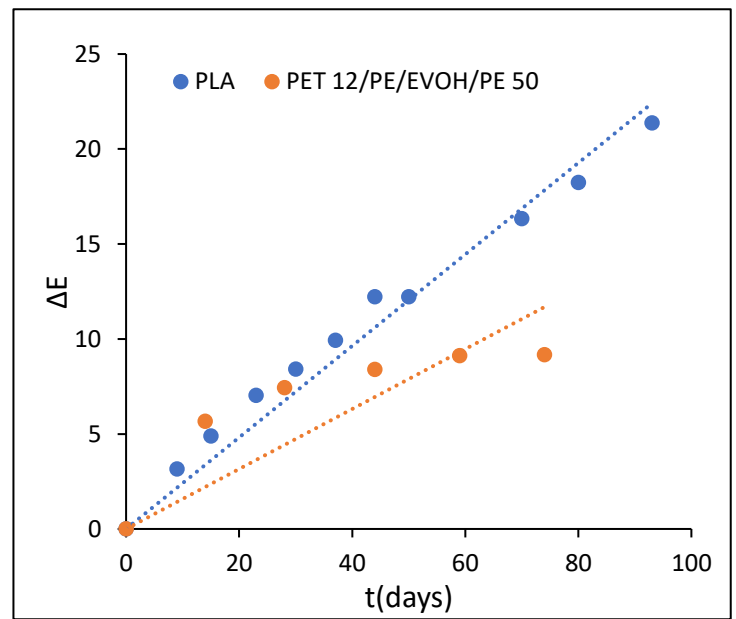
5.5.3.2 Μεταβολή του χρώματος

Το ενδεικτικό Διάγραμμα 5.23 αποτυπώνει την μεταβολή του συνολικού χρώματος του σ δείγματος της ψαρόσκονης εντός του PLA και πολυστρωματικού υλικού, σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας περιβάλλοντος.

Όπως αναμενόταν, η ψαρόσκονης εντός του PLA παρουσιάζει ταχύτερους ρυθμούς μεταβολής του συνολικού χρώματός της συγκριτικά με την αντίστοιχη εντός του πολυστρωματικού υλικού, εφόσον παρουσιάζει γρηγορότερους ρυθμούς οξειδωσης. Ειδικότερα, σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 21% και θερμοκρασίας 35 και 50°C, το PLA παρουσιάζει υψηλότερους ρυθμούς μεταβολής του συνολικού χρώματος της τάξης του 14 και 34%, αντίστοιχα. Σημειώνεται, ότι σε περίπτωση δυνατότητας σύγκρισης του χρώματος σε μεγαλύτερες σχετικές υγρασίες (43 και 50%), αναμενόταν να παρατηρηθούν ακόμα μεγαλύτερες αποκλίσεις.



(α)



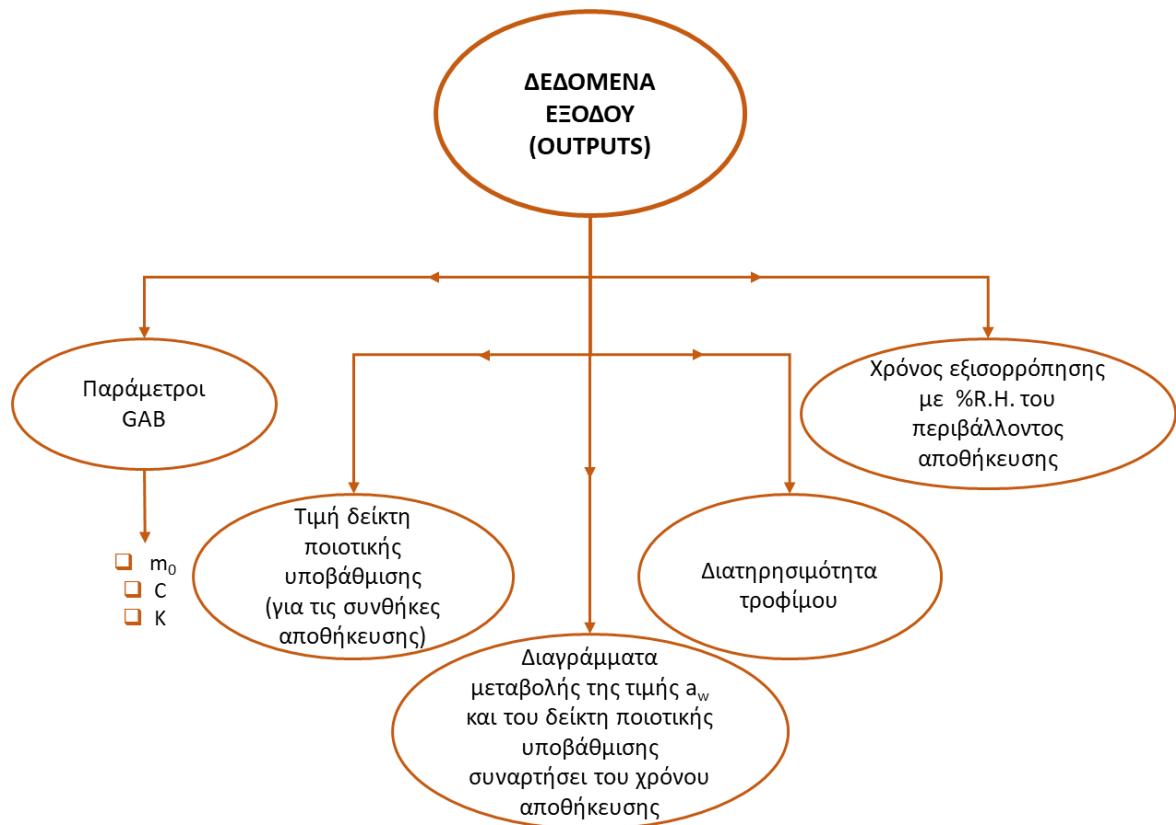
(β)

Διάγραμμα 5.23: Μεταβολή του συνολικού χρώματος δείγματος ψαρόσκονης εντός υλικών PLA και PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50 σε περιβάλλον σχετικής υγρασίας 21% και θερμοκρασίας (α) 35°C και (β) 50°C, όπου με διακεκομμένες γραμμές αποτυπώνεται η γραμμική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα (κουκίδες).

5.6 Χρήση αποτελεσμάτων πειραματικής διαδικασίας για επίλυση ρεαλιστικών εφαρμογών

5.6.1 Σχεδιασμός εργαλείου πρόβλεψης διατηρησιμότητας σε περιβάλλον Excel

Έπειτα από την παραπάνω ανάλυση για την μελέτη της διατηρησιμότητας της αφυδατωμένης ψαρόσουπας, έχουν πλέον συλλεχθεί τα απαραίτητα δεδομένα εισόδου για την λειτουργία του εργαλείου υπολογισμών. Αναλυτικότερα, δημιουργήθηκε ένα φιλικό προς τον χρήστη περιβάλλον Excel με έξι επιμέρους φύλλα εργασίας, με σκοπό τον ταχύ προσδιορισμό των απαιτούμενων δεδομένων εξόδου (outputs), τα οποία παρουσιάζονται συνοπτικά στο Σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.2: Συνοπτικό διάγραμμα δεδομένων εξόδου του υπολογιστικού εργαλείου Excel για την επίλυση ρεαλιστικών εφαρμογών διατηρησιμότητας τροφίμων.

5.6.1.1 Εισαγωγή δεδομένων εισόδου

Αρχικό στάδιο επεξεργασίας αποτελεί ο καθορισμός των απαραίτητων δεδομένων εισόδου, δηλαδή των χαρακτηριστικών που αφορούν στο τρόφιμο, τις συνθήκες αποθήκευσής του, καθώς και τα γνωρίσματα των υλικών συσκευασίας του.

Ειδικότερα, στο πρώτο φύλλο του Excel (Σχήμα 5.3), ο χειριστής ορίζει τις συνθήκες αποθήκευσης του τροφίμου (ψαρόσκονη), δηλαδή την θερμοκρασία (20, 35 ή 50°C) και την σχετική υγρασία (21, 43 ή 50% R.H.) του περιβάλλοντος αποθήκευσης, το χρησιμοποιούμενο υλικό συσκευασίας (PLA ή PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50), καθώς και τις επιθυμητές ημέρες αποθήκευσης του. Η επιλογή των προαναφερόμενων συνθηκών γίνεται για λόγους ευκολίας με την βοήθεια αναδυόμενων λιστών, οι οποίες έχουν προσαρμοστεί στα αντίστοιχα κελιά του Excel, εξασφαλίζοντας ένα ακόμα φιλικότερο περιβάλλον υπολογισμών.

ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ		
Θερμοκρασία	35	°C
Σχετική υγρασία	43	%
Χρόνος	21	days
Υλικό συσκευασίας	PE	

Σχήμα 5.3: Φύλλο του εργαλείου Excel-εισαγωγή συνθήκων τροφίμου.

Στο δεύτερο φύλλο εισάγονται τα βασικά χαρακτηριστικά του τροφίμου, καθώς και χαρακτηριστικά που σχετίζονται με την αντίδραση ποιοτικής υποβάθμισής του. Αναφορικά με το δείγμα καταγράφονται το συνολικό ξηρό βάρος του και η αρχική ενεργότητα νερού του. Επιπλέον, εισάγεται η μορφή και η τάξη της εξίσωσης ποιοτικής υποβάθμισής του, ενώ συγχρόνως είναι απαραίτητη η συμπλήρωση της αρχικής και της μέγιστης αποδεκτής τιμής του δείκτη ποιότητας. Παράλληλα, οι σταθερές του ρυθμού της αντίδρασης, έχουν ήδη εισαχθεί στο excel από τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας ως «βιβλιοθήκη», και ανάλογα με τις συνθήκες αποθήκευσης, επιλέγεται αυτόματα η επιθυμητή σταθερά του ρυθμού ποιοτικής υποβάθμισης (k).

Στην παρούσα περίπτωση της αφυδατωμένης ψαρόσουπας παρουσιάζεται ως αντίδραση ποιοτικής υποβάθμισης η οξείδωση των λιπαρών, με ποσοτικό δείκτη τον αριθμό των υπεροξειδίων (PV), η οποία αποτελεί αντίδραση ψευδο-μηδενικής τάξης με τη μέγιστη αποδεκτή τιμή (20 meq_{O₂}/kg_{oil}) να αποτελεί βιβλιογραφικό δεδομένο (Σχήμα 5.4).

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΡΟΦΙΜΟΥ			
Συνολικό ξηρό βάρος	10	gr	
Αρχική ενεργότητα νερού	0.11	-	
Αρχική τιμή δείκτη ποιότητας (PV ₀)	2	meq O ₂ / kg oil	
Μέγιστη αποδεκτή τιμή δείκτη ποιότητας	20	meq O ₂ / kg oil	
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΠΟΙΟΤΙΚΗΣ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ			
Τύπος αντίδρασης		PV	
Εξίσωση αντίδρασης		PV=PV ₀ +k·t	
Τάξη αντίδρασης			
Σταθερά ρυθμού αντίδρασης	k	0.2688	meq O ₂ / kg oil/ d
	T	20	°C
για	a _w	0.21	-
	material	PLA	-

Σχήμα 5.4: Φύλλο του εργαλείου excel-εισαγωγή χαρακτηριστικών τροφίμου και της αντίδρασης ποιοτικής υποβάθμισής του.

Ακολουθεί, το φύλλο εισαγωγής παραμέτρων συσκευασίας (Σχήμα 5.5), το οποίο συμπεριλαμβάνει την διαθέσιμη επιφάνεια διάχυσης, καθώς και τον ρυθμό μετάδοσης υδρατμών (WVTR).

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑΣ				
Διαθέσιμη επιφάνεια διάχυσης (A)	300	cm ²		
Υλικό συσκευασίας	PLA	-		
WVTR (g*m ⁻² *d ⁻¹)	PLA	10.22	σε T (°C)	20
	PET 12/PE/ΕΝΟΗ/PE 50	0.49		

Σχήμα 5.5: Φύλλο του εργαλείου excel-εισαγωγή χαρακτηριστικών υλικών συσκευασίας.

Τελευταίο βήμα αποτελεί η εισαγωγή των ζευγών περιεχόμενης υγρασίας και ενεργότητας νερού, για την υπό μελέτη θερμοκρασία αποθήκευσης (Σχήμα 5.6), τα οποία αποτελούν τα δεδομένα για την κατασκευή των ισοθέρμων ρόφησης και τον προσδιορισμό των παραμέτρων των μαθηματικών εξισώσεων που τις περιγράφουν.

ISOTHERM DATA	
m (g/100g d.w.)	a _w
2.043	0.1123
2.336	0.2311
3.009	0.3307
3.981	0.5438
5.165	0.699
6.713	0.7547
8.055	0.8134
8.496	0.8511
20.64	0.9759

Σχήμα 5.6: Φύλλο του εργαλείου excel-εισαγωγή δεδομένων ισοθέρμων ρόφησης.

Με την παραπάνω διαδικασία, ο χρήστης ολοκληρώνει την απαραίτητη εισαγωγή δεδομένων και το εργαλείο εκτελεί ταχύτατα μία σειρά υπολογισμών, προς την εξαγωγή των τελικών αποτελεσμάτων.

5.6.1.2 Διαδικασία υπολογισμών

Πρώτο στάδιο επεξεργασίας αποτελεί ο σχεδιασμός του διαγράμματος του τροποποιημένου μοντέλου GAB και η προσαρμογή πολυωνύμου δευτέρου βαθμού, για τον προσδιορισμό των σταθερών C₁, C₂ και C₃ των σχέσεων 2.5-2.7, αντίστοιχα. Η

λύση του συστήματος, οδηγεί στον προσδιορισμό των παραμέτρων του μοντέλου GAB (m_0 , C και K).

Ταυτόχρονα, στο φύλλο εισαγωγής δεδομένων της αντίδρασης υποβάθμισης, έχει ήδη υπολογιστεί από την σχέση 5.6, η τιμή του δείκτη ποιότητας (PV), ο οποίος αντιστοιχεί στην επιθυμητή διάρκεια αποθήκευσης, καθώς και η μεταβολή του δείκτη συναρτήσεως του χρόνου αποθήκευσης, ώστε να μπορεί να σχεδιαστεί το αντίστοιχο διάγραμμα (PV-t).

Ακολουθεί ο προσδιορισμός του χρόνου που απαιτείται για να επέλθει εξισορρόπηση του δείγματος με το περιβάλλον αποθήκευσης σταθερής σχετικής υγρασίας (Φύλλο Νο5). Αυτό επιτυγχάνεται με την μέθοδο των τραπεζίων, υπολογίζοντας επιμέρους εμβαδά σε διάγραμμα $F(a_w)$, συνάρτηση που δίνεται από την σχέση:

$$F(a_w) = \frac{1+K^2 \cdot (C-1) \cdot a_w^2}{(a_{we} - a_w) \cdot (1-K \cdot a_w)^2 \cdot (1-K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)^2} \quad (5.11)$$

όπου a_{we} η ενεργότητα νερού του δείγματος σε ισορροπία με το περιβάλλον αποθήκευσης σταθερής σχετικής υγρασίας, K και C οι παράμετροι του μοντέλου GAB και a_w η ενεργότητα νερού του τροφίμου, η οποία στην περίπτωση της ψαρόσκονης λαμβάνει κλιμακωτά διαδοχικές τιμές ξεκινώντας από τιμή ίση με 0.11 (Taoukis et al., 1988).

Συνδιαστικά, όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο 3.4.3.2 ισχύει:

$$F(a_w) = \frac{1}{m_0 \cdot C \cdot K} \cdot WVTR \cdot \frac{A}{W_s} \cdot t = CT \cdot t \quad (5.12),$$

$$\text{με } CT = \frac{1}{m_0 \cdot C \cdot K} * WVTR \cdot \frac{A}{W_s} \quad (5.13)$$

όπου m_0 , C και K οι παράμετροι της GAB, $WVTR$ ο ρυθμός διαπερατότητας σε υδρατμούς ($g/m^2/d$), A η επιφάνεια διάχυσης (m^2) και W_s το συνολικό ξηρό βάρος του τροφίμου (g).

Έτσι, αφού οι όροι $F(a_w)$ και CT , έχουν γνωστές αριθμητικές τιμές, ο υπολογισμός του χρόνου (t), έως ότου το τρόφιμο ισορροπήσει σε δεδομένη a_w , γίνεται με την βοήθεια της σχέσης: $\sum_{i=1}^n \frac{(F(a_w)_{i+1} + F(a_w)_i) \cdot \Delta t}{2} \cdot CT$ (5.14), όπου με n συμβολίζεται το πλήθος των σημείων που λαμβάνονται έως την επίτευξη της a_{we} . Για μεγαλύτερη ακρίβεια στους υπολογισμούς, τα χρησιμοποιούμενα διαστήματα ενεργότητας είναι ιδιαίτερα στενά, χρησιμοποιώντας ως βήμα την τιμή 0.002.

Επομένως, σε αυτό το φύλλο είναι δυνατός ο προσδιορισμός του χρόνου που απαιτείται για να φτάσει το τρόφιμο την επιθυμητή ενεργότητα ισορροπίας με το περιβάλλον αποθήκευσης σταθερής σχετικής υγρασίας και με την χρήση της σχέσης 5.6, υπολογίζεται η αντίστοιχη τιμή του δείκτη PV.

5.6.1.3 Εξαγωγή αποτελεσμάτων

Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιείται ταχύτατα και πλήρως αυτοματοποιημένα με την εισαγωγή των δεδομένων εισόδου. Τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης συγκεντρώνονται σε νέο φύλλο του εργαλείου excel (No6), τα οποία είναι τα εξής:

- Οι παράμετροι του μοντέλου GAB.
- Η χρονική διάρκεια που απαιτείται για να εξισορροπήσει το δείγμα με το περιβάλλον αποθήκευσης σταθερής σχετικής υγρασίας, καθώς η τιμή του δείκτη ποιότητας εκείνη την χρονική στιγμή.
- Η τιμή του δείκτη ποιότητας στον επιθυμητό χρόνο αποθήκευσης, όπου προς διευκόλυνση του χρήστη, στη περίπτωση που υπερβαίνει το μέγιστο αποδεκτό όριο, το αντίστοιχο κελί γεμίζεται με κόκκινο χρώμα, ενώ αν είναι αποδεκτή με κίτρινο.
- Η διατηρησιμότητα του τροφίμου, δηλαδή το χρονικό διάστημα, έως το οποίο το τρόφιμο είναι ποιοτικά αποδεκτό.
- Το διάγραμμα ενεργότητας νερού συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης.
- Το διάγραμμα του δείκτη ποιότητας συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσης.

5.6.2 Παράδειγμα εφαρμογής του εργαλείου

Για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας του υπολογιστικού εργαλείου, δοκιμάστηκε μία ρεαλιστική εφαρμογή και συγκρίθηκαν τα αποτελέσματά της, με τα αντίστοιχα πειραματικά. Ακολούθως, παρουσιάζεται συνοπτικά αυτή η διαδικασία.

5.6.2.1 Διατύπωση εφαρμογής

Σκόνη από παραπροϊόντα φιλετοποίησης σολομού πρόκειται να αποθηκευτεί για 56 ημέρες σε περιβάλλον σταθερής σχετικής υγρασίας 21% και θερμοκρασίας 20°C εντός θυροκολλημένου φακέλου υλικού PLA.

Η διαθέσιμη επιφάνεια διάχυσης του υλικού συσκευασίας είναι 300 cm² και ο ρυθμός μετάδοσης υδρατμών της (WVTR) είναι ίσος με 10.22 g/m²/d, ο οποίος με παραδοχή θεωρείται σταθερός και ανεξάρτητος της θερμοκρασίας.

Η σκόνη, έχει συνολικό ξηρό βάρος 10 g και χαρακτηρίζεται από αρχική ενεργότητα νερού ίση με 0.11. Επιπλέον, δίνονται τα αποτελέσματα ζευγών υγρασίας και ενεργότητας νερού (Πίνακας 5.11).

Πίνακας 5.11: Ζεύγη τιμών περιεχόμενης υγρασίας ψαρόσκονης-ενεργότητας νερού.

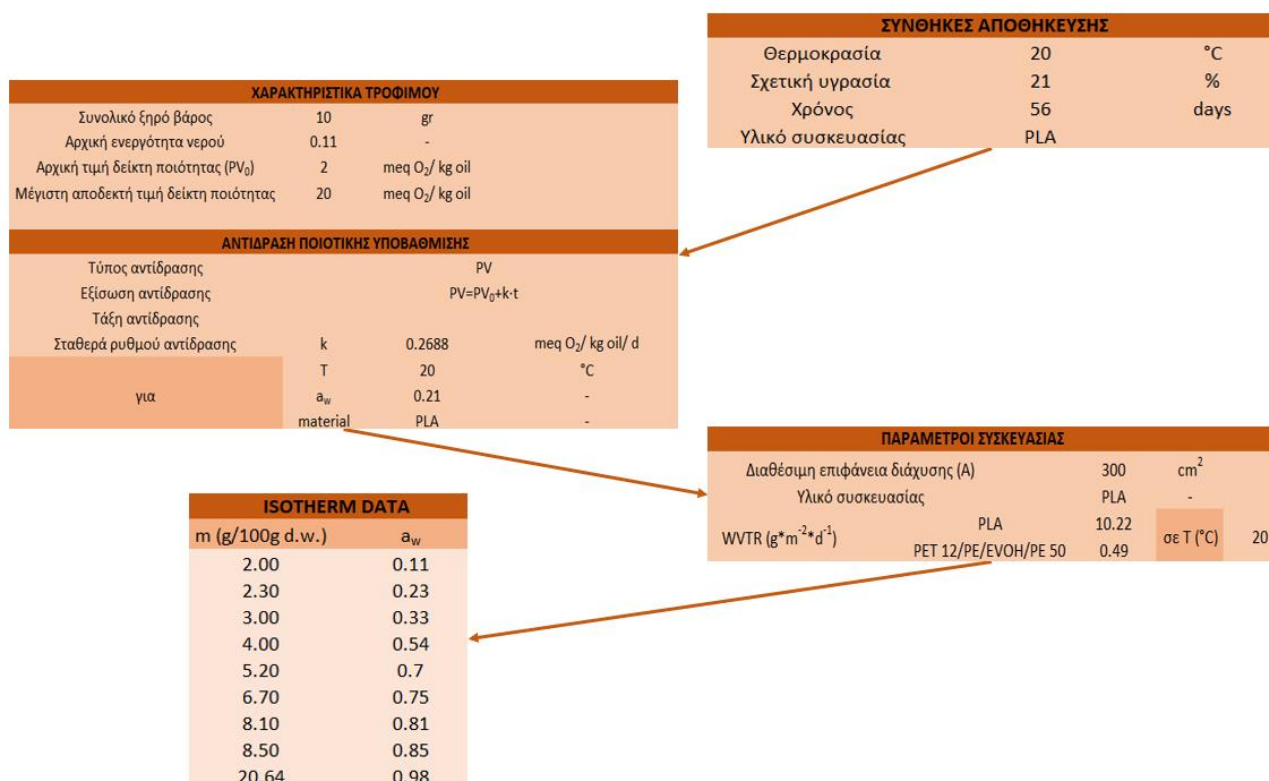
m (g/100 g ξ.β.)	a_w
2.00	0.11
2.30	0.23
3.00	0.33
4.00	0.54
5.20	0.70
6.70	0.75
8.10	0.81
8.50	0.85
20.5	0.98
27.0	0.96

Η ψαρόσκονη, λόγω υψηλής περιεκτικότητάς της σε λιπαρά, υποβαθμίζεται ποιοτικά μέσω αντιδράσεων οξείδωσης, οι οποίες ποσοτικοποιούνται με την μέτρηση του αριθμού υπεροξειδίων (PV). Δίνεται ότι η αντίδραση ακολουθεί κινητική ψευδο-μηδενικής τάξης και περιγράφεται από την γενική μορφή: $PV = PV_0 + k \cdot t$, με $PV_0 = 2 \text{ meq}_{O_2}/\text{kg}_{oil}$. Το τρόφιμο κρίνεται ποιοτικά μη αποδεκτό, όταν η τιμή του δείκτη PV ισούται με $20 \text{ meq}_{O_2}/\text{kg}_{oil}$.

Να βρεθεί αν το τρόφιμο είναι κατάλληλο για κατανάλωση μετά την αποθήκευσή του για 56 ημέρες.

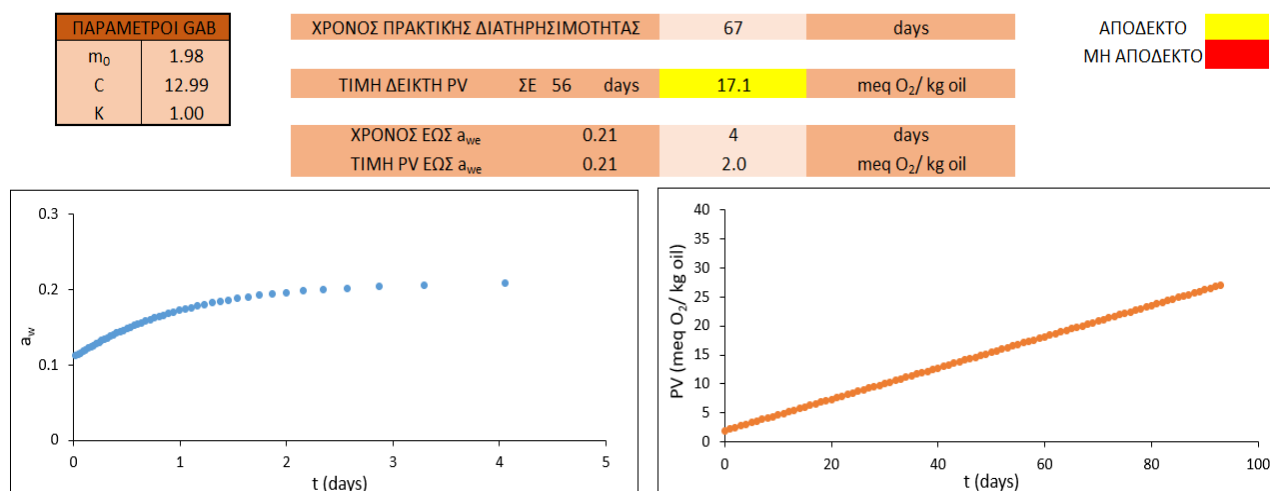
5.6.2.2 Επίλυση

Αρχικά, ο χρήστης εισάγει τα δεδομένα του προβλήματος, όπως αναλύθηκε στην παραπάνω παράγραφο (Σχήμα 5.7).



Σχήμα 5.7: Σύνοψη φύλλων του εργαλείου excel-εισαγωγή δεδομένων εισόδου (inputs) της ρεαλιστικής εφαρμογής.

Με την εισαγωγή των παραπάνω δεδομένων και την εκτέλεση των υπολογισμών, προκύπτουν τα δεδομένα εξόδου του Σχήματος 5.8.



Σχήμα 5.8: Φύλλο του εργαλείου excel-δεδομένα εξόδου (outputs) της ρεαλιστικής εφαρμογής.

Επομένως συμπεραίνεται ότι το τρόφιμο για τις δεδομένες συνθήκες αποθήκευσης είναι ποιοτικά αποδεκτό για κατανάλωση.

Επιπλέον, με την εκτέλεση του ίδιου ακριβώς παραδείγματος για εναλλακτικό χρόνο αποθήκευσης τις 84 ημέρες, το τρόφιμο κρίνεται μη αποδεκτό.

ΤΙΜΗ ΔΕΙΚΤΗ PV	ΣΕ 84	days	24.6	meq O ₂ / kg oil
----------------	-------	------	------	-----------------------------

Σχήμα 5.9: Προειδοποίηση χρήστη για ποιοτικά μη αποδεκτό τρόφιμο, με κόκκινο χρωματισμό του κελιού με τιμή εκτός ορίων.

6.5.2.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων εργαλείου excel με τα πειραματικά αποτελέσματα

Βασικό δεδομένο εξόδου του εργαλείου, αποτελεί η διατηρησιμότητα του τροφίμου, δηλαδή ο χρόνος έως τον οποίο το τρόφιμο είναι ποιοτικά αποδεκτό. Από τις πειραματικές μετρήσεις, προέκυψε ότι η διατηρησιμότητα της σκόνης ισούται με 66 ημέρες, δηλαδή τότε ο αριθμός υπεροξειδίων PV λαμβάνει την μέγιστη αποδεκτή τιμή των 20 meqO₂/kg_{oil}. Με το εργαλείο excel βρέθηκε ότι ο αντίστοιχος χρόνος είναι 67 ημέρες, πληροφορία που ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα, αφού παρουσιάζει απόκλιση μόλις της τάξης του 1.5% από την πειραματική προσέγγιση.

Αναφορικά με τον χρόνο που απαιτείται για να εξισορροπήσει το δείγμα με το περιβάλλον σταθερής σχετικής υγρασίας, η πειραματική τιμή (0-14 d) είναι

μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του υπολογιστικού εργαλείου Excel (4 d). Αυτή η διαφορά είναι απόλυτα λογική και οφείλεται στην συχνότητα δειγματοληψίας σε εργαστηριακό επίπεδο.

Συνεπώς, το εργαλείο Excel, το οποίο σχεδιάστηκε με σκοπό την ταχεία εξαγωγή αποτελεσμάτων σχετικά με την διατηρησιμότητα των τροφίμων, κρίνεται ότι αποδίδει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Παρόλα αυτά, υπάρχουν περιθώρια βελτίωσης και εμπλουτισμού του, για ένα φιλικότερο προς τον χρήστη περιβάλλον και ταυτόχρονα την κάλυψη μεγαλύτερου εύρους εφαρμογών.

Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική μελέτη

Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα συμπεράσματα της διπλωματικής εργασίας, καθώς και τα σημεία που χρήζουν περαιτέρω μελέτης. Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν ο σχεδιασμός ενός αυτοματοποιημένου εργαλείου σε περιβάλλον Excel, με βασικό στόχο την πρόβλεψη της διατηρησιμότητας συσκευασμένων ή μη τροφίμων κατά την αποθήκευσή τους σε σταθερές και μεταβαλλόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας. Η αποτελεσματικότητα του συγκεκριμένου εργαλείου ελέγχθηκε με την εφαρμογή του σε ένα ρεαλιστικό παράδειγμα. Πιο συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό των απαιτούμενων δεδομένων εισόδου του εργαλείου, διεξήχθη εργαστηριακή μελέτη σε αφυδατωμένο δείγμα ψαρόσκονης προερχόμενο από την αξιοποίηση των παραπροϊόντων της φιλετοποίησης σολομού. Αρχικά, μελετήθηκε η σύσταση της σκόνης και προσδιορίστηκαν οι ισόθερμες ρόφησής της, ενώ παράλληλα δόθηκε έμφαση στην μελέτη του ρυθμού των αντιδράσεων ποιοτικής υποβάθμισης συναρτήσεως των συνθηκών αποθήκευσης (υλικό συσκευασίας, θερμοκρασία, ενεργότητα νερού). Χαρακτηριστικά, προσδιορίστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας (20, 35 και 50°C), της ενεργότητας νερού (0.21, 0.43 και 0.50) και του υλικού συσκευασίας (PLA και πολυστρωματικό PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50) στις αντιδράσεις οξείδωσης των λιπαρών και στη μεταβολή του χρώματος, οι οποίες αποτελούν τις βασικές αντιδράσεις υποβάθμισης σε παρόμοια συστήματα τροφίμων. Τελικά, το υπολογιστικό εργαλείο ανταποκρίθηκε ικανοποιητικά στα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα, αποτελώντας ένα ταχύτατο μέσο πρόβλεψης της διατηρησιμότητας του τροφίμου.

6.1 Σύσταση αφυδατωμένης ψαρόσουπας

Από τις αντίστοιχες μετρήσεις ανάλυσης της σύστασης της αφυδατωμένης ψαρόσουπας, προέκυψε ότι αυτή περιέχει $30.8 \pm 1.1\%$ πρωτεΐνες και $56.4 \pm 0.9\%$ λιπαρά, επιβεβαιώνοντας ότι ο σολομός είναι λιπαρό ιχθυηρό. Επιπλέον υπολογίστηκε ότι τα 100 g σκόνης αποδίδουν συνολική ενέργεια ίση με 630.4 kcal. Συγχρόνως, με βάση τον κανονισμό Νο 1924/2006 της Ε.Ε., προκύπτει ότι η ψαρόσκη είναι πλούσια σε ω -3 (11.1% των συνολικών λιπαρών οξέων, Fatty Acids, FA) και σε ακόρεστα (83.6% FA) λιπαρά οξέα, ενώ ταυτόχρονα αποτελεί πηγή πρωτεΐνης. Συνεπώς, μπορεί να χαρακτηριστεί ως τρόφιμο υψηλής διατροφικής αξίας, άκρως ωφέλιμο για την ανθρώπινη διατροφή.

6.2 Ισόθερμες ρόφησης

Οι ισόθερμες ρόφησης, που προέκυψαν από τα πειραματικά αποτελέσματα, επιβεβαίωσαν την γενική σιγμοειδή μορφή των ισοθέρμων (Τύπος II). Πιο συγκεκριμένα, αύξηση της τιμής της ενεργότητας νερού (a_w) είχε ως αποτέλεσμα ταυτόχρονη αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας (m). Αρχικά, έως τιμές ενεργότητας νερού περίπου ίσες με 0.6-0.65, η σχέση των μεγεθών a_w και m ήταν σχεδόν γραμμική. Σε υψηλότερες, όμως, τιμές a_w , μικρή αύξηση της τιμής της ενεργότητας νερού, οδήγησε σε σημαντικές μεταβολές της υγρασίας.

Με τον προσδιορισμό των ισοθέρμων σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (20, 35 και 50°C), προέκυψε ότι για σταθερή ενεργότητα νερού, αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση της περιεχόμενης υγρασίας, λόγω της αύξησης της υγροσκοπικότητας του δείγματος. Ταυτόχρονα, σε ενεργότητες νερού μεγαλύτερες του 0.8, παρατηρήθηκε αναστροφή του φαινομένου, η οποία, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, οφείλεται στην σύσταση και το είδος του τροφίμου.

Επιπλέον, τα αποτελέσματα των ισοθερμων ρόφησης για κάθε θερμοκρασία αποθήκευσης προσαρμόστηκαν στα μοντέλα BET και GAB τα οποία αποτελούν δύο από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα μοντέλα για την περιγραφή των ισόθερμων και εφαρμόζονται για εύρος ενεργοτήτων νερού έως περίπου 0.6 και 0.95 αντίστοιχα. Η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα κρίθηκε ως αποτελεσματική, με τους συντελεστές προσαρμογής (R^2), σε κάθε περίπτωση, να είναι μεγαλύτεροι της τιμής 0.92.

Αναφορικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στη σταθερά m_0 του μοντέλου BET, η παράμετρος παρουσίασε μείωση της τάξης του 31% με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 20 στους 50°C, σε αντίθεση με την παράμετρο C_B , η οποία στην αντίστοιχη θερμοκρασιακή αύξηση, ελαττώθηκε κατά 94%.

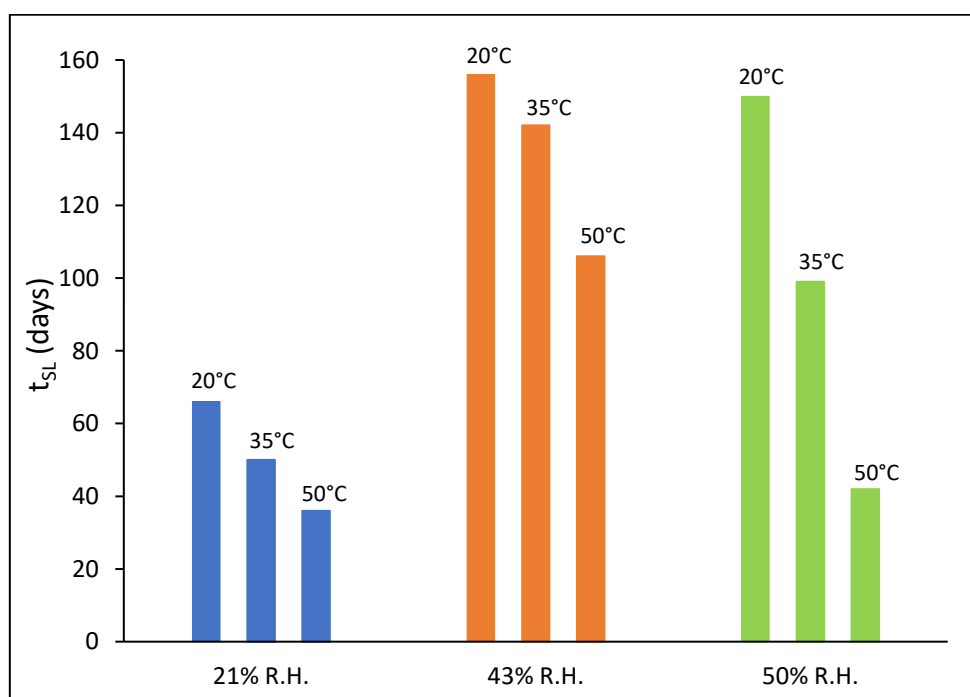
Αντίστοιχα, η σταθερά m_0 του μοντέλου GAB, μειώθηκε κατά 30%, από την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 20°C στους 50°C, εμφανίζοντας δηλαδή ίδια μείωση με την αντίστοιχη παράμετρο του μοντέλου BET. Η σταθερά C του μοντέλου έλαβε τιμές ίσες με 147.4, 84.8 και 13.1 σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C, αντίστοιχα, παρουσιάζοντας, δηλαδή, μείωση με αύξηση της θερμοκρασίας, με την μεταβολή της ενθαλπίας της (ΔH_c) να ισούται με 62.8 kJ/mol. Επιπρόσθετα, με βάση τις τιμές της παραμέτρου C ο βαθμός αλληλεπίδρασης της σκόνης με το νερό κρίνεται έντονος σε θερμοκρασίες 20 και 35°C, ενώ στην υψηλότερη θερμοκρασία (50°C) είναι μέτριας έντασης. Αντίθετα, η παράμετρος K παρουσιάζει ασθενέστερη επίδραση από την θερμοκρασία ($\Delta H_k = -2.29$ kJ/mol), αφού χαρακτηριστικά για αύξηση της θερμοκρασίας κατά 30°C (20°C→50°C), η σταθερά αυξάνεται μόλις κατά 8.7% (0.92→1.00). Τέλος, η αρνητική τιμή ΔH_k , επιβεβαιώνεται θεωρητικά, καθώς εκφράζει την διαφορά της θερμότητας συμπύκνωσης των ατμών του καθαρού νερού από την θερμότητα ρόφησης του πολυμοριακού στρώματος νερού.

6.3 Μελέτη διατηρησιμότητας της αφυδατωμένης ψαρόσουπας

6.3.1 Επίδραση της θερμοκρασίας

Από την παραπάνω πειραματική μελέτη, η ψαρόσκονη παρουσίασε επιτάχυνση των φαινομένων οξείδωσης και μεταβολής του χρώματος και κατά συνέπεια μείωση της διατηρησιμότητάς της (t_{SL}) με αύξηση της θερμοκρασίας σε περιβάλλοντα σταθερής σχετικής υγρασίας 21, 43 και 50% (Διάγραμμα 6.1). Η διάρκεια ζωής της προσδιορίστηκε μέσω του ρυθμού των αντιδράσεων οξείδωσης και πιο συγκεκριμένα με την μεταβολή του αριθμού των υπεροξειδίων (PV) συναρτήσει του χρόνου αποθήκευσής της, ο οποίος χαρακτηρίζεται από ανώτατο όριο αποδοχής τα 20 meq_{O_2}/kg_{oil} .

Χαρακτηριστικά, για συσκευασμένο δείγμα ψαρόσκονης, εντός υλικού PLA, αποθηκευμένο σε περιβάλλον σχετικής σταθερής υγρασίας 21%, αύξηση της θερμοκρασίας από τους 20 στους 50°C, μείωσε την διατηρησιμότητά της κατά 30 ημέρες, ενώ για την αντίστοιχη θερμοκρασιακή αύξηση σε περιβάλλοντα 43 και 50% R.H., η διάρκεια ζωής της παρουσίασε πτώση κατά 50 και 108 ημέρες, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 6.1: Μεταβολή διατηρησιμότητας δείγματος ψαρόσκονης εντός υλικού συσκευασίας PLA σε περιβάλλοντα σταθερής σχετικής υγρασίας 21, 43 και 50% για διαφορετικές θερμοκρασίες αποθήκευσης 20, 35 και 50°C.

Επιπλέον, βρέθηκε ότι η μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων ακολουθεί κινητική ψευδο-μηδενικής τάξης και κατά συνέπεια, προσδιορίστηκαν οι σταθερές του ρυθμού οξείδωσης σε κάθε εξαταζόμενη συνθήκη. Στη συνέχεια, τα δεδομένα αυτά προσαρμόστηκαν στο μοντέλο Arrhenius με σκοπό τον προσδιορισμό της εξάρτησης του ρυθμού οξείδωσης από τη θερμοκρασία. Ειδικότερα, οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) για τα συσκευασμένα δείγματα ψαρόσκονης εντός PLA, βρέθηκαν ίσες με 15.6, 10.0 και 33.2 kJ/mol, για σταθερές σχετικές υγρασίες περιβάλλοντος 21, 43 και 50%, αντίστοιχα.

Με βάση τα αποτελέσματα των ρυθμών οξείδωσης, επιβεβαιώθηκε ότι το φαινόμενο της οξείδωσης απαρτίζεται από δύο φάσεις, την επώαση και την διάδοση. Η εναλλαγή από τη φάση επώασης σε αυτή της διάδοσης σηματοδοτήθηκε με την ταχεία αύξηση των προϊόντων οξείδωσης, όπως του αριθμού των υπεροξειδίων. Ενδεικτικά, στο δείγμα ψαρόσκονης εντός υλικού PLA σε συνθήκες αποθήκευσης 50°C και 21% R.H., η σταθερά του ρυθμού μεταβολής του δείκτη PV αυξήθηκε σχεδόν 20 φορές, ενώ αντίστοιχα εντός του πολυστρωματικού υλικού σε συνθήκες αποθήκευσης 35°C και 21% R.H., σχεδόν διπλασιάστηκε.

Οι αυξημένοι ρυθμοί οξείδωσης ως επακόλουθο της αύξησης της θερμοκρασίας αποθήκευσης, επιβεβαιώνονται, πέραν του αριθμού υπεροξειδίων, από τους αριθμούς π-ανισιδίνη και την απορρόφηση στα 232 nm, η οποία χαρακτηρίζει τα συζυγή διένια. Παρόλα αυτά, αυτοί οι ποσοτικοί δείκτες δεν ακολουθούν κάποια συγκεκριμένη κινητική και συνεπώς δεν μπορεί να προσδιοριστεί ο ακριβής ρυθμός μεταβολής τους.

Αναφορικά με αντίστοιχη μελέτη για την σκόνη εντός του πολυστρωματικού υλικού PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50, ο προσδιορισμός της ενέργειας ενεργοποίησης ήταν εφικτός μόνο για την περίπτωση της σταθερής σχετικής υγρασίας 21%. Σημειώνεται ότι για σχετικές υγρασίες 43 και 50% δεν μπορεί να γίνει η αντίστοιχη κινητική μελέτη, καθώς η ενεργότητα νερού του δείγματος προσεγγίζει με πολύ αργό ρυθμό την επιθυμητή ενεργότητα ισορροπίας και χαρακτηρίζεται, συνεπώς, από διαρκώς μεταβαλλόμενες συνθήκες αποθήκευσης (ως προς την ενεργότητα νερού). Ταυτόχρονα βρέθηκε ότι τα δείγματα σε περιβάλλοντα 43 και 50% R.H., παρουσιάζουν κοινή συμπεριφορά μεταβολής τόσο της ενεργότητας όσο και του αριθμού υπεροξειδίων τους, έως κάποιο χρονικό διάστημα, και έτσι πρακτικά ταυτίζονται. Ενδεικτικά, σε θερμοκρασία 35°C η κοινή τους πορεία διήρκεσε 44 ημέρες.

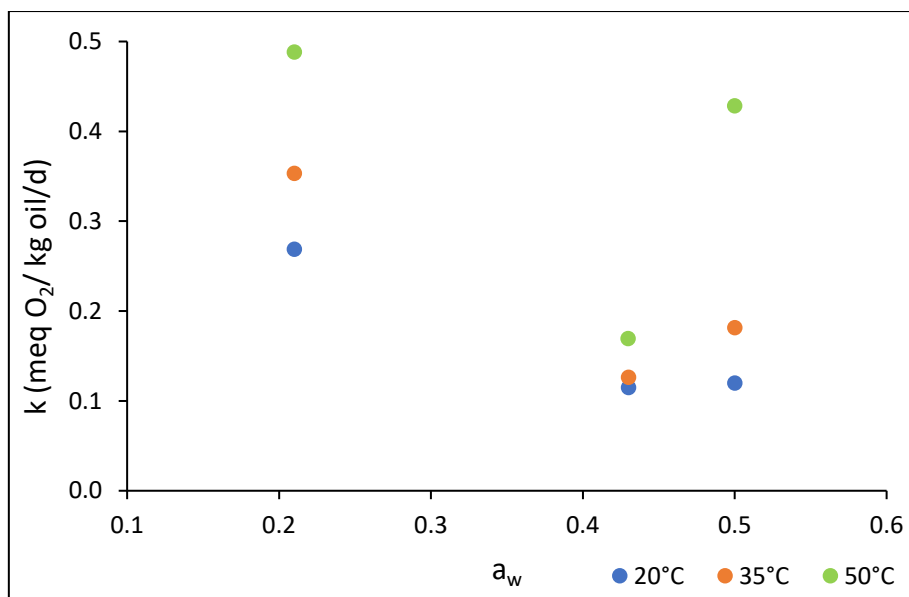
Οι αντιδράσεις οξείδωσης που προαναφέρθηκαν, οδηγούν σε μεταβολή του χρώματος του δείγματος. Αυτό συμβαίνει ως αποτέλεσμα αντιδράσεων μη ενζυμικής αμαύρωσης μεταξύ των πρωτογενών και δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης με αμινοξέα και πρωτεΐνες, τα οποία προϋπάρχουν στην σκόνη. Πιο συγκεκριμένα, η μεταβολή του συνολικού χρώματος (ΔE) παρουσιάζει αυξητική τάση όμοια με αυτή των φαινομένων οξείδωσης και μπορεί να θεωρηθεί ψευδο-μηδενικής τάξης. Χαρακτηριστικά, η σταθερά του ρυθμού μεταβολής του δείκτη ΔE ($k_{\Delta E}$) για το δείγμα ψαρόσκονης εντός υλικού PLA από τους 20 στους 50°C και για συνθήκες 21, 43 και

50% R.H., αυξήθηκε κατά έξι, επτά και δέκα φορές, αντίστοιχα, από εύρος τιμών 0.02-0.03 d⁻¹ στους 20°C σε τιμές της τάξης του 0.20 d⁻¹ στους 50°C. Επιπλέον, με την προσαρμογή του μοντέλου Arrhenius, προέκυψαν για την σκόνη εντός PLA σε περιβάλλοντα 21, 43 και 50% R.H., τιμές ενέργειας ενεργοποίησης 48.4, 53.1 και 61.4 kJ/mol, αντίστοιχα, με ικανοποιητικές προσαρμογές (R²>0.90).

Πρακτικά, με την πάροδο του χρόνου αποθήκευσης, το δείγμα αποκτά πιο έντονη κοκκινωπή και, κυρίως, κιτρινωπή απόχρωση, ενώ ταυτόχρονα η φωτεινότητά του φθίνει. Άμεση συνέπεια αυτών, είναι η αμαύρωση του δείγματος της σκόνης και η εκδήλωση χαρακτηριστικής καφέ όψης. Αυτές οι μεταβολές του χρωματισμού, έχουν αντιληπτά οπτικά αποτελέσματα στις υψηλές θερμοκρασίες 35 και 50°C, σε αντίθεση με τους 20°C, όπου η μεταβολή είναι περιορισμένη. Ενδεικτικά, για σχετική υγρασία περιβάλλοντος 43%, σε 70 ημέρες αποθήκευσης το δείγμα ψαρόσκονης εντός υλικού συσκευασίας PLA παρουσίασε σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C τιμές ΔΕ ίσες με 2, 5 και 14 μονάδες, αντίστοιχα, δηλαδή αύξηση της θερμοκρασίας κατά 30°C, οδήγησε σε αύξηση του δείκτη ΔΕ κατά 12 μονάδες.

6.3.2 Επίδραση της ενεργότητας νερού

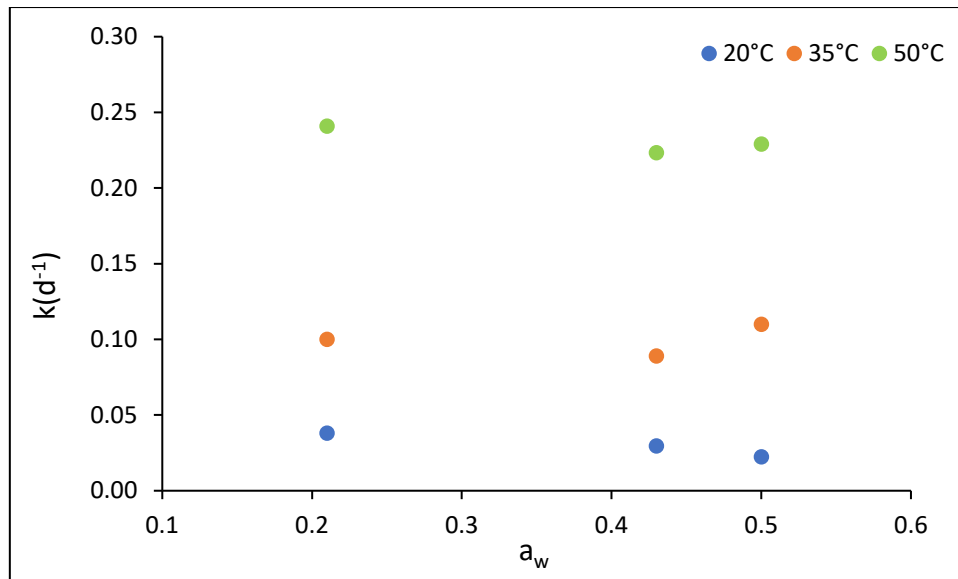
Η οξείδωση των λιπαρών του δείγματος αφυδατωμένης ψαρόσουπας παρουσίασε περίπλοκη εξάρτηση από την ενεργότητα νερού ισορροπίας, με τις σταθερές των ρυθμών μεταβολής του δείκτη PV να διέπονται από τις σχέσεις $k_{aw=0.21} > k_{aw=0.43}$ και $k_{aw=0.43} < k_{aw=0.50}$. Σε κάθε περίπτωση, οι χαμηλότεροι ρυθμοί οξείδωσης παρουσιάστηκαν σε ενεργότητα νερού ίση με 0.43, οι οποίοι συνεπάγονται αυξημένη διατηρησιμότητα του δείγματος, ενώ οι εντονότεροι ρυθμοί του φαινομένου παρατηρήθηκαν σε ενεργότητα 0.21 (Διάγραμμα 6.2). Επιπλέον, σε θερμοκρασίες 20 και 35°C δεν σημειώθηκαν σημαντικές αποκλίσεις στους ρυθμούς των δειγμάτων ενεργότητας 0.43 και 0.50. Με βάση τα παραπάνω, επιβεβαιώνεται η γενική μορφή του χάρτη σταθερότητας των τροφίμων, αναφορικά με την οξείδωση των λιπαρών, καθώς και η ύπαρξη ελαχίστου σημείου μεταξύ τιμών ενεργότητας 0.25-0.45 (Σχήμα 5.1).



Διάγραμμα 6.2: Σταθερές του ρυθμού μεταβολής του δείκτη PV στην φάση επώασης δείγματος ψαρόσκονης συναρτήσει της ενεργότητας νερού της, κατά την αποθήκευση σε σταθερές θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C εντός υλικού συσκευασίας PLA.

Επιπρόσθετα, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 6.2, σε θερμοκρασία 50°C, οι σταθερές (k) για ενεργότητες νερού ίσες με 0.21 και 0.50 λαμβάνουν αρκετά κοντινές τιμές, υποδηλώνοντας σχεδόν την αντιδιαμετρική τους τοποθέτησή στον χάρτη σταθερότητας.

Τελικά, προέκυψε ότι η ενεργότητα νερού της ψαρόσκονης δεν είχε έντονη επίδραση στην μεταβολή του συνολικού της χρώματος, με τους ρυθμούς της να μην παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις (7-11%). Αυτός ο σχεδόν σταθερός ρυθμός της χρωματικής μεταβολής συναρτήσει της ενεργότητας νερού, αποτυπώνεται στο Διάγραμμα 6.3. Πρακτικά σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C η σταθερά του ρυθμού μεταβολής του συνολικού χρώματος ($k_{\Delta E}$) λαμβάνει τιμές ίσες με $0.030 \pm 0.0079 \text{ d}^{-1}$, $0.10 \pm 0.010 \text{ d}^{-1}$ και $0.23 \pm 0.0089 \text{ d}^{-1}$, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 6.3: Σταθερές του ρυθμού μεταβολής του συνολικού χρώματος (ΔE) δείγματος ψαρόσκονης συναρτήσει της ενεργότητας νερού της, κατά την αποθήκευση σε σταθερές θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C εντός υλικού συσκευασίας PLA.

6.3.3 Επίδραση του υλικού συσκευασίας

Όσον αφορά το υλικό συσκευασίας, επιβεβαιώθηκε ότι επιδρά στον ρυθμό των αντιδράσεων ποιοτικής υποβάθμισης, με έμφαση να δίνεται στις διαφορετικές τιμές διαπερατότητας σε οξυγόνο και υδρατμούς (OTR και WVTR, αντίστοιχα). Πρακτικά, παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός των αντιδράσεων οξείδωσης και μεταβολής του χρώματος αυξάνεται, με αύξηση της τιμής WVTR του υλικού συσκευασίας.

Τα δύο υπό μελέτη υλικά συσκευασίας PLA και PET 12/ PE/ EVOH/ PE 50, χαρακτηρίζονται από διαφορετικές τιμές του δείκτη OTR και κατά συνέπεια από διαφορετικές συγκεντρώσεις οξυγόνου εντός συσκευασίας. Σημειώνεται ότι η περιεκτικότητα σε οξυγόνο εντός του υλικού PLA διατηρείται περίπου σταθερή (20-21% O₂), καθώς χαρακτηρίζεται από χαμηλούς φραγμούς σε οξυγόνο (900 m³/m²/24h), σε αντίθεση με αυτή εντός του πολυστρωματικού υλικού (120-150 m³/m²/24h), η οποία παρουσιάζει φθίνουσα τάση με το χρόνο αποθήκευσης (μείωση κατά 20-25% στο διάστημα μελέτης). Και στις δύο περιπτώσεις η συγκέντρωση του οξυγόνου εντός συσκευασίας υπερβαίνει την τιμή 10% και σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα βρίσκεται σε περίσσεια. Έτσι, στην ακόλουθη ανάλυση έγινε η παραδοχή ότι ο δείκτης OTR για τα δύο υπό μελέτη υλικά, δεν επιδρά στον ρυθμό των φαινομένων ποιοτικής αλλοίωσης και δόθηκε έμφαση στον δείκτη WVTR.

Αναφορικά με τον δείκτη WVTR, βρέθηκε ότι επιδρά στον ρυθμό των αντιδράσεων ποιοτικής υποβάθμισης, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από υψηλότερες τιμές στην περίπτωση του PLA. Ειδικότερα, ο δείκτης WVTR για το υλικό συσκευασίας PLA

παρουσιάζει σχεδόν εικοσαπλάσια τιμή ($10.22 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) συγκριτικά με την αντίστοιχη για το πολυστρωματικό ($0.49 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$).

Χαρακτηριστικά, σε συνθήκες αποθήκευσης 21% R.H. και θερμοκρασίες 20 και 35°C, η διατηρησιμότητα της σκόνης εντός του πολυστρωματικού υλικού βρέθηκε αυξημένη κατά 31 και 21 ημέρες, αντίστοιχα, συγκριτικά με την αντίστοιχη για την σκόνη εντός PLA.

Τελικά, σημειώθηκαν γρηγορότεροι ρυθμοί μεταβολής του συνολικού χρώματος της ψαρόσκονης εντός του PLA, έναντι αυτής εντός του πολυστρωματικού υλικού. Ενδεικτικά, σε περιβάλλον 50°C και 21% R.H., η σκόνη εντός του PLA, παρουσίασε συνολική μεταβολή χρώματος (ΔE) ίση με 16 μονάδες για 70 ημέρες αποθήκευσης, σε αντίθεση με την αντίστοιχη τιμή εντός του πολυστρωματικού, η οποία βρέθηκε κατά 7 μονάδες μικρότερη.

Επομένως, συμπεραίνεται ότι η θερμοκρασία των 20°C, η ενεργότητα νερού ισορροπίας του δείγματος 0.43 και το πολυστρωματικό υλικό συσκευασίας PET 12/PE/ EVOH/ PE 50, κρίνονται ως οι βέλτιστες συνθήκες αποθήκευσης, οδηγώντας σε αύξηση της διατηρησιμότητας της ευοξειδωτής σκόνης.

6.4 Σχεδιασμός εργαλείου σε περιβάλλον Excel

Ο σχεδιασμός του υπολογιστικού εργαλείου σε περιβάλλον Excel στηρίχθηκε αρχικά στον καθορισμό των απαραίτητων δεδομένων εισόδου, που οφείλει να εισάγει ο χρήστης και των δεδομένων εξόδου. Ειδικότερα, δεδομένα εισόδου αποτέλεσαν τα βασικά χαρακτηριστικά του τροφίμου (π.χ. ξηρό βάρος, δεδομένα ισοθέρμων ρόφησης) και των αντιδράσεων ποιοτικής αλλοίωσής του, τα χαρακτηριστικά των υλικών συσκευασίας του, καθώς και οι συνθήκες αποθήκευσής του. Ως δεδομένα εξόδου ορίστηκαν οι παράμετροι του μοντέλου GAB, ο χρόνος που απαιτείται για να εξισορροπήσει το δείγμα με περιβάλλον σταθερής σχετικής υγρασίας, η τιμή του δείκτη ποιοτικής υποβάθμισης του τροφίμου στον υπό μελέτη χρόνο αποθήκευσης και η διατηρησιμότητά του, όπως επίσης και τα διαγράμματα της ενεργότητας νερού και του δείκτη ποιοτικής αλλοίωσής του συναρτήσκει του χρόνου αποθήκευσης, για την ικανότητα παρατήρησης των μεταβολών ανά πάσα στιγμή.

Με τον καθορισμό, λοιπόν, των απαραίτητων δεδομένων εισόδου, των ενδιάμεσων σταδίων υπολογισμών και των τελικών δεδομένων εξόδου του υπολογιστικού εργαλείου, έλαβε χώρα η δοκιμή του σε μία ρεαλιστική εφαρμογή για την αφυδατωμένη ψαρόσουπα εντός υλικού συσκευασίας PLA, για θερμοκρασία αποθήκευσης 20°C και σχετική υγρασία περιβάλλοντος 21%. Η διατηρησιμότητα του τροφίμου που προέκυψε (67 d), βρέθηκε ότι συμβαδίζει με την πειραματικά υπολογιζόμενη τιμή (66 d) με μόλις 1.5% απόκλιση, καθιστώντας το εργαλείο αξιόπιστο και αποτελεσματικό. Παράλληλα, διαπιστώθηκε ότι το φύλλο των δεδομένων εξόδου, παρέχει στον χρήστη μία συγκεντρωτική εικόνα των βασικών

σημείων του υπό συντήρηση τροφίμου, το οποίο μελλοντικά μπορεί να διευκολύνει τους ερευνητές στη μελέτη αντίστοιχων αντιδράσεων ποιοτικής υποβάθμισης. Συνεπώς, το υπολογιστικό εργαλείο που σχεδιάστηκε αποτελεί ένα ικανοποιητικό μέσο προσομοίωσης της αποθήκευσης ενός τροφίμου και μπορεί να εκτιμήσει την διατηρησιμότητά του, η οποία αποτελεί σημαντικό δεδομένο για προβλήματα εργαστηριακής και βιομηχανικής κλίμακας.

6.5 Προτάσεις για μελλοντική μελέτη

Με βάση την παραπάνω μελέτη διατηρησιμότητας της αφυδατωμένης ψαρόσουπας σε δυναμικές συνθήκες αποθήκευσης, καθώς και την ανάπτυξη του αυτοματοποιημένου υπολογιστικού εργαλείου σε περιβάλλον Excel, προκύπτουν ορισμένες εφαρμογές που χρήζουν επιπλέον μελέτης, για την ολοκλήρωση και βελτίωση της παρούσας έρευνας και την γενικότερη επέκτασή της.

Για την αφυδατωμένη ψαρόσουπα, κρίσιμη αποτελεί η ορθή επανάληψη του πειράματος σε μεγαλύτερο εύρος σχετικών υγρασιών περιβάλλοντος, με σκοπό την ασφαλέστερη εξαγωγή αποτελεσμάτων σχετικά με την επίδρασή τους στα φαινόμενα οξείδωσης και κυρίως στην μεταβολή του χρώματος, όπου στην παρούσα μελέτη δεν υπήρξαν σημαντικές διαφορές. Επιπλέον, ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η χρήση εναλλακτικών υλικών συσκευασίας, για την αναλυτικότερη μελέτη επίδρασης του δείκτη OTR και πιθανά την παρατήρηση συγκεντρώσεων οξυγόνου εντός συσκευασίας <10%, όπου τότε θεωρητικά παρατηρείται έλλειμα οξυγόνου και κατά συνέπεια επιβράδυνση των φαινομένων οξείδωσης ξηρών τροφίμων. Συμπληρωματικά, αξίζει να σημειωθεί ότι η μελέτη μπορεί να επεκταθεί σε επιπλέον παράγοντες, που επιδρούν στην διατηρησιμότητα του δείγματος, όπως για παράδειγμα στην ενσωμάτωση αντιοξειδωτικού είτε στην ψαρόσκόνη είτε στο υλικό συσκευασίας της. Έτσι, η έρευνα μπορεί να γίνει αρκετά πολυσύνθετη και να επιλεγθούν με μεγαλύτερη ακρίβεια οι βέλτιστες δυνατές συνθήκες αποθήκευσης, με σκοπό την παράταση της διατηρησιμότητας του δείγματος και την βελτίωση των ποιοτικών του χαρακτηριστικών.

Επιπροσθέτως, λόγω της απουσίας μονάδων ιχθυοκαλλιέργειας σολομού στον ελλαδικό χώρο, η αντίστοιχη μελέτη για μεσογειακά είδη, όπως η τσιπούρα και το λαβράκι και η διαχείριση αντίστοιχων παραπροϊόντων, κρίνεται ως μία ιδιαίτερα καινοτόμα πρόταση για την ανάπτυξη νέων προϊόντων και την ενίσχυση της ελληνικής οικονομίας.

Παράλληλα, η ανάγκη για έτοιμα γεύματα, τα οποία απαιτούν ελάχιστη προετοιμασία πριν την τελική τους κατανάλωση είναι επιτακτική, αναλογιζόμενοι τους γρήγορους ρυθμούς ζωής της σύγχρονης κοινωνίας. Συνεπώς, η έρευνα της αντίστοιχης σκόνης συνδυαστικά με άλλα υλικά, όπως μπαχαρικά και λαχανικά, θα

μπορούσε να αποτελέσει το υπόβαθρο για την ανάπτυξη μίας ψαρόσουπας στιγμής με αυξημένη διατηρησιμότητα.

Αναφορικά με το υπολογιστικό εργαλείο, η εισαγωγή επιπλέον δεδομένων, ως «βιβλιοθήκη», θα μπορούσε να επεκτείνει το εύρος εφαρμογών, στο οποίο μπορεί να παρέχει ασφαλή αποτελέσματα. Ενδεικτικά αυτά μπορούν να αφορούν χαρακτηριστικά άλλων υλικών συσκευασίας, δεδομένα ισοθέρμων ρόφησης για επιπρόσθετες θερμοκρασίες και άλλα συστήματα τροφίμων, καθώς και αντιδράσεις ποιοτικής υποβάθμισης, με τις αντίστοιχες σταθερές των κινητικών τους.

Επιπλέον, κρίσιμο σημείο αποτελεί η επικύρωση του υπολογιστικού εργαλείου σε μεταβαλλόμενες συνθήκες αποθήκευσης (T, %R.H.), όπως χαρακτηριστικά εφαρμόστηκαν στα πλαίσια μιας παλαιότερης διπλωματικής (Καπόπουλος Βασίλης, 2001), εφόσον η επίτευξη πλήρους σταθερότητας δεν είναι εφικτή στην πραγματική αλυσίδα τροφίμων.

Τέλος, ακόμα πιο ουσιαστική εφαρμογή του εργαλείου Excel, εκτός από την πρόβλεψη της διατηρησιμότητας ενός τροφίμου, θα μπορούσε να αποτελέσει η επιλογή των βέλτιστων συνθηκών αποθήκευσής του. Αναλυτικότερα, με εσωτερικές μορφοποιήσεις στα φύλλα εισαγωγής των δεδομένων και στην διαδικασία επεξεργασίας τους, θα μπορούσε να λειτουργήσει ως εργαλείο λήψης αποφάσεων. Αυτό κρίνεται ιδιαίτερα ωφέλιμο τόσο σε εργαστηριακό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο, μειώνοντας τον χρόνο και το κόστος πιθανών άστοχων δοκιμών.

Βιβλιογραφία

- Abuine, R., Rathnayake, A. U., & Byun, H. G. (2019). Biological activity of peptides purified from fish skin hydrolysates. *Fisheries and Aquatic Sciences*, 22(1).
- Al-Muhtaseb, A. H., Mcminn, W. A. M., & Magee, T. R. A. (2002). Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review. In *Trans IChemE* 80, 118-128.
- AOCS. (1998). Peroxide Value (acetic acid-chloroform method). *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society*.
- Aviara, A. N. (2020). Moisture Sorption Isotherms and Isotherm Model Performance Evaluation for Food and Agricultural Products. In *Sorption in 2020s*. IntechOpen.
- Baigrie, B. D. (2003). Types and Causes Analysis and Identification. *T TAINTS*, 5719-5724.
- Barlow, M. S. (1993). Fish meal. In *Encyclopaedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*. Turret RAI, 86(2), 2486-2491.
- Basu, S., Shivhare, U. S., & Mujumdar, A. S. (2006). Models for sorption isotherms for foods: A review. In *Drying Technology*, 24(8), 917-930.
- Belitz, H. D., Grosch, W., & Schieberle, P. (2009). *Food chemistry*. In *Food Chemistry*. Springer. Berlin Heidelberg.
- Berk, Z. (2018). Food packaging. In *Food Process Engineering and Technology*, 625-641.
- Beuchat, L., Komitopoulou, E., Betts, R., Beckers, H., Bourdichon, F., Joosten, H., Fanning, S., & ter Kuile, B. (2011). Persistence and survival of pathogens in dry foods and dry food processing environments. *ILSI Europe*.
- Boran, G., Karaçam, H., & Boran, M. (2006). Changes in the quality of fish oils due to storage temperature and time. *Food Chemistry*, 98(4), 693–698.
- Boronat, Ò., Sintes, P., Celis, F., Díez, M., Ortiz, J., Aguiló-Aguayo, I., & Martín-Gómez, H. (2023). Development of added-value culinary ingredients from fish waste: Fish bones and fish scales. *International Journal of Gastronomy and Food Science*, 31.
- Bostock, J. (2010). The application of science and technology development in shaping current and future aquaculture production systems. *Journal of Agricultural Science*, 149(S1), 133–141.
- Bragadóttir, M., Pálmadóttir, H., & Kristbergsson, K. (2004). Composition and Chemical Changes during Storage of Fish Meal from Capelin (*Mallotus villosus*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(6), 1572–1580.
- Bragadóttir, M., Reynisson, E., Pórarinsdóttir, K. A., & Arason, S. (2007). Stability of fish powder made from saithe (*Pollachius virens*) as measured by lipid oxidation and functional properties. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 16(1), 115–136.

- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc.*, 60(2), 309–319.
- Caballero-Cerón, C., Guerrero-Beltrán, J. A., Mújica-Paz, H., Torres, J. A., & Welti-Chanes, J. (2015). Moisture sorption isotherms of foods: experimental methodology, -mathematical analysis, and practical applications. In *Food Engineering Series*. Springer, 187-214.
- Calligaris, S., Manzocco, L., Anese, M., & Nicoli, M. C. (2019). Accelerated shelf life testing. In *Food Quality and Shelf Life*, 359–392.
- Calligaris, S., Sovrano, S., Manzocco, L., & Nicoli, M. C. (2006). Influence of crystallization on the oxidative stability of extra virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(2), 529–535.
- Chen, B., McClements, D. J., & Decker, E. A. (2011). Minor components in food oils: A critical review of their roles on lipid oxidation chemistry in bulk oils and emulsions. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(10), 901–916.
- Chen, J., Jayachandran, M., Bai, W., & Xu, B. (2021). A critical review on the health benefits of fish consumption and its bioactive constituents. *Food Chemistry*, 369.
- Chirife, J., & Iglesias, H. A. (1978). Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1-a review. *Journal of Food Science & Technology*, 13(3), 159–174.
- Connel, J.J. (1975). *Control of Fish Quality*. Farnham, Surrey: Fishing News (Books) Ltd.
- Coppola, D., Lauritano, C., Esposito, F. P., Riccio, G., Rizzo, C., & de Pascale, D. (2021). Fish Waste: From Problem to Valuable Resource. In *Marine Drugs*, 19(2).
- Damodaran, S., & Parkin, L. K. (2017). *Fennema's Food Chemistry*, 5th ed., 19-680.
- de la Fuente, B., Pinela, J., Mandim, F., Heleno, S. A., Ferreira, I. C. F. R., Barba, F. J., Berrada, H., Caleja, C., & Barros, L. (2022). Nutritional and bioactive oils from salmon (*Salmo salar*) side streams obtained by Soxhlet and optimized microwave-assisted extraction. *Food Chemistry* 386.
- DeStefano, V., Khan, S., & Tabada, A. (2020). Applications of PLA in modern medicine. *Engineered Regeneration*, 1, 76–87.
- Djendoubi Mrad, N., Bonazzi, C., Boudhrioua, N., Kechaou, N., & Courtois, F. (2012). Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots. *Journal of Food Engineering*, 111(2), 403–411.
- Erkmen, O., & Bozoglu, T. F. (2016). Spoilage of Fish and Other Seafoods. In *Food Microbiology: Principles into Practice*. 1st ed., 18, 301–306.
- Esaiassen, M., Jensen, T. K., Edvinsen, G. K., Otnæs, C. H. A., Ageeva, T. N., & Mæhre, H. K. (2022). Nutritional value and storage stability in commercially produced organically and conventionally farmed Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) in Norway.

- Applied Food Research, 2(1).
- Esakkiraj, P., Rajkumarbharathi, M., Palavesam, A., & Immanuel, G. (2010). Lipase production by *Staphylococcus epidermidis* CMST-Pi 1 isolated from the gut of shrimp *Penaeus indicus*. *Annals of Microbiology*, 60(1), 37–42.
- Eskin, N. A. M. (Neason A. M., & Shahidi, F. (2013). *Biochemistry of foods*. Academic Press, 11, 419-478.
- EUMOFA. (2022a). *The EU Fish Market. 2022 Edition*. European Market Observatory for Fisheries and Aquaculture Products.
- EUMOFA. (2022b). *Organic Aquaculture in the EU. 2022 Edition*. European Market Observatory for Fisheries and Aquaculture Products.
- European Bioplastics. (2022). Bioplastics market data. In: <https://www.european-bioplastics.org/market/> (Accessed 6 June 2023).
- European Parliament (EC). (2006). Regulation (EU) No 1924/2006. Regulation (EC) No 1924/2006 of the European Parliament and of the Council of 20 December 2006 on nutrition and health claims made on foods. *Official Journal of the European Union*, 9–25. In: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2006/1924/2014-12-13>.
- FAO. (2022). *The State of World Fisheries and Aquaculture –Towards Blue Transformation*. Italy: FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Farhoosh, R. (2021). Initiation and propagation kinetics of inhibited lipid peroxidation. *Scientific Reports*, 11(1).
- FEAP. (2023). *European Aquaculture Production Report 1-25-2021*. Federation of European Aquaculture Producers.
- Fennema, O.R. (1996). Water and Ice. In *Fennema's Food Chemistry*. 3rd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2, 18-88.
- Ferro Fontan, C., Chirife, J., Sancho, E., & Iglesias, H. A. (1982). Analysis of a Model for Water Sorption Phenomena in Foods, 47, 1590-1594.
- Forseth, T., Letcher, B. H., & Johansen, M. (2011). *Atlantic salmon ecology*. Blackwell Pub., 145-169.
- Frankel, E. N. (2012). Free radical oxidation. In *Lipid Oxidation*, 1, 15-24.
- Gao, R., Yu, Q., Shen, Y., Chu, Q., Chen, G., Fen, S., Yang, M., Yuan, L., McClements, D. J., & Sun, Q. (2021). Production, bioactive properties, and potential applications of fish protein hydrolysates: Developments and challenges. In *Trends in Food Science and Technology*, 110, 687–699.
- Gbogouri, G. A., Linder, M., Fanni, J., & Parmentier, M. (2006). Analysis of lipids extracted from salmon (*Salmo salar*) heads by commercial proteolytic enzymes. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 108(9), 766–775.
- Gotoh, N., & Wada, S. (2006). The importance of peroxide value in assessing food

- quality and food safety. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(5), 473–474.
- Goula, A. M., Karapantsios, T. D., Achilias, D. S., & Adamopoulos, K. G. (2008). Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. *Journal of Food Engineering*, 85(1), 73–83.
- Gram, L., & Huss, H. H. (1996). Microbiological spoilage of fish and fish products. *International Journal of Food Microbiology*, 33, 121–137.
- Gupta, R. K., & Dudeja, P. (2017). Food packaging. In *Food Safety in the 21st Century*, 547-553.
- Hagen, R. (2012). Polylactic Acid. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 10 Volume Set, 10, 231-236.
- Hamilton, M. C., Hites, R. A., Schwager, S. J., Foran, J. A., Knuth, B. A., & Carpenter, D. O. (2005). Lipid composition and contaminants in farmed and wild salmon. *Environmental Science and Technology*, 39(22), 8622–8629.
- He, S., Franco, C., & Zhang, W. (2011). Characterisation of processing wastes of Atlantic Salmon (*Salmo salar*) and Yellowtail Kingfish (*Seriola lalandi*) harvested in Australia. *International Journal of Food Science and Technology*, 46(9), 1898–1904.
- Hidalgo J., F., & Zamora, R. (2000). The role of lipids in nonenzymatic browning. *Grasas y Aceites*, 51, 35–49.
- Huang, J., & Sathivel, S. (2008). Thermal and rheological properties and the effects of temperature on the viscosity and oxidation rate of unpurified salmon oil. *Journal of Food Engineering*, 89(2), 105–111.
- Inguglia, L., Chiamonte, M., Di Stefano, V., Schillaci, D., Cammilleri, G., Pantano, L., Mauro, M., Vazzana, M., Ferrantelli, V., Nicolosi, R., & Arizza, V. (2020). *Salmo salar* fish waste oil: Fatty acids composition and antibacterial activity. *PeerJ*.
- Irwin, J. W., & Hedges, N. (2004). Measuring lipid oxidation. In *Understanding and Measuring the Shelf-Life of Food*, 13, 289-316.
- Islam, M. S., Khan, S., & Tanaka, M. (2004). Waste loading in shrimp and fish processing effluents: Potential source of hazards to the coastal and nearshore environments. *Marine Pollution Bulletin*, 49(1–2), 103–110.
- Jackson, A., & Newton, R. W. (2016). Project to model the use of fisheries by-products in the production of marine ingredients with special reference to omega-3 fatty acids EPA and DHA.
- Jiménez-Ruiz, E. I., Ocaño-Higuera, V. M., Maeda-Martínez, A. N., Varela-Romero, A., Márquez-Ríos, E., Muhlia-Almazán, A. T., & Castillo-Yáñez, F. J. (2013). Effect of seasonality and storage temperature on rigor mortis in the adductor muscle of lion's paw scallop *Nodipecten subnodosus*. *Aquaculture*, 388–391(1), 35–41.

- Johnson, D. R., & Decker, E. A. (2015). The role of oxygen in lipid oxidation reactions: A review. *Annual Review of Food Science and Technology*, 6, 171–190.
- Kapoor, B., Kapoor, D., Gautam, S., Singh, R., & Bhardwaj, S. (2021). Dietary Polyunsaturated Fatty Acids (PUFAs): Uses and Potential Health Benefits. *Current Nutrition Reports*, 10(3), 232–242.
- Karunasingha, D. S. K. (2021). Root mean square error or mean absolute error? Use their ratio as well. *Information Sciences*, 585, 609–629.
- Kasmiran, B., & Cevahas, S. N. V. (2016). Comparison and evaluation of the quality of fish oil and fish meal extracted from the heads of the Yellowfin Tuna (*Thunnus albacares*) and Albacore Tuna (*Thunnus alalunga*).
- Khan, S., Rehman, A., Shah, H., Aadil, R. M., Ali, A., Shehzad, Q., Ashraf, W., Yang, F., Karim, A., Khaliq, A., & Xia, W. (2022). Fish Protein and Its Derivatives: The Novel Applications, Bioactivities, and Their Functional Significance in Food Products. *Food Reviews International*, 38(8), 1607–1634.
- Klemetsen, A., Amundsen, P.-A., Dempson, J. B., Jonsson, B., Jonsson, N., O'Connell, M. F., & Mortensen, E. (2003). Atlantic salmon *Salmo salar* L., brown trout *Salmo trutta* L. and Arctic charr *Salvelinus alpinus* (L.): a review of aspects of their life histories, 12, 1-59.
- Kong, F., & Singh, R. P. (2011). Advances in instrumental methods to determine food quality deterioration. In *Food and Beverage Stability and Shelf Life*, 381-404.
- Kong, F., & Singh, R. P. (2016). Chemical deterioration and physical instability of foods and beverages. In *The Stability and Shelf Life of Food*, 43-76.
- Králik, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68(12).
- Labuza, P. (1984). Application of Chemical Kinetics to Deterioration of Foods. *Journal of Chemical Education*, 348–358.
- Lagarón, J. M. (2011). Polylactic acid (PLA) nanocomposites for food packaging applications. In *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging*, 485-497.
- Laguerre, M., Bily, A., Roller, M., & Birtić, S. (2017). Mass Transport Phenomena in Lipid Oxidation and Antioxidation. In *Annual Review of Food Science and Technology Annual Reviews Inc.*, 8, 391–411.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361–1402.
- Lewicki, P. P. (2000). Raoult's law based food water sorption isotherm. *Journal of Food Engineering*, 43(1), 31–40.
- Li, X., Li, Y., Yang, F., Liu, R., Zhao, C., Jin, Q., & Wang, X. (2019). Oxidation degree of soybean oil at induction time point under Rancimat test condition: Theoretical derivation and experimental observation. *Food Research International*, 120, 756–762.

- Linssen, J. P. H., & Roozen, J. P. (1994). Food flavour and packaging interactions. M. Mathlouthi (ed.), 3, 48-61.
- Liu, K., Li, Y., Chen, F., & Yong, F. (2017). Lipid oxidation of brown rice stored at different temperatures. *International Journal of Food Science and Technology*, 52(1), 188–195.
- Liu, K., Liu, Y., & Chen, F. (2019). Effect of storage temperature on lipid oxidation and changes in nutrient contents in peanuts. *Food Science and Nutrition*, 7(7), 2280–2290.
- Liu, Y., Ramakrishnan, V. V., & Dave, D. (2020). Lipid class and fatty acid composition of oil extracted from Atlantic salmon by-products under different optimization parameters of enzymatic hydrolysis. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 30.
- Lepage, G, & Roy CC. (1984). Improved recovery of fatty acid through direct transesterification without prior extraction or purification. *J Lipid Res.*, 25(12), 1391-1396.
- Llorente, I., & Luna, L. (2015). Bioeconomic modelling in aquaculture: an overview of the literature. *Aquaculture International*, 24(4), 931–948.
- Lomauro, C. J., Bakshi, A. S., & Labuza, T. P. . (1985). Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I. Fruit, Vegetable and Meat Products, *Lebensm-Wiss-Technol*, 18, 111–117.
- Løvaas, E. (1992). A Sensitive Spectrophotometric Method for Lipid Hydroperoxide Determination. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 69(8), 777–783.
- Lowell, S., & Shields, J. E. (1991). Adsorption isotherms. In *Characterization of porous solids and powders : surface area, pore size, and density* (Vol. 3, pp. 11–13).
- Macedo, I. S. M., Sousa-Gallagher, M. J., Oliveira, J. C., & Byrne, E. P. (2013). Quality by design for packaging of granola breakfast product. *Food Control*, 29(2), 438–443.
- Mariod, A. A., & Fadul, H. (2015). Extraction and characterization of gelatin from two edible Sudanese insects and its applications in ice cream making. *Food Science and Technology International*, 21(5), 380–391.
- Makri, V., Feidantsis, K., Papadopoulos, D., Lattos, A., Georgoulis, I., Michaelidis, B., & Giantsis, I. A. (2021). Natural-like pigmentation in cultured fish stocks, not only a matter of nutrition. A review of Salmonidae and Sparidae families, with a particular focus on the red porgy *Pagrus pagrus*. *Aquaculture Research*, 52(7), 2942–2953.
- Marsh, K. S. (2001). Looking at Packaging in a New Way to Reduce Food Losses. *Food Technology*, 55(2), 48-52.
- Martínez-Alvarez, O., Chamorro, S., & Brenes, A. (2015). Protein hydrolysates from animal processing by-products as a source of bioactive molecules with interest in animal feeding: A review. *Food Research International*, 73, 204–212.

- Mathlouthi, M. (2001). Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs. In *Food Control*, 409-471.
- Mizrahi, S. (2004). Accelerated shelf-life tests. In *Understanding and Measuring the Shelf-Life of Food*, 317–339.
- Mobley, K. B., Aykanat, T., Czorlich, Y., House, A., Kurko, J., Miettinen, A., Moustakas-Verho, J., Salgado, A., Sinclair-Waters, M., Verta, J. P., & Primmer, C. R. (2021). Maturation in Atlantic salmon (*Salmo salar*, Salmonidae): a synthesis of ecological, genetic, and molecular processes. *Reviews in Fish Biology and Fisheries*, 31(3), 523–571.
- Moreira, R., Chenlo, F., & Torres, M. D. (2009). Simplified algorithm for the prediction of water sorption isotherms of fruits, vegetables and legumes based upon chemical composition. *Journal of Food Engineering*, 94(3–4), 334–343.
- Mozuraityte, R., Kristinova, V., & Rustad, T. (2015). Oxidation of Food Components. In *Encyclopedia of Food and Health*. Elsevier Inc., 186–190.
- Muzaddadi, A. U., Devatkal, S., & Oberoi, H. S. (2016). Seafood Enzymes and Their Application in Food Processing. In *Agro-Industrial Wastes as Feedstock for Enzyme Production: Apply and Exploit the Emerging and Valuable Use Options of Waste Biomass*. Elsevier Inc., 205–206.
- Oppedisano, F., Macrì, R., Gliozzi, M., Musolino, V., Carresi, C., Maiuolo, J., Bosco, F., Nucera, S., Zito, M. C., Guarnieri, L., Scarano, F., Nicita, C., Coppoletta, A. R., Ruga, S., Scicchitano, M., Mollace, R., Palma, E., & Mollace, V. (2020). The anti-inflammatory and antioxidant properties of n-3 PUFAs: Their role in cardiovascular protection. In *Biomedicines*. MDPI AG., 8(9).
- Oswin, C. R. (1946). The kinetics of package life. III. Isotherm. *Journal of Society Chemical Industry*, 65, 419–421.
- Otero, J., Jensen, A. J., L'Abeé-Lund, J. H., Stenseth, N. C., Storvik, G. O., & Vøllestad, L. A. (2012). Contemporary ocean warming and freshwater conditions are related to later sea age at maturity in Atlantic salmon spawning in Norwegian rivers. *Ecology and Evolution*, 2(9), 2192–2203.
- Ozbay, G., Blank, G., & Thunjai, T. (2014). Impacts of Aquaculture on Habitats and Best Management Practices (BMPs). In *Sustainable Aquaculture Techniques*. InTech.
- Peleg, M. (1993). Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. *Journal of Food Process Engineering*, 16, 21–37.
- Pohořelá, B., Gramblička, T., Doležal, M., Dvořáková, D., Pulkrabová, J., Kouřimská, L., Ilko, V., & Pánek, J. (2022). Nutritional Quality and Assessment of Contaminants in Farmed Atlantic Salmon (*Salmo salar* L.) of Different Origins. *Journal of Food Quality*.
- Prabhakar, P. K., Vatsa, S., Srivastav, P. P., & Pathak, S. S. (2020). A comprehensive review on freshness of fish and assessment: Analytical methods and recent innovations. In *Food Research International*, 133.

- Quirijns, E. J., Van Boxtel, A. J. B., Van Loon, W. K. P., & Van Straten, G. (2005). Sorption isotherms, GAB parameters and isosteric heat of sorption. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(11), 1805–1814.
- Rahman, S. M. (1995). Water activity and Sorption Properties of Food. In S. M. Rahman, *Food properties Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 1-86.
- Raigar, R. K., & Mishra, H. N. (2022). Ready-to-Eat high-energy food paste stability and shelf life prediction in different packaging materials. *Applied Food Research*, 2(2).
- Rizvi, S. S. H. (1995). Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: *Engineering Properties of Foods*, M. A. Rao and S. S. H. Rizvi (Eds.), Marcel Dekker, New York, 223-309.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., & Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), 1739–1758.
- Rustad, T., Storrø, I., & Slizyte, R. (2011). Possibilities for the utilisation of marine by-products. In *International Journal of Food Science and Technology*, 46(10), 2001-2014.
- Sales-Campos, H., Reis De Souza, P., Peghini, B. C., Santana Da Silva, J., & Cardoso, C. R. (2013). An Overview of the Modulatory Effects of Oleic Acid in Health and Disease, 13, 201-210.
- Sargis, R. M., & Subbaiah, P. V. (2003). Trans unsaturated fatty acids are less oxidizable than cis unsaturated fatty acids and protect endogenous lipids from oxidation in lipoproteins and lipid bilayers. *Biochemistry*, 42(39), 11533–11543.
- Schaich, K. M. (2005). Lipid Oxidation: Theoretical Aspects. In *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Wiley., 7, 269-355.
- Shaikh, S., Yaqoob, M., & Aggarwal, P. (2021). An overview of biodegradable packaging in food industry. *Current Research in Food Science*, 4, 503–520.
- Shen, X., Zhang, M., Bhandari, B., & Gao, Z. (2018). Novel technologies in utilization of byproducts of animal food processing: a review. In *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Taylor and Francis Inc., 59(21), 3420–3430.
- Singh, R. P., & Heldman, R. D. (2013). *Introduction to Food Engineering*. 5th ed., 15. Academic Press.
- Singh, T. K., & Cadwallader, K. R. (2004). Ways of measuring shelf-life and spoilage. In *Understanding and Measuring the Shelf-Life of Food*, 165–183.
- Singla, R., & Mehta, R. (2012). Preparation and Characterization of Polylactic Acid-Based Biodegradable Blends Processed Under Microwave Radiation. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 51(10), 1014–1017.
- Slimane, E. Ben, & Sadok, S. (2018). Collagen from cartilaginous fish by-products for a potential application in bioactive film composite. *Marine Drugs*, 16(6).
- Soumia, P., Sandeer, C., & Jubbin J., J. (2013). A fish a day, keeps the cardiologist away!

- A review of the effect of omega-3 fatty acids in the cardiovascular system. *Indian Journal of Endocrinology and Metabolism*, 17(3), 422-430.
- Sprague, M., Fawcett, S., Betancor, M. B., Struthers, W., & Tocher, D. R. (2020). Variation in the nutritional composition of farmed Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) fillets with emphasis on EPA and DHA contents. *Journal of Food Composition and Analysis* 94.
- Steinke, M., & Barjenbruch, M. (2010). Full-scale experiences of nitrogen removal of fish-processing wastewater with flotation and anoxic-aerobic activated sludge system. *Water Science and Technology*, 61(9), 2227–2233.
- Stevens, J. R., Newton, R. W., Tlusty, M., & Little, D. C. (2018). The rise of aquaculture by-products: Increasing food production, value, and sustainability through strategic utilisation. *Marine Policy*, 90, 115–124.
- Subramaniam, P. J. (2009). Shelf-life prediction and testing. In *Science and Technology of Enrobed and Filled Chocolate, Confectionery and Bakery Products*, 233–254.
- Talbot, G. (2016). The stability and shelf life of fats and oils. In *The Stability and Shelf Life of Food*, 461–503.
- Taoukis, P.S., El Meskine, A. & Labuza, T.P. (1988). Moisture Transfer and Shelf Life of Packaged Foods. In: *Food and Packaging Interactions*, (Ed. J.H. Hotchkiss) American Chemical Society (ACS No. 365), 1988, 243-261.
- Taoukis, P.S., Labuza, T. P., & Saguy, I. S. (1997). Kinetics of Food Deterioration and Shelf-Life Prediction The Handbook of food engineering practice. New York: CRC Press. 1st ed., 10, 361-403.
- Taşbozan, O., & Gökçe, M. A. (2017). Fatty Acids in Fish. In *Fatty Acids*. InTech.
- Tempeleman, G., Sholl, J. J., & Labuza, T. P. (1977). Evaluation of several pulsed NMR techniques for solids in fat determination in commercial fats. *J. Food Sci.* 42, 432.
- Thompson, T. L., Peart, R. M., Foster, G. H., Member, A., Member, A., & Asae, A. M. (1968). Mathematical Simulation of Corn Drying- A New Model. *Transactions of the ASAE*, 24(3), 582–586.
- Timmermanna, E. O., & Chirifeh, J. (1991). The physical state of water sorbed at high activities in starch in terms of the GAB sorption equation. *Jorrnnul of Food Engineering*, 13(1), 171–179.
- Trichopoulou, A., Lagiou, P., Kuper, H., & Trichopoulos, D. (2000). Cancer and Mediterranean Dietary Traditions, 869-873.
- U.S. Department of Agriculture. (2020). National Agricultural Library. Ανάκτηση από How many calories are in one gram of fat, carbohydrate, or protein?: <https://www.nal.usda.gov/legacy/fnic/how-many-calories-are-one-gram-fat-carbohydrate-or-protein>.
- US EPA. (2017). Food Recovery Hierarchy. Ανάκτηση από: The United States Environmental Protection: <http://www.epa.gov/foodrecoverychallenge>

- Uthai, N. (2021). Effect of partially substituting wheat flour with bones and powder on the properties and quality of noodles. *African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development*, 21(1), 17313–17329.
- Vallejos, M. B., Marcos, M. S., Barrionuevo, C., & Olivera, N. L. (2020). Fish-processing effluent discharges influenced physicochemical properties and prokaryotic community structure in arid soils from Patagonia. *Science of the Total Environment* 714.
- Van Der Merwe, G. H., Du Plessis, L. M., & Taylor, J. R. N. (2004). Changes in chemical quality indices during long-term storage of palm-olein oil under heated storage and transport-type conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84(1), 52–58.
- Wang, S., Lin, T., Man, G., Li, H., Zhao, L., Wu, J., & Liao, X. (2013). Effects of Anti-browning Combinations of Ascorbic Acid, Citric Acid, Nitrogen and Carbon Dioxide on the Quality of Banana Smoothies. *Food and Bioprocess Technology*, 7(1), 161–173.
- Williams, H., Wikström, F., Otterbring, T., Löfgren, M., & Gustafsson, A. (2012). Reasons for household food waste with special attention to packaging. *Journal of Cleaner Production*, 24, 141–148.
- Wohner, B., Pauer, E., Heinrich, V., & Tacker, M. (2019). Packaging-related food losses and waste: An overview of drivers and issues. In *Sustainability*. MDPI.
- Yin, H., Xu, L., & Porter, N. A. (2011). Free radical lipid peroxidation: Mechanisms an analysis. In *Chemical Reviews*, 111(10), 5944-5972
- Yuvaraj, D., Bharathiraja, B., Rithika, J., Dhanasree, S., Ezhilarasi, V., Lavanya, A., & Praveenkumar, R. (2019). Production of biofuels from fish wastes: an overview. *Biofuels*, 10(3), 301–307.
- Zhang, T., Du, B., Lin, Y., Zhang, M., & Liu, Y. (2020). Production of biodiesel and high protein feed from fish processing wastes using in situ transesterification. *Molecules*, 25(7).
- Καπόπουλος Βασίλης.(2001). Ανάπτυξη λογισμικού πρόβλεψης διατηρησιμότητας και βέλτιστου σχεδιασμού συσκευασίας αφυδατωμένων τροφίμων. Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ.
- Παπαδάκης Ε., Σπυρίδων. (2018). Συσκευασία Τροφίμων. Εκδόσεις Τζιόλα. 2^η έκδοση.
- ΣΕΘ. (2022). Ελληνική Υδατοκαλλιέργεια 2020 - Ετήσια Έκθεση.
- Ταούκης, Π., & Τζιά, Κ. (2019). Χημεία, Μικροβιολογία και Αρχές Συντήρησης Τροφίμων. Αθήνα, ΕΜΠ.