



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ

**Παραγωγή εδώδιμων επικαλυπτικών
μεμβρανών με χρήση βιοπολυμερών:
Μελέτη ιδιοτήτων και εφαρμογή σε
ενεργό συσκευασία τροφίμων**

Διδακτορική Διατριβή

ΑΓΓΕΛΟΣ-ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ Δ. ΜΠΙΖΥΜΗΣ

Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

apbizymis@yahoo.gr / angelos.bizymis@gmail.com

ΑΘΗΝΑ 2023

*Παραγωγή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών με χρήση βιοπολυμερών:
Μελέτη ιδιοτήτων και εφαρμογή σε ενεργό συσκευασία τροφίμων*

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ

**Παραγωγή εδώδιμων επικαλυπτικών
μεμβρανών με χρήση βιοπολυμερών:
Μελέτη ιδιοτήτων και εφαρμογή σε
ενεργό συσκευασία τροφίμων**

Διδακτορική Διατριβή

ΑΓΓΕΛΟΣ-ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ Δ. ΜΠΙΖΥΜΗΣ

Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

apbizymis@yahoo.gr / angelos.bizymis@gmail.com

ΑΘΗΝΑ 2023

*Παραγωγή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών με χρήση βιοπολυμερών:
Μελέτη ιδιοτήτων και εφαρμογή σε ενεργό συσκευασία τροφίμων*

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202).

*Παραγωγή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών με χρήση βιοπολυμερών:
Μελέτη ιδιοτήτων και εφαρμογή σε ενεργό συσκευασία τροφίμων*

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή είναι αποτέλεσμα μίας μεγάλης διαδρομής που είχα την τιμή και τη χαρά να διανύσω υπό την επίβλεψη της καθηγήτριας του ΕΜΠ Κ. Τζιά, στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Διαπραγματεύεται την παρασκευή, τη μελέτη και την εφαρμογή καινοτόμων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών, που έχω τη βεβαιότητα ότι θα διαδραματίσουν εξέχοντα ρόλο τα επόμενα χρόνια στον τομέα της τεχνολογίας τροφίμων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα την καθηγήτρια Κ. Τζιά που με ενέταξε στην επιστημονική της ομάδα και μου προσέφερε απλόχερα την καθοδήγηση, τις πολύτιμες συμβουλές και την ανιδιοτελή της συμπαράσταση ώστε να αντιμετωπίσω κάθε δυσκολία και κάθε εμπόδιο σε όλα τα στάδια της διδακτορικής μου διατριβής.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τα μέλη της τριμελούς επιτροπής, την καθηγήτρια του ΕΜΠ Β. Ωραιοπούλου και τον καθηγητή του ΕΜΠ Κ. Κορδάτο, για την εμπιστοσύνη και την αμέριστη υποστήριξη που μου παρείχαν σε όλη τη διάρκεια της διατριβής. Ευχαριστώ θερμά και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον καθηγητή του ΕΜΠ Π. Ταούκη, την καθηγήτρια του ΕΜΠ Μ. Κροκίδα, την επίκουρη καθηγήτρια του ΕΜΠ Δ. Μαμμά και τον καθηγητή του ΠΑΔΑ Σ. Παπαδάκη για την πολύτιμη συμβολή τους στην ολοκλήρωση αυτής της προσπάθειας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τη Δρ. Β. Γιάννου για τις εξαιρετικά χρήσιμες υποδείξεις της και για την επίλυση κάθε απορίας μου στην πειραματική διαδικασία, πάντοτε με υπομονή, ευγένεια και προθυμία.

Ευχαριστώ και όλα τα υπόλοιπα μέλη του Εργαστηρίου Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Δρ. Μ. Κατσούλη, Δρ. Γ. Φρακολάκη, Δρ. Ε. Δερμενσολούγλου, Δρ. Μ. Τσεβδού, Δρ. Ε. Γώγου, Δρ. Α. Ντζιμάνη, Δρ. Τ. Κεκέ, Δρ. Δ. Τσιμογιάννη, Δρ. Γ. Δημόπουλο και τους υποψήφιους διδάκτορες Ι. Σεμένογλου, Θ. Λημναίο και Α. Κατσιμίχα, για τη βοήθειά τους σε ό,τι χρειαζόμουν και για τις όμορφες στιγμές που περάσαμε στο εργαστήριο.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την επίκουρη καθηγήτρια Δ. Μαμμά, καθώς και το επιστημονικό προσωπικό του Εργαστηρίου Βιοτεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, που μου παρείχαν την καθοδήγηση και τα μέσα για τη διεξαγωγή πειραμάτων αντιμικροβιακής δράσης. Ευχαριστώ ιδιαίτερα τη Δρ. Σ. Καλατζή για τη βοήθειά της στην οργάνωση και την εκτέλεση των συγκεκριμένων πειραμάτων.

Παράλληλα ευχαριστώ τη Δρ. Α. Ντζιούνη από το Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας και τον Δρ. Π. Παπανδρέοπουλο από το Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών για την πολύτιμη βοήθειά τους στη χρήση των οργάνων FTIR και SEM αντίστοιχα, καθώς και το Εργαστήριο Οργανικής Χημείας για τη χρήση της συσκευής υπερήχων υψηλής έντασης.

Η ερευνητική μου εργασία υποστηρίχθηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.) στο πλαίσιο της Δράσης «Υποτροφίες ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.

Υποψηφίων Διδασκτόρων» (Αριθμός Υποτροφίας: 1383). Είμαι βαθιά ευγνώμων στο ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. που με επέλεξε στην ομάδα των υποτρόφων του.

Κλείνοντας, ευχαριστώ από καρδιάς την οικογένειά μου, που μου έδωσε τη δύναμη να φτάσω στο τέλος αυτής της διαδρομής, με την αγάπη και τη στήριξή της σε όλα μου τα βήματα.

Αθήνα 2023

Άγγελος-Παναγιώτης Μπιζύμης

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ως εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες ορίζονται (i) οι αποτελούμενες από εδώδιμα υλικά λεπτές στρώσεις που παρασκευάζονται για την επικάλυψη τροφίμων ή τοποθετούνται μεταξύ των συστατικών τους (εδώδιμες μεμβράνες) και (ii) τα υλικά συσκευασίας προερχόμενα από φυσικά πολυμερή, τα οποία εφαρμόζονται στα τρόφιμα κυρίως με ψεκασμό ή εμβάπτιση (εδώδιμες επικαλύψεις). Και στις δύο περιπτώσεις καταναλώνονται μαζί με το τρόφιμο και έχουν ως στόχο να το προστατέψουν από παράγοντες αλλοίωσης, να βελτιώσουν τα χαρακτηριστικά του και να παρατείνουν τη διάρκεια ζωής του. Μέσω των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών είναι δυνατό επίσης να προστεθούν στα τρόφιμα ορισμένες επιπλέον δράσεις, π.χ. με την ενσωμάτωση σε αυτές ενός αντιοξειδωτικού ή αντιμικροβιακού παράγοντα. Για τη διασφάλιση της αποτελεσματικότητας των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών, απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί η επιλογή των κατάλληλων συστατικών, στις καλύτερες αναλογίες, σε συνδυασμό με την ενδεδειγμένη μέθοδο παρασκευής και εφαρμογής στο προϊόν.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι να συνεισφέρει στην εξέλιξη της τεχνολογίας συντήρησης τροφίμων μέσω της δημιουργίας καινοτόμων σύνθετων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών που θα βοηθούν στη συντήρηση των τροφίμων, προσφέροντάς τους ταυτόχρονα στοιχεία τα οποία δεν διέθεταν προηγουμένως. Η μελέτη, πέραν της παρασκευής και εφαρμογής των νέων σύνθετων και λειτουργικών εδώδιμων μεμβρανών ως ενεργή συσκευασία σε επιλεγμένα τρόφιμα, επεκτείνεται στη διεξοδική διερεύνηση των ιδιοτήτων τους και στον προσδιορισμό των βέλτιστων αναλογιών των συστατικών τους, ξεκινώντας από τις ιδιότητες των διαλυμάτων από τα οποία σχηματίζονται.

Στο πλαίσιο της διατριβής, μελετήθηκαν αρχικά απλές εδώδιμες μεμβράνες χιτοζάνης (CH) σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις (1, 1,5 και 2% w/v), με ή χωρίς τη χρήση υπερήχων (HPU) στα διαλύματα από τα οποία προκύπτουν, ώστε αφενός να προσδιοριστεί η καταλληλότερη συγκέντρωση CH για ακόλουθη χρήση σε σύνθετες εδώδιμες μεμβράνες, αφετέρου να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα της χρήσης των HPU. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η συγκέντρωση της CH επηρέασε όλες τις ιδιότητες αλλά και την ευκολία χρήσης των διαλυμάτων της, αφού όσο αυξανόταν η συγκέντρωση τόσο αυξανόταν το ιξώδες (από 111,58 mPa·s στη μικρότερη συγκέντρωση σε 639,18 mPa·s στη μεγαλύτερη). Η μικρότερη συγκέντρωση CH (1% w/v) διευκόλυνε την επίστρωση, λόγω του χαμηλότερου ιξώδους του διαλύματος, και δημιούργησε εδώδιμες μεμβράνες λεπτότερες, από 0,06 mm στη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε 0,04 mm στη μικρότερη (μεμβράνες κάτω των 0,25 mm θεωρούνται γενικά λεπτές), πιο ανοιχτόχρωμες και με μεγαλύτερη διαφάνεια (από 0,845 Abs·mm⁻¹ στη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε 0,969 Abs·mm⁻¹ στη μικρότερη). Από την άλλη πλευρά, η μεγαλύτερη συγκέντρωση (2% w/v) δημιούργησε εδώδιμες μεμβράνες με υψηλότερη μηχανική αντοχή και καλύτερες ιδιότητες φραγμού έναντι του οξυγόνου (3,50·10⁻¹² g·s⁻¹·Pa⁻¹·m⁻¹ έναντι 3,79·10⁻¹² g·s⁻¹·Pa⁻¹·m⁻¹, δηλαδή κατά 8% μικρότερη διαπερατότητα σε σχέση με τη CH 1% w/v) και των υδρατμών (3,92·10⁻⁹ g·s⁻¹·Pa⁻¹·m⁻¹ έναντι 4,29·10⁻⁹ g·s⁻¹·Pa⁻¹·m⁻¹, δηλαδή κατά 9% μικρότερη διαπερατότητα σε σχέση

με τη CH 1% w/v). Συνολικά όμως εκτιμήθηκε ότι η συγκέντρωση 1% w/v υπερέχει των άλλων δύο συγκεντρώσεων και ως εκ τούτου επιλέχθηκε για τα επόμενα στάδια. Όσον αφορά τη χρήση των HPU, διαπιστώθηκε ότι μέσω της προκαλούμενης απαέρωσης αυξήθηκε η ομοιογένεια των διαλυμάτων, με συνέπεια την αύξηση της ομοιογένειας των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών και την αποφυγή της δημιουργίας φυσαλίδων.

Ακολούθως διερευνήθηκε η επίδραση της προσθήκης νανοκρυσταλλικής κυτταρίνης (CNC) ή β-κυκλοδεξτρίνης (CD) στα διαλύματα CH 1% w/w (σε αναλογίες 75/25, 50/50 και 25/75 και για τις δύο περιπτώσεις). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, οι περισσότερες ιδιότητες τόσο των εδώδιμων μεμβρανών CH/CNC όσο και των CH/CD βελτιώθηκαν. Το ιξώδες των διαλυμάτων μειώθηκε έως και 50% (από 167,34 mPa·s σε 90,67 έως 54,83 mPa·s), ενώ η επιφανειακή τάση παρέμεινε υψηλή ακόμη και στα ανώτερα επίπεδα προσθήκης CNC ή CD. Βελτιώθηκαν ακόμη οι ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των τελικών μεμβρανών. Ιδιαίτερα η CD μείωσε την OP κατά περισσότερο από 50% ενώ η CNC τη μείωσε κατά περισσότερο από 30%. Όσον αφορά τη WVP, η μείωση ήταν κατά 20% με τη CD και κατά 6% με τη CNC. Και τα δύο υλικά συνέβαλαν επίσης στη βελτίωση των οπτικών ιδιοτήτων, με συγκρίσιμα αποτελέσματα. Από την άλλη πλευρά, η προσθήκη CNC ή CD υποβάθμισε ελαφρώς αλλά όχι σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών (δύναμη θραύσης από 23,94 N σε 21,71 N στην περίπτωση CH/CNC 50/50 και σε 20,90 N στην περίπτωση CH/CD 50/50). Και για τα δύο υλικά, η αναλογία 50/50 με CH έδωσε τα καλύτερα συνολικά αποτελέσματα.

Στο επόμενο στάδιο διενεργήθηκε σύγκριση μεταξύ των βασικών υλικών CH σε αναλογία 1% w/v και υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνης (HPMC) στην ίδια αναλογία. Επίσης διερευνήθηκε η προσθήκη CNC ή CD στα διαλύματα HPMC σε διάφορες αναλογίες. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μελέτη τριαδικών μειγμάτων CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD, στο πλαίσιο της διερεύνησης καινοτόμων συνδυασμών υλικών. Η HPMC σχημάτισε λεπτές μεμβράνες (0,04 mm), με υψηλή διαφάνεια, χαμηλή διαπερατότητα (OP: $1,98 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ και WVP: $1,84 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, έναντι OP: $2,99 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ και WVP: $2,20 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ των μεμβρανών CH) και αρκετά υψηλή μηχανική αντοχή. Οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών CH ήταν ωστόσο ανώτερες από εκείνες των HPMC, προφανώς λόγω της υψηλής μηχανικής αντοχής της CH (δύναμη θραύσης 23,94 N για τις μεμβράνες CH, έναντι 14,29 N για τις HPMC). Η προσθήκη της CNC, όπως και της CD, βελτίωσε τις περισσότερες ιδιότητες των μεμβρανών με βασικό υλικό CH, όπως και αυτών με βασικό υλικό HPMC. Συγκεκριμένα, μειώθηκαν η OP και η WVP (η μείωση της OP έφτασε το 38% και της WVP το 36%, σε σχέση με τις αντίστοιχες απλές μεμβράνες), ενώ οι οπτικές ιδιότητες παρουσίασαν επίσης βελτίωση. Ενδεικτικά, μειώθηκαν οι τιμές του δείκτη κίτρινου χρώματος (YI) και αυξήθηκε η διαφάνεια (π.χ. για αναλογία 50-25-25, ο YI μειώθηκε από το 3,55 της απλής μεμβράνης CH στο 3,16 της αντίστοιχης σύνθετης και από το 3,10 της απλής μεμβράνης HPMC στο 1,86 της αντίστοιχης σύνθετης). Η προσθήκη CNC και CD προκάλεσε μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων των μεμβρανών (π.χ. στην περίπτωση 50-37,5-12,5, η δύναμη θραύσης μειώθηκε σε σχέση με τα απλά δείγματα από 23,94 N σε 19,31 N στις μεμβράνες CH-CNC-CD και από 14,29 N σε 13,44 N στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD). Ιδιαίτερα μειωμένη μηχανική αντοχή

παρουσιάστηκε στις σύνθετες μεμβράνες HPMC με 25% αναλογία της CD, πιθανόν λόγω των μη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων HPMC και CD (η δύναμη θραύσης μειώθηκε στα 7,77 N). Τέλος, στα διαλύματα με βασικό υλικό CH η προσθήκη CNC και CD μείωσε το ιξώδες, υποστηρίζοντας έτσι τη διαδικασία επικάλυψης. Όμως στα διαλύματα με βασικό υλικό HPMC, σε μεγάλες αναλογίες CD το ιξώδες έγινε τόσο χαμηλό (έφτασε το 2,18 mPa·s) που δεν επέτρεψε να σχηματιστούν αποδεκτές ή ομοιογενείς μεμβράνες. Ειδικότερα, το ελάχιστο ιξώδες για τον σχηματισμό αποδεκτής εδώδιμης μεμβράνης HPMC-CNC-CD προσδιορίστηκε στα 2,40 mPa·s που αντιστοιχούσε στην αναλογία 50-17,5-32,5 και το ελάχιστο ιξώδες για τον σχηματισμό ομοιογενούς μεμβράνης προσδιορίστηκε στα 2,94 mPa·s που αντιστοιχούσε στην αναλογία 50-30-20.

Σε συνέχεια των παραπάνω διερευνήθηκε άλλο ένα βασικό υλικό, η πουλλουλάνη (P), σε σύγκριση με τη CH και την HPMC. Η σύγκριση πραγματοποιήθηκε τόσο στα απλά δείγματα P όσο και στα τριαδικά P-CNC-CD. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στις ιδιότητες των διαλυμάτων και των τελικών εδώδιμων μεμβρανών, σε αρκετές περιπτώσεις η P είχε ανάλογη συμπεριφορά με την HPMC. Συγκεκριμένα, η P δημιούργησε εδώδιμες μεμβράνες αρκετά διαφανείς, με μικρό πάχος (0,02 mm), μικρότερο αυτού των δύο άλλων βασικών υλικών, και χαμηλές τιμές διαπερατότητας (OP: $2,15 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ και WVP: $2,06 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), ανάλογες των εδώδιμων μεμβρανών HPMC. Με την προσθήκη των CNC και CD οι ιδιότητες διαπερατότητας βελτιώθηκαν περαιτέρω (η μείωση της OP έφτασε στο 28% και της WVP το 30%, σε σχέση με τις αντίστοιχες απλές μεμβράνες). Επίσης μειώθηκαν οι τιμές του δείκτη κίτρινου χρώματος (YI) και αυξήθηκε η διαφάνεια, ειδικά με την αύξηση της αναλογίας CD (στη συγκέντρωση CD 37,5%, ο YI μειώθηκε από το 2,98 της απλής μεμβράνης P στο 1,77 της αντίστοιχης σύνθετης). Η P δημιούργησε ακόμη διαλύματα με υψηλή επιφανειακή τάση και χαμηλό ιξώδες (1,27 mPa·s), χαμηλότερο μάλιστα από το ιξώδες των διαλυμάτων HPMC. Ειδικότερα, για τον σχηματισμό τόσο μίας αποδεκτής όσο και μίας ομοιογενούς εδώδιμης μεμβράνης P-CNC-CD, το ελάχιστο ιξώδες προσδιορίστηκε στα 1,45 mPa·s, που αντιστοιχούσε στην αναλογία 50-25-25. Τέλος, οι μεμβράνες με βασικό υλικό την P υστερούσαν σημαντικά έναντι των άλλων δύο ειδών στη μηχανική αντοχή (δύναμη θραύσης 4,25 N), της οποίας περαιτέρω μείωση επέφερε η προσθήκη των CNC και CD (μείωση κατά 68% της δύναμης θραύσης, από 4,25 N σε 1,34 N στην περίπτωση 50-25-25). Λόγω της μειωμένης μηχανικής αντοχής των μεμβρανών με βασικό υλικό P, επιλέχθηκε η μη συνέχιση της διερεύνησής τους στα επόμενα στάδια της διατριβής.

Ακολούθησε η ενσωμάτωση βιοενεργών συστατικών στις τριαδικές εδώδιμες μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD, αναλογίας 50-37,5-12,5, με στόχο την επιπλέον βελτίωση των υπάρχουσών αλλά και την προθήκη νέων ιδιοτήτων σε αυτές. Σε όλες τις περιπτώσεις η ενσωμάτωση αφορούσε τρεις διαφορετικές αναλογίες (5, 10 και 15% v/v).

Σε πρώτη φάση διερευνήθηκε η βελτίωση των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού μετά την ενσωμάτωση νανογαλακτώματος με βάση το πυρηνέλαιο (NE) στα μείγματα CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το NE μπορεί όντως να βελτιώσει την OP και τη WVP. Μάλιστα, όσο αυξανόταν η ποσότητα του NE τόσο μειωνόταν η OP και η WVP (για ενσωμάτωση 15% v/v NE, στις μεμβράνες CH-CNC-

CD επιτεύχθηκε μείωση της OP και της WVP κατά 46%, ενώ στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD επιτεύχθηκε μείωση της OP κατά 35% και της WVP κατά 34%). Ως προς τις άλλες ιδιότητες, το NE μείωσε το χρώμα στις τελικές εδώδιμες μεμβράνες (για ενσωμάτωση 15% v/v NE, ο δείκτης χρώματος C* μειώθηκε στις μεμβράνες CH-CNC-CD από 1,41 σε 0,36 και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD από 1,41 σε 0,20), όμως μείωσε και τη μηχανική τους αντοχή (για ενσωμάτωση 15% v/v NE, παρατηρήθηκε μείωση της δύναμης θραύσης στις μεμβράνες CH-CNC-CD κατά 63%, από 19,31 N σε 7,12 N, και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD κατά 75%, από 13,44 N σε 3,31 N, σε σχέση με τα δείγματα χωρίς ενσωμάτωση NE) με συνέπεια να είναι πιο επιρρεπείς στη θραύση. Ακόμη, επέφερε αύξηση του πάχους των τελικών μεμβρανών (για ενσωμάτωση 15% v/v NE, επήλθε αύξηση του πάχους στις μεμβράνες CH-CNC-CD από 0,04 mm σε 0,06 mm και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD από 0,03 mm σε 0,04 mm). Επίσης οδήγησε σε μείωση της επιφανειακής τάσης των διαλυμάτων και σε αύξηση του ιξώδους, με το ιξώδες των διαλυμάτων HPMC να παραμένει πάντως πολύ χαμηλότερο από αυτό των CH (για ενσωμάτωση 15% v/v NE, αύξηση από 3,27 mPa·s σε 10,54 mPa·s στην περίπτωση HPMC-CNC-CD και από 35,83 mPa·s σε 85,04 mPa·s στην περίπτωση CH-CNC-CD). Ωστόσο, οι παραπάνω αρνητικές μεταβολές δεν έφθασαν σε τέτοια επίπεδα ώστε να θεωρούνται αποτρεπτικές.

Στη συνέχεια ενσωματώθηκε καφεΐνη (C) στις τριαδικές εδώδιμες μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD, με στόχο την ενίσχυση της αντιοξειδωτικής τους δράσης. Και εδώ επιτεύχθηκε ο σκοπός της ενσωμάτωσης, αφού αύξησε σημαντικά την αντιοξειδωτική δράση και στα δύο είδη μεμβρανών (για ενσωμάτωση 15% v/v C, η αύξηση ξεπέρασε το 88% στις μεμβράνες CH-CNC-CD και το 81% στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD). Η ενσωμάτωση της C λειτούργησε θετικά και σε άλλες ιδιότητες, καθώς μείωσε το πάχος των τελικών μεμβρανών (για ενσωμάτωση 15% v/v C, επιτεύχθηκε μείωση του πάχους στις μεμβράνες CH-CNC-CD από 0,04 mm σε 0,02 mm και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD από 0,03 mm σε 0,02 mm), το χρώμα (για ενσωμάτωση 15% v/v C, επιτεύχθηκε μείωση του C* στις μεμβράνες CH-CNC-CD από 1,41 σε 0,63 και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD από 1,41 σε 0,62) αλλά και τις τιμές OP και WVP (για ενσωμάτωση 15% v/v C, στις μεμβράνες CH-CNC-CD επιτεύχθηκε μείωση της OP κατά 37% και της WVP κατά 39%, ενώ στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD επιτεύχθηκε μείωση της OP κατά 28% και της WVP κατά 21%). Επίσης, με την ενσωμάτωση C, οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών CH-CNC-CD παρέμειναν στα ίδια επίπεδα, ενώ των HPMC-CNC-CD παρουσίασαν σχετική βελτίωση. Ενδεικτικά, στις HPMC-CNC-CD μεμβράνες, για ενσωμάτωση 15% v/v C, η δύναμη θραύσης αυξήθηκε από 13,44 N σε 18,67 N. Τέλος, για ενσωμάτωση 15% v/v, η C αύξησε το ιξώδες στο διάλυμα HPMC-CNC-CD (από 3,27 mPa·s σε 14,54 mPa·s), χωρίς όμως να δυσχεραίνει τον σχηματισμό μεμβράνης, αλλά το μείωσε στο CH-CNC-CD (από 35,83 mPa·s σε 13,08 mPa·s).

Το τρίτο συστατικό που ενσωματώθηκε στις τριαδικές μεμβράνες ήταν τα νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs), με στόχο την ενίσχυση της αντιμικροβιακής τους δράσης. Η προσθήκη AgNPs έφερε εντυπωσιακά αποτελέσματα στην αντιμικροβιακή τους δράση έναντι του βακτηρίου *E. coli*, με περισσότερο από 96% μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης του συγκεκριμένου βακτηρίου σε όλες τις περιπτώσεις (με προσθήκη μόνο 5% v/v AgNPs η μείωση έφτασε το 96,01% στις μεμβράνες CH-CNC-

CD και το 99,99% στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD, ενώ με 10% v/v AgNPs έφτασε το 99,99% και στις μεμβράνες CH-CNC-CD). Επίσης, μετά την ενσωμάτωση AgNPs σχηματίστηκαν μεμβράνες με μικρότερο πάχος (για ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs, παρατηρήθηκε μείωση του πάχους στις μεμβράνες CH-CNC-CD από 0,04 mm σε 0,01 mm και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD από 0,03 mm σε 0,01 mm), μικρότερη ένταση χρώματος (για ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs, επιτεύχθηκε μείωση του C^* στις μεμβράνες CH-CNC-CD από 1,41 σε 0,86 και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD από 1,41 σε 0,42) και σημαντικά χαμηλότερες τιμές OP και WVP (για ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs, στις μεμβράνες CH-CNC-CD επιτεύχθηκε μείωση της OP κατά 40% και της WVP κατά 58%, ενώ στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD επιτεύχθηκε μείωση της OP κατά 38% και της WVP κατά 57%). Με την προσθήκη AgNPs, οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών παρέμειναν γενικά στα ίδια επίπεδα. Τέλος, για ενσωμάτωση 15% v/v, τα AgNPs αύξησαν το ιξώδες στο διάλυμα HPMC-CNC-CD (από 3,27 mPa·s σε 5,18 mPa·s), χωρίς όμως να δυσχεραίνουν τον σχηματισμό μεμβράνης, αλλά το μείωσαν στο CH-CNC-CD (από 35,83 mPa·s σε 13,99 mPa·s).

Τα τρία τελευταία στάδια της διατριβής αφορούσαν την εφαρμογή των τριαδικών εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD (αναλογίας 50-37,5-12,5), με ενσωμάτωση (5% και 15% v/v) ή χωρίς ενσωμάτωση NE ή C ή AgNPs, με σκοπό την επιβεβαίωση της αποτελεσματικότητάς τους στη διατήρηση συγκεκριμένων τροφίμων.

Αρχικά εξετάστηκε η συμβολή των τριαδικών επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD, με ή χωρίς ενσωμάτωση NE, στην ψυχρή (0°C) διατήρηση φραουλών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι εδώδιμες επικαλύψεις, και ιδιαίτερα αυτές με ενσωμάτωση NE, καθυστέρησαν τη διαδικασία της αναπνοής των φραουλών, αφού η κατανάλωση της ποσότητας του O₂ και η αντίστοιχη αύξηση της ποσότητας του CO₂ στη συσκευασία επιβραδύνθηκαν (τη 10^η ημέρα, στα τυφλά δείγματα η ποσότητα του O₂ είχε μηδενιστεί και του CO₂ ήταν άνω του 28%, ενώ την ίδια ημέρα, στα επικαλυμμένα δείγματα με ενσωμάτωση NE η ποσότητα του O₂ ήταν άνω του 7% και του CO₂ μεταξύ 17 και 21%). Επίσης, ιδιαίτερα οι επικαλύψεις με ενσωμάτωση NE, μείωσαν τις απώλειες υγρασίας των φραουλών, διατηρώντας την υγρασία νωπής βάσης (M_w) αυτών πάνω από 90% ακόμη και τη 14^η ημέρα αποθήκευσης (ενώ την ίδια ημέρα η M_w των τυφλών δειγμάτων είχε μειωθεί στο 86% από το 93% που ήταν την 1^η ημέρα αποθήκευσης). Όσον αφορά τις υπόλοιπες παραμέτρους που μελετήθηκαν (απώλεια βάρους, διαφορά χρώματος και σκληρότητα), οι εδώδιμες επικαλύψεις λειτούργησαν θετικά σε όλες. Τα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD έδειξαν μάλιστα υψηλότερες τιμές σκληρότητας (με τιμή άνω των 3 N ακόμη και τη 14^η ημέρα) από αυτά με επικάλυψη HPMC-CNC-CD (σε όλο το διάστημα αποθήκευσης υπερτερούσαν κατά 0,20 N έως 0,60 N), το οποίο αποδίδεται στη μεγαλύτερη μηχανική αντοχή της CH έναντι της HPMC. Η δράση των εδώδιμων επικαλύψεων στη σκληρότητα μειώθηκε όμως από το NE, παραμένοντας ωστόσο σε υψηλότερα επίπεδα έναντι των τυφλών δειγμάτων (με τιμή άνω του 1,50 N σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα, έναντι του 1,25 N των τυφλών δειγμάτων την ίδια ημέρα). Πάντως, με την προσθήκη του NE η απώλεια βάρους μειώθηκε περαιτέρω (στα επικαλυμμένα δείγματα διατηρήθηκε κάτω του 0,80% σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα, ενώ στα τυφλά δείγματα είχε φθάσει κοντά στο 1,60% την ίδια ημέρα), όπως μειώθηκε και

η διαφορά χρώματος (στα επικαλυμμένα δείγματα η διαφορά χρώματος διατηρήθηκε κάτω του 5 σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα, ενώ στα τυφλά δείγματα ήταν μεγαλύτερη κατά 5 μονάδες έναντι των επικαλυμμένων την ίδια ημέρα).

Στην επόμενη φάση μελετήθηκε η εφαρμογή των τριαδικών επικαλυπτικών εδώδιμων μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD σε αβοκάντο, με ή χωρίς ενσωμάτωση C, με στόχο, πέραν της ψυχρής (0°C) διατήρησης, τη διερεύνηση της αντιοξειδωτικής δράσης των συγκεκριμένων μεμβρανών. Τα αποτελέσματα πιστοποίησαν τη συμβολή των εδώδιμων επικαλύψεων, και ιδιαίτερα αυτών με ενσωμάτωση C, στην προστασία των τροφίμων από την οξείδωση. Μάλιστα με την ενσωμάτωση 15% v/v C, ο αριθμός των υπεροξειδίων (PV) παρέμεινε στα ίδια επίπεδα σε όλη τη διάρκεια αποθήκευσης (περίπου 14 meqO₂/kg λιπαρού). Όσον αφορά τις υπόλοιπες παραμέτρους που μελετήθηκαν, οι εδώδιμες επικαλύψεις, με ή χωρίς ενσωμάτωση C, βοήθησαν γενικά στη διατήρηση τόσο του χρώματος των δειγμάτων (με τιμή της διαφοράς χρώματος από 3 και κάτω σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα, ενώ στα τυφλά δείγματα η τιμή ήταν σχεδόν 11 την ίδια ημέρα) όσο και της σκληρότητας (πάνω από 12 N σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα, έναντι των 10 N των τυφλών δειγμάτων την ίδια ημέρα). Τα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD έδειξαν και πάλι υψηλότερες τιμές σκληρότητας από αυτά με επικάλυψη HPMC-CNC-CD (σε κάποιες περιπτώσεις η διαφορά πλησίασε τα 3 N). Στον έλεγχο της απώλειας βάρους όμως, οι εδώδιμες επικαλύψεις χωρίς ενσωμάτωση C έφεραν μη ικανοποιητικά αποτελέσματα (την 7^η ημέρα, η απώλεια βάρους στα επικαλυμμένα δείγματα είχε φθάσει άνω του 0,80%, ενώ στα τυφλά δείγματα βρισκόταν κάτω του 0,60%). Ωστόσο, η προσθήκη της C διόρθωσε αρκετά τα αποτελέσματα στις τρεις από τις τέσσερις περιπτώσεις ενσωμάτωσης, ιδιαίτερα όσο πλησίαζε ο τελικός χρόνος αποθήκευσης. Συγκεκριμένα, τη 14^η ημέρα, με εξαίρεση την περίπτωση HPMC-CNC-CD με ενσωμάτωση 5% v/v C που δεν έφερε ουσιαστική βελτίωση, η απώλεια βάρους στα υπόλοιπα επικαλυμμένα δείγματα με ενσωμάτωση C ήταν γύρω στο 1,40%, όπως και στα τυφλά δείγματα, ενώ στα επικαλυμμένα δείγματα χωρίς ενσωμάτωση C είχε φθάσει 1,70% και άνω).

Στο τελευταίο στάδιο της διατριβής μελετήθηκε η αντιμικροβιακή δράση των τριαδικών σύνθετων επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD, με ή χωρίς ενσωμάτωση AgNPs, σε κεράσια, καθώς η πρόσληψη διαφόρων ουσιών στην επιφάνεια των φρούτων αυτών αυξάνει το μικροβιακό τους φορτίο και κατά συνέπεια υποβαθμίζει την ποιότητά τους. Στον έλεγχο του ολικού μικροβιακού φορτίου, η επίδραση όλων των επικαλύψεων ήταν θετική, με τις HPMC-CNC-CD (6,60 log CFU/g τη 14^η ημέρα) να υπερέχουν των CH-CNC-CD (6,67 log CFU/g τη 14^η ημέρα). Ειδικότερα, η προσθήκη των AgNPs διατήρησε το ολικό μικροβιακό φορτίο σε αξιοσημείωτα χαμηλά επίπεδα, λόγω της αντιμικροβιακής τους δράσης (π.χ. τη 14^η ημέρα, με ενσωμάτωση 5% v/v AgNPs το ολικό μικροβιακό φορτίο ήταν 6,35 log CFU/g στα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD και 6,08 log CFU/g στα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD, ενώ με ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs ήταν 6,11 log CFU/g και 6,06 log CFU/g αντίστοιχα, έναντι 6,84 log CFU/g των τυφλών δειγμάτων). Επιπλέον, σε όλες τις φάσεις τα τυφλά δείγματα εμφάνισαν τουλάχιστον 5 μονάδες μεγαλύτερη διαφορά χρώματος από τα επικαλυμμένα δείγματα, με την ενσωμάτωση AgNPs να δίνει τις πιο χαμηλές τιμές (κάτω του 4 σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα). Οι εδώδιμες επικαλύψεις βοήθησαν επίσης στη διατήρηση της

σκληρότητας των κερασιών. Τα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD έδειξαν και πάλι υψηλότερες τιμές σκληρότητας από αυτά με HPMC-CNC-CD (τη 14^η ημέρα, πάνω από 12 N με επικάλυψη CH-CNC-CD και λίγο κάτω από 11 N με HPMC-CNC-CD), όπως ήταν αναμενόμενο. Αν και η προσθήκη των AgNPs επέφερε μείωση της δράσης των επικαλύψεων σε αυτήν την ιδιότητα, οι τιμές της διατηρήθηκαν σε υψηλότερα επίπεδα (πάνω από 10 N σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα) έναντι των τυφλών δειγμάτων (κάτω από 9 N, τη 14^η ημέρα). Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης οι τιμές της απώλειας βάρους παρέμειναν γενικά χαμηλές, λόγω της προστασίας που παρέχεται στα κεράσια από τον φλοιό τους. Συγκριτικά όμως, τα επικαλυμμένα δείγματα χωρίς AgNPs έφεραν μη ικανοποιητικά αποτελέσματα (είτε αύξησαν την απώλεια βάρους είτε την άφησαν στα ίδια περίπου επίπεδα, π.χ. την 7^η ημέρα η τιμή της ήταν 0,12% στα τυφλά δείγματα, 0,16% στα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD και 0,13% στα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD, και τη 14^η ημέρα ήταν 0,23% στα τυφλά δείγματα, 0,23% στα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD και 0,21% στα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD), τα οποία βελτίωσε όμως η ενσωμάτωση των AgNPs σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις (π.χ. για την ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs, την 7^η ημέρα ήταν 0,08% στα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD και 0,11% στα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD, και τη 14^η ημέρα ήταν 0,21% στα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD και 0,18% στα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD).

Συμπερασματικά, η παρούσα διδακτορική διατριβή ανέδειξε τα σημαντικά οφέλη της σύγχρονης τεχνολογίας των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών στη διατηρησιμότητα των τροφίμων και διερεύνησε διάφορους συνδυασμούς υλικών και εναλλακτικές μεθόδους (με ή χωρίς HPU) για τη δημιουργία τους. Κατά τη διάρκεια της έρευνας προέκυψαν αξιοσημείωτα και ενθαρρυντικά αποτελέσματα, αναδείχθηκαν καινοτόμοι συνδυασμοί συστατικών σε τριαδικές σύνθετες εδώδιμες μεμβράνες και προτάθηκε η ενσωμάτωση σύγχρονων βιοενεργών υλικών και συστατικών που δεν είχαν ακόμα διερευνηθεί επαρκώς στον τομέα αυτό για την ανάπτυξη λειτουργικών επικαλυπτικών μεμβρανών και τη χρήση τους ως ενεργή συσκευασία στα τρόφιμα, ειδικά σε φρούτα. Ωστόσο, υπάρχουν ακόμη και εμπλουτίζονται συνεχώς άφθονες ερευνητικές δυνατότητες, δεδομένου του ευρύτατου πεδίου εφαρμογής και του διαρκώς αυξανόμενου ενδιαφέροντος της επιστημονικής κοινότητας αλλά και των ίδιων των καταναλωτών.

*Παραγωγή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών με χρήση βιοπολυμερών:
Μελέτη ιδιοτήτων και εφαρμογή σε ενεργό συσκευασία τροφίμων*

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

TITLE OF DISSERTATION

Production of edible films/coatings using biopolymers: Study of their properties and use in active food packaging

ABSTRACT

Edible films/coatings are defined as (i) thin layers made of edible materials that are prepared to coat foods or placed between their components (edible films) and (ii) packaging materials derived from natural polymers, which are applied to foods mainly by spraying or immersion (edible coatings). In both cases, they are consumed together with the food and aim to protect it from spoilage factors, improve its characteristics and extend its shelf life. Through the edible films/coatings, it is also possible to add certain additional activities to the food, e.g., by incorporating into them an antioxidant or antimicrobial agent. To ensure the effectiveness of edible films/coatings, a necessary condition is the selection of the appropriate ingredients, in the appropriate proportions, in combination with the suitable method of preparation and application to the product.

The purpose of this thesis is to contribute to the evolution of food preservation technology via the creation of innovative composite edible films/coatings that will help preserve food, while offering them elements that were not previously available. The study, beyond the preparation and application of the new composite and functional edible films as active packaging of selected foods, extends to the thorough investigation of their properties and the determination of the optimal ratios of their components, starting from the properties of the solutions from which they are formed.

In the context of the thesis, plain edible chitosan (CH) films were initially studied in three different concentrations (1, 1.5 and 2% w/v), with or without the use of high power ultrasounds (HPU) in the solutions from which they would be obtained, so that on the one hand to determine the most suitable CH concentration for subsequent use in composite edible films, on the other hand to evaluate the efficiency of the use of HPUs. According to the results, the concentration of CH affected all properties but also the ease of use of its solutions, since the higher the concentration, the higher the viscosity (from 111.58 mPa·s at the lowest concentration to 639.18 mPa·s at the highest). The lower CH concentration (1% w/v) facilitated coating, due to the lower viscosity of the solution, and produced thinner, from 0.06 mm at the highest concentration to 0.04 mm at the lowest (films below 0.25 mm are generally considered thin), lighter and more transparent (from 0.845 Abs·mm⁻¹ at the highest concentration to 0.969 Abs·mm⁻¹ at the lowest) edible films. On the other hand, the higher concentration (2% w/v) produced edible films with higher mechanical strength and better barrier properties against oxygen ($3.50 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ against $3.79 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, i.e. by 8% lower permeability compared to CH 1% w/v) and water vapor ($3.92 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ against $4.29 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, namely by 9% lower permeability compared to CH 1% w/v). Overall, however, it was estimated that the 1% w/v concentration was superior to the other two concentrations and was therefore chosen for the next stages. Regarding the

use of HPUs, it was found that, as a result of the induced degassing, the homogeneity of the solutions increased, consequently increasing the homogeneity of the formed edible films and avoiding the formation of bubbles.

Subsequently, the effect of adding nanocrystalline cellulose (CNC) or β -cyclodextrin (CD) to 1% w/w CH solutions (in ratios of 75/25, 50/50 and 25/75 for both cases) was investigated. According to the results, most properties of both CH/CNC and CH/CD edible films were improved. The viscosity of the solutions was reduced by up to 50% (from 167.34 mPa·s to 90.67 - 54.83 mPa·s) while the surface tension remained high even at higher CNC or CD addition levels. The permeability/barrier properties of the final films were also improved. In particular, CD reduced OP by more than 50% while CNC reduced it by more than 30%. Regarding WVP, the reduction was 20% with CD and 6% with CNC. Both materials also contributed to the improvement of the optical properties, with comparable results. On the other hand, the addition of CNC or CD slightly, but not significantly, degraded the mechanical properties of the films (breaking force from 23.94 N to 21.71 N in the CH/CNC 50/50 case and to 20.90 N in the CH/CD 50/50 case). For both materials, a 50/50 ratio with CH gave the best overall results.

In the next step, a comparison was made between the basic materials CH at 1% w/v and hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) at the same ratio. The addition of CNC or CD to the HPMC solutions at various ratios was also investigated. In addition, a study of CH-CNC-CD and HPMC-CNC-CD ternary mixtures was carried out, in the context of the investigation of innovative material combinations. HPMC formed thin films (0,04 mm), with high transparency, low permeability (OP: $1.98 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ and WVP: $1.84 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, against OP: $2.99 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ and WVP: $2.20 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ of CH films) and fairly high mechanical strength. The mechanical properties of CH films were however superior to those of HPMC, apparently due to the high mechanical strength of CH (breaking force of 23.94 N in CH films, against 14.29 N in those of HPMC). The addition of CNC, as well as CD, improved most of the properties of CH-based as well as HPMC-based films. Specifically, OP and WVP decreased (the decrease reached 38% for OP and 36% for WVP, compared to corresponding plain films), while the optical properties also showed an improvement. Indicatively, the yellow index (YI) values decreased and the transparency increased (e.g. at a 50-25-25 ratio, YI decreased from 3.55 for the plain CH film to 3.16 for the corresponding composite one and from 3.10 for the plain HPMC film to 1.86 for the corresponding composite one). The addition of CNC and CD caused a decrease in the mechanical properties of the films (e.g., in the case of 50-37.5-12.5, breaking force decreased relative to the plain samples from 23.94 N to 19.31 N in the CH-CNC-CD films and from 14.29 N to 13.44 N in the HPMC-CNC-CD films). Particularly reduced mechanical strength was shown in the HPMC composite films with 25% ratio of CD, probably due to the weak interactions between HPMC and CD molecules (breaking force decreased to 7.77 N). Finally, in the CH-based solutions the addition of CNC and CD reduced the viscosity, thus supporting the coating process. But in the HPMC-based solutions, at high CD ratios the viscosity became so low (it reached 2.18 mPa·s) that it did not allow acceptable or homogeneous films to be formed. In particular, the minimum viscosity to form an acceptable HPMC-CNC-CD edible film was determined to be 2.40 mPa·s which corresponded to a ratio of 50-17.5-32.5, and the minimum

viscosity to form a homogeneous HPMC-CNC-CD edible film was determined to be 2.94 mPa·s which corresponded to the 50-30-20 ratio.

Following the above, another basic material, pullulan (P), was investigated in comparison to CH and HPMC. The comparison was carried out for both, plain P samples and ternary P-CNC-CD samples. The results showed that in the properties of the solutions and the final edible films, in several cases P behaved similarly to HPMC. Specifically, P created edible films quite transparent, with small thickness (0.02 mm), smaller than that of the other two basic materials, and low permeability values (OP: $2.15 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ and WVP: $2.06 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), comparable to those of the HPMC films. With the addition of CNC and CD the permeability properties were further improved (the reduction reached 28% for OP and 30% for WVP, compared to the corresponding plain films). Also, yellow index (YI) values decreased and transparency increased, especially with increasing CD ratio (at 37.5% CD ratio, YI decreased from 2.98 for the plain P film to 1.77 for the corresponding composite one). Furthermore, P produced solutions with high surface tension and low viscosity (1.27 mPa·s), even lower than the viscosity of HPMC solutions. In particular, to form both an acceptable and a homogeneous P-CNC-CD edible film, the minimum viscosity was determined to be 1.45 mPa·s, which corresponded to a 50-25-25 ratio. Finally, compared to the other two types of films, the P-based films were significantly behind in mechanical strength (breaking force: 4.25 N), which was further reduced by the addition of CNC and CD (breaking force reduction by 68%, from 4.25 N to 1.34 N in the 50-25-25 case). Due to the reduced mechanical strength of the P-based films, it was chosen not to continue their investigation in the next stages of the thesis.

The incorporation of bioactive components into the CH-CNC-CD and HPMC-CNC-CD ternary edible films (of 50-37.5-12.5 ratios) followed, with the aim of further improving their existing properties, as well as adding new properties to them. In all cases the incorporation involved three different ratios (5, 10 and 15% v/v).

In the first phase, the improvement of the permeability/barrier properties was investigated, after the incorporation of pomace oil-based nanoemulsion (NE) into the CH-CNC-CD and HPMC-CNC-CD mixtures. The results showed that NE can indeed improve OP and WVP. In fact, as the amount of NE increased, so did OP and WVP decrease (for 15% v/v NE incorporation, in CH-CNC-CD films reduction by 46% was achieved for OP as well as WVP, while in HPMC-CNC-CD films the reduction reached 35% for OP and 34% for WVP). In terms of other properties, NE reduced the color in the final edible films (for 15% v/v NE incorporation, the reduction of C* was from 1.41 to 0.36 in CH-CNC-CD films, and from 1.41 to 0.20 in HPMC-CNC-CD films), but also reduced their mechanical strength (for 15% v/v NE incorporation, the decrease of breaking force was by 63% in CH-CNC-CD films, namely from 19.31 N to 7.12 N, and by 75% in HPMC-CNC-CD films, namely from 13.44 N to 3.31 N, compared to the samples without NE incorporation), making them more susceptible to break. Furthermore, it resulted in an increase in the thickness of the final films (for 15% v/v NE incorporation, there was an increase in the thickness of CH-CNC-CD films from 0.04 mm to 0.06 mm and of HPMC-CNC-CD films from 0.03 mm to 0.04 mm). It also led to a decrease in the surface tension of the solutions and an increase in viscosity, with the viscosity of the HPMC solutions still remaining much lower than that of CH

(for 15% v/v NE incorporation, an increase from 3.27 mPa·s to 10.54 mPa·s in the case of HPMC-CNC-CD and from 35.83 mPa·s to 85.04 mPa·s in the case of CH-CNC-CD). However, the above negative changes did not reach such levels as to be considered deterrent.

Caffeine (C) was then incorporated into CH-CNC-CD and HPMC-CNC-CD ternary edible films, aiming to enhance their antioxidant activity. Here, the purpose of incorporation was achieved as well, since it significantly increased the antioxidant activity in both types of films (for 15% v/v C incorporation, the increase exceeded 88% in CH-CNC-CD films and 81% in HPMC-CNC-CD films). The incorporation of C worked also positively in other properties, as it reduced the thickness of the final films (for 15% v/v C incorporation, a thickness reduction was achieved in CH-CNC-CD films from 0.04 mm to 0.02 mm and in HPMC-CNC-CD films from 0.03 mm to 0.02 mm), the color (for 15% v/v C incorporation, the reduction of C^* was from 1.41 to 0.63 in CH-CNC-CD films, and from 1.41 to 0.62 in HPMC-CNC-CD films), as well as the OP and WVP values of the final films (for 15% v/v C incorporation, in CH-CNC-CD films the reduction of OP was by 37% and of WVP by 39%, while in HPMC-CNC-CD films it was by 28% for OP and by 21% for WVP). Also, with the incorporation of C, the mechanical properties of the CH-CNC-CD films remained at the same levels, while those of HPMC-CNC-CD showed a relative improvement. Indicatively, in HPMC-CNC-CD films, for 15% v/v C incorporation, F increased from 13.44 N to 18.67 N. Finally, for 15% v/v incorporation, C increased the viscosity in the HPMC-CNC-CD solution (from 3.27 mPa·s to 14.54 mPa·s) without, however, hindering film formation, but reduced it in the CH-CNC-CD solution (from 35.83 mPa·s to 13.08 mPa·s).

The third component incorporated into the ternary films was silver nanoparticles (AgNPs), aiming to enhance their antimicrobial activity. The addition of AgNPs brought impressive results in their antimicrobial activity against the *E. coli* bacterium, with more than 96% reduction in the microbial growth of the specific bacterium in all cases (with the addition of only 5% v/v AgNPs the reduction reached 96.01% in CH-CNC-CD films and 99.99% in HPMC-CNC-CD films, while with 10% v/v AgNPs it reached 99.99% in CH-CNC-CD films as well). Finally, after incorporation of AgNPs, films showed smaller thickness (for 15% v/v AgNPs incorporation, the reduction of thickness was from 0.04 mm to 0.01 mm in CH-CNC-CD films, and from 0.03 mm to 0.01 mm in HPMC-CNC-CD films), lower color intensity (for 15% v/v AgNPs incorporation, the reduction of C^* was from 1.41 to 0.86 in CH-CNC-CD films, and from 1.41 to 0.42 in HPMC-CNC-CD films) and significantly lower OP and WVP values (for 15% v/v AgNPs incorporation, in CH-CNC-CD films the reduction of OP was by 40% and of WVP by 58%, while in HPMC-CNC-CD films it was by 38% for OP and by 57% for WVP). With the incorporation of AgNPs, the mechanical properties of the films remained at the same levels. Finally, for 15% v/v incorporation, AgNPs increased the viscosity in the HPMC-CNC-CD solution (from 3.27 mPa·s to 5.18 mPa·s) without, however, hindering film formation, but they reduced it in the CH-CNC-CD solution (from 35.83 mPa·s to 13.99 mPa·s).

The last three stages of the thesis concerned the application of CH-CNC-CD and HPMC-CNC-CD ternary edible coatings (of 50-37.5-12.5 ratios), with incorporation

(5% and 15% v/v) or without incorporation of NE or C or AgNPs, in order to confirm their effectiveness in the preservation of specific foods.

First, the contribution of CH-CNC-CD and HPMC-CNC-CD ternary coatings, with or without NE incorporation, to the cold (0°C) preservation of strawberries was examined. The results showed that the edible coatings, and especially those with NE incorporation, delayed the respiration process of strawberries, since the consumption of the amount of O₂ and the corresponding increase of the amount of CO₂ in the package were slowed down (on the 10th day, for the blank samples the quantity of O₂ was zero and of CO₂ over 28%, while on the same day, for the coated samples with NE incorporation the quantity of O₂ was over 7% and of CO₂ between 17 and 21%). Also, especially the NE-incorporated coatings, reduced the moisture losses of strawberries, maintaining their humidity (M_w) above 90% even on the 14th day of storage (while on the same day the M_w of the blank samples had been reduced to 86% against 93% on the 1st day of storage). Regarding the remaining parameters studied (weight loss, color difference and hardness), the edible coatings performed positively in all of them. The samples coated with CH-CNC-CD showed particularly high hardness values (over 3 N even on the 14th day), even higher than those coated with HPMC-CNC-CD (throughout the whole storage period they were superior from 0.20 N to 0.60 N), which is attributed to the greater mechanical strength of CH compared to HPMC. The effect of the edible coatings on hardness was reduced by NE, however, remaining at higher levels than the blank samples (with a value above 1.50 N in all cases, even on the 14th day, against 1.25 N of the blank samples on the same day). Nevertheless, with the NE addition the weight loss was further reduced (in the coated samples it remained below 0.80% in all cases, even on the 14th day, while in the blank samples it had reached near 1.60% on the same day), and the color difference also decreased (in the coated samples the color difference remained below 5 in all cases, even on the 14th day, while in the blank samples it was 5 units higher than in the coated ones on the same day).

In the next phase, the application of the ternary edible coatings CH-CNC-CD and HPMC-CNC-CD, with or without C incorporation, was studied on avocados, with the aim, beyond cold (0°C) preservation, to investigate the antioxidant activity of the specific coatings. The results certified the contribution of edible coatings, and especially of those with C incorporation, in the protection of food from oxidation. In fact, with the incorporation of 15% v/v C, the peroxide value (PV) remained at the same levels throughout the storage period (about 14 meqO₂/kg of fat). Regarding the remaining parameters studied, the edible coatings, with or without C incorporation, generally helped to maintain both the color (with a color difference value of 3 and below in all cases, even on the 14th day, while in the blank samples the value was almost 11 on the same day) and the hardness of the samples (over 12 N in all cases, even on the 14th day, against 10 N of blank samples on the same day). CH-CNC-CD coated samples again showed higher hardness values than HPMC-CNC-CD coated ones (in some cases the difference approached 3 N). In the weight loss control, however, the edible coatings without C incorporation gave unsatisfactory results (on the 7th day, the weight loss in the coated samples had reached more than 0.80%, while in the blank samples it was below 0.60%). However, the addition of C improved the results to a considerable extent in three of the four incorporation cases, especially towards the end of the storage time.

Specifically, on the 14th day, except for the case of HPMC-CNC-CD with 5% v/v C incorporation which did not bring substantial improvement, the weight loss in the rest of the coated samples with C incorporation was around 1.40%, as in blank samples, while in the coated samples without C incorporation it had reached 1.70% and above.

In the last stage of the thesis, the antimicrobial activity of the ternary composite coatings CH-CNC-CD and HPMC-CNC-CD, with or without incorporation of AgNPs, was studied on cherries, as the intake of different substances on the surface of these fruits increases their microbial load and consequently degrades their quality. In the control of total microbial load, the effect of all coatings was positive, with HPMC-CNC-CD (6.60 log CFU/g, on the 14th day) being superior to CH-CNC-CD (6.67 log CFU/g, on the 14th day). Especially the addition of AgNPs kept the total microbial load at remarkably low levels, due to their antimicrobial activity (e.g. on the 14th day, with incorporation of 5% v/v AgNPs the total microbial load was 6.35 log CFU/g in the CH-CNC-CD coated samples and 6.08 log CFU/g in the HPMC-CNC-CD coated samples, while with incorporation of 15% v/v AgNPs it was 6.11 log CFU/g and 6.06 log CFU/g respectively, against 6.84 log CFU/g of the blank samples). Furthermore, in all phases the blank samples showed at least 5 units more color difference than the coated samples, with AgNPs incorporation giving the lowest values (below 4 in all cases, even on the 14th day). The edible coatings also helped preserve the hardness of the cherries. The samples coated with CH-CNC-CD again showed higher hardness values than those with HPMC-CNC-CD (at 14th day, above 12 N with CH-CNC-CD and just below 11 N with HPMC-CNC-CD coating), as it was expected. Although the addition of AgNPs caused a decrease in the effect of the coatings in this property, its values were maintained at higher levels (they were above 10 N in all cases, even on the 14th day) compared to the blank samples (in which they were below 9 N, on the 14th day). During storage the weight loss values remained generally low, due to the protection provided to the cherries by their skin. In comparison, however, the coated samples without AgNPs gave unsatisfactory results (they either increased weight loss or left it at approximately the same levels, e.g. on the 7th day it was 0.12% in the blank samples, 0.16% in CH-CNC-CD coated samples and 0.13% in HPMC-CNC-CD coated samples and on the 14th day it was 0.23% in blank samples, 0.23% in CH-CNC-CD coated samples and 0.21% in the HPMC-CNC-CD coated samples), which however was improved by the incorporation of AgNPs in almost all cases (e.g. for the 15% v/v AgNPs incorporation, on the 7th day it was 0.08% in CH-CNC-CD coated samples and 0.11% in HPMC-CNC-CD coated samples and on the 14th day it was 0.21% in CH-CNC-CD coated samples and 0.18% in HPMC-CNC-CD coated samples).

In conclusion, the present PhD thesis highlighted the significant benefits of modern technology of edible films/coatings in food preservation and investigated various material combinations and alternative methods (with or without HPU) for their creation. During the research, remarkable and encouraging results were obtained, innovative combinations of ingredients in ternary composite edible films/coatings were highlighted, and the incorporation of modern bioactive materials and ingredients that had not yet been sufficiently explored in this field was proposed for the development of functional films/coatings and their use as active packaging of foods, especially fruits. However, abundant research possibilities still exist and are constantly being enriched,

given the wide scope and the ever-growing interest of the scientific community and consumers themselves.

*Παραγωγή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών με χρήση βιοπολυμερών:
Μελέτη ιδιοτήτων και εφαρμογή σε ενεργό συσκευασία τροφίμων*

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	- 7 -
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	- 9 -
TITLE OF DISSERTATION.....	- 17 -
ABSTRACT.....	- 17 -
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	- 25 -
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	- 33 -
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	- 35 -
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	- 39 -
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	- 41 -
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	- 45 -
1.1. Μεταβολές/αλλοιώσεις των τροφίμων.....	- 45 -
1.2. Κλασικές μέθοδοι συντήρησης και συσκευασία τροφίμων - Ενεργή συσκευασία.....	- 46 -
1.3. Εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες.....	- 47 -
1.3.1. Ορισμός.....	- 47 -
1.3.2. Ιστορικό υπόβαθρο και σημασία εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών.....	- 49 -
1.4. Εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες για τη συντήρηση των τροφίμων.....	- 50 -
1.4.1. Μείωση απώλειας υγρασίας.....	- 51 -
1.4.2. Μείωση διαδικασίας αναπνοής.....	- 51 -
1.4.3. Προστασία υφής.....	- 51 -
1.4.4. Προστασία χρώματος.....	- 51 -
1.4.5. Προστασία γεύσης.....	- 52 -
1.4.6. Αντιμικροβιακή προστασία.....	- 52 -
1.4.7. Βελτίωση διατροφικών χαρακτηριστικών.....	- 52 -
1.5. Υλικά που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών.....	- 53 -
1.5.1. Πολυσακχαρίτες.....	- 53 -
1.5.2. Πρωτεΐνες.....	- 59 -
1.5.3. Λιπίδια.....	- 61 -

1.6.	Μέθοδοι εφαρμογής εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε προϊόντα διατροφής	- 63 -
1.6.1.	Ψεκασμός και ηλεκτροστατικός ψεκασμός	- 64 -
1.6.2.	Εμβάπτιση	- 65 -
1.7.	Ασφάλεια χρήσης των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών	- 66 -
1.8.	Ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 67 -
1.8.1.	Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχος μεμβρανών	- 68 -
1.8.2.	Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 70 -
1.8.3.	Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 71 -
1.8.4.	Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών... -	72 -
1.8.5.	Θερμικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 75 -
1.8.6.	Μικροδομικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 75 -
1.9.	Εξέλιξη των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών - Σύνθετες μεμβράνες και νανοϋλικά	- 76 -
1.9.1.	Σύνθετες εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες	- 76 -
1.9.2.	Νανοϋλικά	- 80 -
1.10.	Ενσωμάτωση συστατικών στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες - Επίδραση στις ιδιότητες των μεμβρανών	- 86 -
1.10.1.	Αντιμικροβιακά	- 86 -
1.10.2.	Αντιοξειδωτικά	- 90 -
1.10.3.	Προβιοτικά	- 93 -
1.10.4.	Νανογαλακτώματα	- 94 -
1.10.5.	Μεταβολή των ιδιοτήτων των μεμβρανών όταν γίνεται ενσωμάτωση συστατικών	- 98 -
1.11.	Κατηγορίες τροφίμων στις οποίες μπορούν να εφαρμοστούν οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες - Απαιτήσεις για συγκεκριμένες ιδιότητες ανά προϊόν διατροφής	- 100 -
1.11.1.	Φρούτα και λαχανικά	- 102 -
1.11.2.	Κρέας και προϊόντα κρέατος	- 103 -
1.11.3.	Θαλασσινά και προϊόντα θαλασσινών	- 105 -
1.11.4.	Τυρί	- 107 -
1.11.5.	Προϊόντα αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής	- 108 -

1.11.6.	Τηγανητά προϊόντα.....	- 108 -
2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	- 113 -
2.1.	Σκοπός.....	- 113 -
2.2.	Υλικά & Συσκευές.....	- 116 -
2.2.1.	Υλικά.....	- 116 -
2.2.2.	Συσκευές & Όργανα.....	- 117 -
2.3.	Παρασκευή μεμβρανών.....	- 118 -
2.3.1.	Παρασκευή μεμβρανών CH με και χωρίς τη χρήση HPU κατά τη διαδικασία.....	- 118 -
2.3.2.	Παρασκευή μεμβρανών CH/CNC και CH/CD.....	- 118 -
2.3.3.	Παρασκευή μεμβρανών HPMC, HPMC/CNC και HPMC/CD.....	- 119 -
2.3.4.	Παρασκευή τριαδικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD.....	- 119 -
2.3.5.	Παρασκευή μεμβρανών P-CNC-CD.....	- 120 -
2.3.6.	Παρασκευή τριαδικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ενσωμάτωση NE ή C ή AgNPs.....	- 120 -
2.4.	Αναλύσεις στα διαλύματα από τα οποία προκύπτουν οι μεμβράνες..	- 121 -
2.4.1.	Πυκνότητα διαλυμάτων στους 25°C.....	- 121 -
2.4.2.	pH διαλυμάτων στους 25°C.....	- 121 -
2.4.3.	Επιφανειακή τάση διαλυμάτων στους 25°C.....	- 121 -
2.4.4.	Ιξώδες και ρεολογικές παράμετροι διαλυμάτων στους 25°C.....	- 121 -
2.5.	Αναλύσεις στις στερεές μεμβράνες.....	- 122 -
2.5.1.	Πάχος.....	- 122 -
2.5.2.	Χρώμα.....	- 123 -
2.5.3.	Διαφάνεια.....	- 123 -
2.5.4.	Υγρασία νωπής βάσης.....	- 124 -
2.5.5.	Μηχανικές ιδιότητες.....	- 124 -
2.5.6.	Διαπερατότητα οξυγόνου.....	- 125 -
2.5.7.	Διαπερατότητα υδρατμών.....	- 127 -
2.5.8.	Ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR).....	- 128 -
2.5.9.	Ανάλυση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).....	- 128 -

2.5.10.	Αντιοξειδωτική δράση μεμβρανών με ενσωματωμένη C.....	- 128 -
2.5.11.	Αντιμικροβιακή δράση μεμβρανών έναντι <i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>) με ενσωματωμένα AgNPs - Υπολογισμός μείωσης μικροβιακής ανάπτυξης και δείκτη αντιμικροβιακής δραστηριότητας (R).....	- 128 -
2.6.	Αναλύσεις χαρακτηρισμού νανογαλακτώματος (NE).....	- 130 -
2.6.1.	Μετρήσεις DLS.....	- 130 -
2.7.	Παρασκευή των δειγμάτων τροφίμων.....	- 131 -
2.7.1.	Προετοιμασία και παρασκευή των δειγμάτων φράουλας.....	- 131 -
2.7.2.	Προετοιμασία και παρασκευή των δειγμάτων αβοκάντο.....	- 131 -
2.7.3.	Προετοιμασία και παρασκευή των δειγμάτων κερασιών.....	- 131 -
2.8.	Αναλύσεις στα δείγματα τροφίμων.....	- 132 -
2.8.1.	Απώλεια βάρους.....	- 132 -
2.8.2.	Διαφορά χρώματος.....	- 132 -
2.8.3.	Σκληρότητα.....	- 133 -
2.8.4.	Ποσότητα αερίων στη συσκευασία των δειγμάτων φράουλας.....	- 133 -
2.8.5.	Υγρασία νωπής βάσης (M_w) των δειγμάτων φράουλας.....	- 133 -
2.8.6.	Βαθμός οξείδωσης των δειγμάτων αβοκάντο.....	- 133 -
2.8.7.	Ολικό μικροβιακό φορτίο των δειγμάτων κερασιών.....	- 134 -
2.9.	Σχεδιασμός πειραμάτων.....	- 135 -
2.10.	Στατιστική ανάλυση.....	- 139 -
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	- 141 -
3.1.	Μελέτη ιδανικής συγκέντρωσης χιτοζάνης (CH) και έλεγχος σημαντικότητας χρήσης υπερήχων (HPU).....	- 141 -
3.1.1.	Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχος μεμβρανών.....	- 142 -
3.1.2.	Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών.....	- 143 -
3.1.3.	Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών.....	- 145 -
3.1.4.	Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών.....	- 146 -
3.2.	Μελέτη προσθήκης νανοκρυσταλλικής κυτταρίνης (CNC) 1% w/v ή β-κυκλοξετρίνης (CD) 1% w/v στις μεμβράνες CH 1% w/v.....	- 147 -
3.2.1.	Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχος μεμβρανών.....	- 148 -

3.2.2.	Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών .	- 151 -
3.2.3.	Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 152 -
3.2.4.	Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 153 -
3.2.5.	Μικροδομικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 154 -
3.3.	Σύγκριση της χρήσης της υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνης (HPMC) 1% w/v ως βασικό υλικό με τη χρήση της CH 1% w/v, μελέτη των τριαδικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD και εύρεση ακριβούς αναλογίας συστατικών και ελάχιστου ιξώδους του διαλύματος HPMC-CNC-CD για τη δημιουργία ομοιόμορφης μεμβράνης.....	- 158 -
3.3.1.	Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχος μεμβρανών	- 161 -
3.3.2.	Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών .	- 163 -
3.3.3.	Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 164 -
3.3.4.	Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 166 -
3.3.5.	Μικροδομικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών HPMC-CNC-CD	- 167 -
3.3.6.	Διερεύνηση των αναλογιών HPMC-CNC-CD για τον σχηματισμό εδώδιμων μεμβρανών	- 171 -
3.4.	Σύγκριση της χρήσης της πουλλουλάνης (P) 1% w/v ως βασικό υλικό με τη χρήση της CH 1% w/v και της HPMC 1% w/v, μελέτη των τριαδικών μεμβρανών P-CNC-CD, CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD και εύρεση ακριβούς αναλογίας συστατικών και ελάχιστου ιξώδους του διαλύματος P-CNC-CD για τη δημιουργία ομοιόμορφης μεμβράνης.....	- 172 -
3.4.1.	Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχος μεμβρανών	- 175 -
3.4.2.	Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών .	- 177 -
3.4.3.	Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 178 -
3.4.4.	Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 179 -
3.4.5.	Διερεύνηση των αναλογιών P-CNC-CD για τον σχηματισμό εδώδιμων μεμβρανών.....	- 180 -
3.5.	Μελέτη ενσωμάτωσης νανογαλακτώματος με βάση το πυρηνέλαιο (NE) στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD για τη βελτίωση των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού	- 181 -
3.5.1.	Μετρήσεις DLS χαρακτηρισμού NE	- 182 -
3.5.2.	Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχος μεμβρανών	- 184 -

3.5.3.	Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών .	- 185 -
3.5.4.	Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 186 -
3.5.5.	Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 187 -
3.6.	Μελέτη ενσωμάτωσης καφεΐνης (C) στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD για την προσθήκη αντιοξειδωτικής δράσης.....	- 188 -
3.6.1.	Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχος μεμβρανών	- 189 -
3.6.2.	Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών .	- 190 -
3.6.3.	Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 191 -
3.6.4.	Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 192 -
3.6.5.	Αντιοξειδωτική δράση σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 193 -
3.7.	Μελέτη ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων αργύρου (AgNPs) στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD για την προσθήκη αντιμικροβιακής δράσης	- 194 -
3.7.1.	Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχος μεμβρανών	- 195 -
3.7.2.	Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών .	- 196 -
3.7.3.	Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 197 -
3.7.4.	Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 198 -
3.7.5.	Αντιμικροβιακή δράση σχηματιζόμενων μεμβρανών	- 198 -
3.8.	Σύγκριση της επιρροής των ενσωματούμενων συστατικών NE, C και AgNPs στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD.....	- 201 -
3.9.	Μελέτη εφαρμογής των τριαδικών επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ενσωμάτωση NE για τη διατηρησιμότητα φραουλών	- 203 -
3.9.1.	Απώλεια βάρους (WL).....	- 205 -
3.9.2.	Διαφορά χρώματος (ΔΕ).....	- 206 -
3.9.3.	Σκληρότητα.....	- 207 -
3.9.4.	Μεταβολή ποσότητας αερίων στη συσκευασία.....	- 208 -
3.9.5.	Υγρασία νωπής βάσης (M_w) των φραουλών	- 209 -
3.10.	Μελέτη εφαρμογής των τριαδικών επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ενσωμάτωση C για τη διατηρησιμότητα αβοκάντο	- 210 -
3.10.1.	Απώλεια βάρους (WL).....	- 211 -

3.10.2. Διαφορά χρώματος (ΔΕ).....	- 212 -
3.10.3. Σκληρότητα.....	- 213 -
3.10.4. Αριθμός υπεροξειδίων (PV)	- 214 -
3.11. Μελέτη εφαρμογής των τριαδικών επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC- CD και HPMC-CNC-CD με ενσωμάτωση AgNPs για τη διατηρησιμότητα κερασιών	- 215 -
3.11.1. Απώλεια βάρους (WL).....	- 216 -
3.11.2. Διαφορά χρώματος (ΔΕ).....	- 217 -
3.11.3. Σκληρότητα.....	- 218 -
3.11.4. Ολικό μικροβιακό φορτίο (log CFU/g)	- 219 -
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	- 221 -
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	- 231 -

*Παραγωγή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών με χρήση βιοπολυμερών:
Μελέτη ιδιοτήτων και εφαρμογή σε ενεργό συσκευασία τροφίμων*

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών και εδώδιμων επικαλύψεων και εφαρμογή τους στο τρόφιμο.	48 -
Εικόνα 2: Χημική δομή της υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνης, R = H, -CH ₃ ή -(OCH ₂ CHCH ₃) _x OH.....	55 -
Εικόνα 3: Χημικές δομές της χιτίνης και της χιτοζάνης.....	56 -
Εικόνα 4: Χημική δομή της πουλλουλάνης.....	56 -
Εικόνα 5: Χημικές δομές των α-, β- και γ-κυκλοδεξτρίνης.....	58 -
Εικόνα 6: Παράδειγμα επικάλυψης τροφίμου με εφαρμογή της τεχνικής του ψεκασμού.....	65 -
Εικόνα 7: Παράδειγμα επικάλυψης τροφίμου με εφαρμογή της τεχνικής της εμφάνισης.....	66 -
Εικόνα 8: Η επίδραση της επιφανειακής τάσης και του ιξώδους του διαλύματος στην επικάλυψη.....	69 -
Εικόνα 9: Μεταφορά μορίων οξυγόνου σε εδώδιμη μεμβράνη.....	73 -
Εικόνα 10: Χημική δομή νανοκρυσταλλικής κυτταρίνης.....	83 -
Εικόνα 11: Προτεινόμενη χημική δομή νανοσωματιδίων αργύρου.....	89 -
Εικόνα 12: Χημική δομή της καφεΐνης.....	93 -
Εικόνα 13: Λειτουργία και χρησιμότητα των εδώδιμων επικαλυπτικών στον κλάδο παραγωγής και επεξεργασίας τροφίμων.....	102 -
Εικόνα 14: Συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της διαπερατότητας οξυγόνου εδώδιμων μεμβρανών.....	126 -
Εικόνα 15: Μετακινήσεις των αερίων στα δύο δοχεία της συσκευής μέτρησης διαπερατότητας οξυγόνου εδώδιμων μεμβρανών.....	127 -
Εικόνα 16: Εικόνες SEM της επιφάνειας διαφορετικών εδώδιμων μεμβρανών CH, CH/CNC και CH/CD.....	157 -
Εικόνα 17: Εικόνες εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών HPMC-CNC-CD, (A): σημεία ρωγμών και (B): σημεία ανομοιογένειας.....	160 -
Εικόνα 18: Εικόνες SEM της επιφάνειας διαφορετικών εδώδιμων μεμβρανών HPMC-CNC-CD.....	170 -
Εικόνα 19: Εικόνες εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών P-CNC-CD, (A): σημεία ρωγμών.....	174 -
Εικόνα 20: Ανάπτυξη αποικιών <i>E. coli</i> σε τρυβλία Petri με ενσωμάτωση 0, 5, 10 και 15% v/v AgNPs.....	201 -

*Παραγωγή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών με χρήση βιοπολυμερών:
Μελέτη ιδιοτήτων και εφαρμογή σε ενεργό συσκευασία τροφίμων*

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Παραδείγματα υλικών που χρησιμοποιούνται στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες.....	- 62 -
Πίνακας 2: Παραδείγματα σύνθετων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών.....	- 79 -
Πίνακας 3: Νανούλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες.	- 82 -
Πίνακας 4: Παραδείγματα αντιμικροβιακών, αντιοξειδωτικών, προβιοτικών και νανογαλακτωμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες.	- 97 -
Πίνακας 5: Αποτελέσματα εφαρμογής εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε τυπικά παραδείγματα τροφίμων.....	- 109 -
Πίνακας 6: Περιγραφή του σχεδιασμού των πειραμάτων.	- 135 -
Πίνακας 7: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.1.	- 141 -
Πίνακας 8: Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων CH.....	- 142 -
Πίνακας 9: Πάχος και υγρασία των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH.....	- 143 -
Πίνακας 10: Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH.....	- 144 -
Πίνακας 11: Οπτικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH.....	- 145 -
Πίνακας 12: Μηχανικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH.....	- 146 -
Πίνακας 13: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.2.	- 147 -
Πίνακας 14: Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων CH, CH/CNC και CH/CD.	- 149 -
Πίνακας 15: Πάχος και υγρασία των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH, CH/CNC και CH/CD.	- 150 -
Πίνακας 16: Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH, CH/CNC και CH/CD.	- 151 -
Πίνακας 17: Οπτικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH, CH/CNC και CH/CD.	- 152 -
Πίνακας 18: Μηχανικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH, CH/CNC και CH/CD.	- 153 -
Πίνακας 19: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.3.	- 159 -

Πίνακας 20: Φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD και των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται τελικώς από CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD και το πάχος των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται από CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD.	- 161 -
Πίνακας 21: Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD.	- 163 -
Πίνακας 22: Οπτικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD.	- 165 -
Πίνακας 23: Μηχανικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD.	- 166 -
Πίνακας 24: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.4.	- 173 -
Πίνακας 25: Φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων CH-CNC-CD, HPMC-CNC-CD και P-CNC-CD και των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται τελικώς από CH-CNC-CD, HPMC-CNC-CD και P-CNC-CD και το πάχος των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται από CH-CNC-CD, HPMC-CNC-CD και P-CNC-CD.....	- 175 -
Πίνακας 26: Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH-CNC-CD, HPMC-CNC-CD και P-CNC-CD.	- 177 -
Πίνακας 27: Οπτικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH-CNC-CD, HPMC-CNC-CD και P-CNC-CD.....	- 178 -
Πίνακας 28: Μηχανικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH-CNC-CD, HPMC-CNC-CD και P-CNC-CD.....	- 179 -
Πίνακας 29: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.5.	- 182 -
Πίνακας 30: Χαρακτηριστικά του NE.	- 183 -
Πίνακας 31: Φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων με ενσωμάτωση NE και των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται τελικώς με ενσωμάτωση NE και το πάχος των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται με ενσωμάτωση NE.	- 184 -
Πίνακας 32: Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση NE.	- 185 -
Πίνακας 33: Οπτικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση NE.	- 186 -
Πίνακας 34: Μηχανικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση NE.	- 187 -
Πίνακας 35: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.6.	- 188 -
Πίνακας 36: Φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων με ενσωμάτωση C και των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται τελικώς με ενσωμάτωση C και το πάχος των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται με ενσωμάτωση C.....	- 189 -

Πίνακας 37: Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση C.....	- 190 -
Πίνακας 38: Οπτικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση C.....	- 191 -
Πίνακας 39: Μηχανικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση C.....	- 192 -
Πίνακας 40: Αντιοξειδωτική δράση των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση C.....	- 193 -
Πίνακας 41: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.7.....	- 194 -
Πίνακας 42: Φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων με ενσωμάτωση AgNPs και των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται τελικώς με ενσωμάτωση AgNPs και το πάχος των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται με ενσωμάτωση AgNPs. ...	- 195 -
Πίνακας 43: Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση AgNPs.....	- 196 -
Πίνακας 44: Οπτικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση AgNPs.....	- 197 -
Πίνακας 45: Μηχανικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση AgNPs.....	- 198 -
Πίνακας 46: Αντιμικροβιακή δράση των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση AgNPs.....	- 199 -
Πίνακας 47: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.9.....	- 204 -
Πίνακας 48: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.10.....	- 210 -
Πίνακας 49: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.11.....	- 215 -

*Παραγωγή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών με χρήση βιοπολυμερών:
Μελέτη ιδιοτήτων και εφαρμογή σε ενεργό συσκευασία τροφίμων*

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Παράδειγμα διαγράμματος ρεολογικής καμπύλης.....	- 122 -
Διάγραμμα 2: Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) εδώδιμων μεμβρανών CH/CNC και CH/CD.....	- 155 -
Διάγραμμα 3: Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) εδώδιμων μεμβρανών HPMC-CNC-CD.....	- 168 -
Διάγραμμα 4: Μεταβολή του ιξώδους (η) του διαλύματος HPMC-CNC-CD με βάση τη μεταβολή των αναλογιών των συστατικών του διαλύματος.....	- 171 -
Διάγραμμα 5: Μεταβολή της επιφανειακής τάσης του διαλύματος HPMC-CNC-CD με βάση τη μεταβολή των αναλογιών των συστατικών του διαλύματος.....	- 172 -
Διάγραμμα 6: Μεταβολή του ιξώδους (η) του διαλύματος P-CNC-CD με βάση τη μεταβολή των αναλογιών των συστατικών του διαλύματος.....	- 180 -
Διάγραμμα 7: Μεταβολή της επιφανειακής τάσης του διαλύματος P-CNC-CD με βάση τη μεταβολή των αναλογιών των συστατικών του διαλύματος.....	- 181 -
Διάγραμμα 8: Μέση διάμετρος σταγονιδίων (MDD) του NE.....	- 183 -
Διάγραμμα 9: Δυναμικό ζ (ζ -pot) του NE.....	- 183 -
Διάγραμμα 10: Μεταβολή της απώλειας βάρους (WL) των φραουλών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.....	- 205 -
Διάγραμμα 11: Μεταβολή της διαφοράς χρώματος (ΔE) των φραουλών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.....	- 206 -
Διάγραμμα 12: Μεταβολή της σκληρότητας των φραουλών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.....	- 207 -
Διάγραμμα 13: Μεταβολή της ποσότητας O_2 στη συσκευασία των φραουλών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.....	- 208 -
Διάγραμμα 14: Μεταβολή της ποσότητας CO_2 στη συσκευασία των φραουλών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.....	- 208 -
Διάγραμμα 15: Μεταβολή της υγρασίας νωπής βάσης (M_w) των φραουλών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.....	- 209 -
Διάγραμμα 16: Μεταβολή της απώλειας βάρους (WL) του αβοκάντο κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.....	- 211 -
Διάγραμμα 17: Μεταβολή της διαφοράς χρώματος (ΔE) του αβοκάντο κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.....	- 212 -
Διάγραμμα 18: Μεταβολή της σκληρότητας του αβοκάντο κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.....	- 213 -

Διάγραμμα 19: Μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων (PV) του αβοκάντο κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα. - 214 -

Διάγραμμα 20: Μεταβολή της απώλειας βάρους (WL) των κερασιών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα. - 216 -

Διάγραμμα 21: Μεταβολή της διαφοράς χρώματος (ΔΕ) των κερασιών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα. - 217 -

Διάγραμμα 22: Μεταβολή της σκληρότητας των κερασιών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα. - 218 -

Διάγραμμα 23: Μεταβολή του ολικού μικροβιακού φορτίου (log CFU/g) των κερασιών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα..... - 219 -

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τρόφιμα αποτελούν σημαντική κατηγορία προϊόντων, τα οποία προορίζονται για κατανάλωση από τον άνθρωπο, είτε ως φρέσκα (προϊόντα πρωτογενούς παραγωγής) είτε μετά από επεξεργασία. Όπως είναι γνωστό, τα τρόφιμα, και ιδιαίτερα τα φρέσκα που καταναλώνονται άμεσα, είναι ευπαθή σε μικροβιολογικές, χημικές και ενζυμικές μεταβολές ή/και αλλοιώσεις, με αποτέλεσμα μεταξύ άλλων την υποβάθμιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (π.χ. εμφάνιση, χρώματος, υφής, οσμής, γεύσης), την αύξηση του μικροβιακού φορτίου και εν τέλει τη μείωση της διάρκειας ζωής τους. Κατά συνέπεια είναι αναγκαίο να εφαρμόζονται αποτελεσματικές μέθοδοι συντήρησης, ιδιαίτερα σε φρέσκα προϊόντα τροφίμων.

Εδώ και πολλές δεκαετίες έχει αναπτυχθεί σημαντικός αριθμός μεθόδων συντήρησης [π.χ. παστερίωση, αποστείρωση, ξήρανση, ψύξη, κατάψυξη, χρήση συντηρητικών, διατήρηση σε συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας (MAP) κ.α.], οι οποίες ωστόσο απαιτούν είτε έντονες συνθήκες επεξεργασίας είτε προσθήκη διαφόρων χημικών συστατικών, προκειμένου να επιτύχουν τα επιθυμητά αποτελέσματα. Οι σύγχρονες έρευνες όμως, ανταποκρινόμενες στην αυξανόμενη ευαισθητοποίηση των καταναλωτών και αξιοποιώντας την πρόοδο που συντελείται στην επιστήμη των τροφίμων, εστιάζουν πλέον στην ανάπτυξη νέων, ήπιων και φυσικών μεθόδων συντήρησης των τροφίμων.

Εξέχουσα θέση στις νεότερες μεθόδους συντήρησης των τροφίμων κατέχει η εφαρμογή των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών. Οι εδώδιμες μεμβράνες παρασκευάζονται από φυσικά πολυμερή υλικά, τα οποία, εφαρμοζόμενα σε μορφή διαλυμάτων, σχηματίζουν λεπτά στρώματα πάνω στην επιφάνεια των τροφίμων, τα οποία είναι ικανά να προστατεύσουν ή ακόμη να βελτιώσουν τα ποιοτικά και οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά και να βοηθήσουν στη συντήρηση και την επιμήκυνση του χρόνου ζωής τους. Είναι προφανές επίσης ότι διαθέτουν ως σημαντικό πλεονέκτημα το ότι μπορούν να καταναλώνονται μαζί με τα τρόφιμα.

Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες σχηματίζουν πρακτικά ένα φράγμα πάνω στην επιφάνεια των τροφίμων, το οποίο τα προστατεύει από εξωτερικούς βλαπτικούς παράγοντες, δυσχεραίνει τη διαδικασία της αναπνοής (ιδιαίτερα στα φρούτα) εμποδίζοντας τη μεταφορά οξυγόνου από το περιβάλλον προς στο εσωτερικό τους, περιορίζει την απώλεια υγρασίας και συγκρατεί τα πτητικά αρώματά τους. Έτσι επιτυγχάνεται συνολικά η διατήρηση της υφής, της γεύσης και γενικώς της ποιότητας των τροφίμων.

Πρόκειται δηλαδή για μία φυσική μέθοδο συντήρησης που υπερτερεί σε πολλά της στοιχεία έναντι των υπολοίπων καθώς υλοποιείται υπό ήπιες συνθήκες, μπορεί να έχει εφαρμογή τόσο σε φρέσκα (π.χ. φρούτα) όσο και σε επεξεργασμένα προϊόντα τροφίμων, ενώ έχει επιπλέον δυνατότητα να συνδυάζεται ενισχυτικά και με άλλες μεθόδους (π.χ. ψύξη, MAP).

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών υπάγονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: πολυσακχαρίτες (π.χ. κυτταρίνη, χιτοζάνη, υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη), πρωτεΐνες (π.χ. ζελατίνη, πρωτεΐνη ορού

γάλακτος) και λιπίδια (π.χ. κηροί, ακετογλυκερίδια). Η επιλογή του κατάλληλου συστατικού εξαρτάται από τις εκάστοτε επιθυμητές ιδιότητες τόσο του διαλύματος όσο και των έτοιμων σχηματιζόμενων μεμβρανών (φυσικοχημικές, οπτικές, μηχανικές, θερμικές, μικροδομικές, πάχος, διαπερατότητα/φράγμα σε αέρα και υγρασία) αλλά και από τις ιδιότητες του προς επικάλυψη τροφίμου. Γενικώς είναι σημαντικό για μία μεμβράνη να διαθέτει μικρό πάχος, υψηλή διαφάνεια, υψηλή μηχανική αντοχή και χαμηλή διαπερατότητα τόσο σε οξυγόνο (O_2) όσο και σε νερό (H_2O).

Δεδομένου όμως ότι δεν είναι δυνατόν να παραχθεί μία μεμβράνη από ένα μόνο υλικό που να διαθέτει το σύνολο των ζητούμενων ιδιοτήτων, τα τελευταία χρόνια η έρευνα επικεντρώνεται στη δημιουργία εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών με περισσότερα του ενός υλικά, ώστε εκμεταλλευόμενοι τα οφέλη των επιμέρους συστατικών και παράλληλα περιορίζοντας τα μειονεκτήματα αυτών να δημιουργηθούν «σύνθετες μεμβράνες» με βελτιωμένες ιδιότητες. Πέραν των σύνθετων εδώδιμων μεμβρανών, υπάρχει τάση σήμερα για την παραγωγή «λειτουργικών μεμβρανών» με ενσωμάτωση πρόσθετων συστατικών, όπως αντιμικροβιακές ενώσεις (π.χ. νανοσωματίδια αργύρου), αντιοξειδωτικές ενώσεις (π.χ. καφεΐνη), προβιοτικά και νανογαλακτώματα, τα οποία προσφέρουν αντίστοιχη λειτουργικότητα και παρέχουν δυνατότητα για χρήση ως «ενεργή συσκευασία» στη συντήρηση των τροφίμων.

Στα πλαίσια αυτά, υπάρχουν σημαντικά θέματα προς έρευνα, δεδομένης της δυνατότητας εισαγωγής διαφόρων νέων υλικών μεμβρανών ή/και παραγωγής λειτουργικών μεμβρανών με σκοπό την εφαρμογή τους σε διάφορα φρέσκα προϊόντα, γεγονός που συμβαδίζει με το διαρκώς αυξανόμενο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας αλλά και των ίδιων των καταναλωτών.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι να συνεισφέρει στην εξέλιξη της τεχνολογίας τροφίμων και ιδιαίτερα στη συντήρησή τους μέσω ήπιων και φυσικών μεθόδων, δεδομένου μάλιστα ότι κερδίζει συνεχώς έδαφος η τάση για κατανάλωση ελάχιστα ή καθόλου επεξεργασμένων ειδών διατροφής και ταυτόχρονα για μεθόδους που ελαχιστοποιούν τις αρνητικές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Συγκεκριμένα, η έρευνα στοχεύει στη δημιουργία καινοτόμων σύνθετων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών που θα συντελούν στη διατήρηση της ποιότητας και την αύξηση της διάρκειας ζωής των φρέσκων τροφίμων (φρούτων) και παράλληλα «λειτουργικών μεμβρανών», μέσω ενσωμάτωσης πρόσθετων συστατικών (π.χ. αντιμικροβιακών και αντιοξειδωτικών παραγόντων) που θα προσφέρουν σε αυτά στοιχεία που δεν διέθεταν προηγουμένως. Η μελέτη εκτείνεται στη διεξοδική διερεύνηση των ιδιοτήτων των νέων σύνθετων και λειτουργικών μεμβρανών, στον προσδιορισμό των βέλτιστων αναλογιών των συστατικών των μεμβρανών και των ενσωματούμενων συστατικών όπως και στην εφαρμογή των καταλληλότερων εξ αυτών ως ενεργή συσκευασία σε επιλεγμένα τρόφιμα (νωπά φρούτα).

Ειδικότερα, το πρώτο σκέλος της διατριβής αφορά στη μελέτη δημιουργίας διαφόρων μεμβρανών, με συμβατικά αλλά και νέα υλικά, και στη διεξοδική διερεύνηση των ιδιοτήτων τόσο των αρχικών διαλυμάτων όσο και των τελικών σχηματιζόμενων μεμβρανών. Το δεύτερο σκέλος αφορά στην εφαρμογή σε συγκεκριμένα φρέσκα τρόφιμα των μεμβρανών εκείνων που κρίθηκαν ως βέλτιστες (καθώς και με ενσωμάτωση σε αυτές πρόσθετων συστατικών), για την επαλήθευση της

προβλεπόμενης προστασίας των τροφίμων ως ενεργή συσκευασία βάσει των ιδιοτήτων και της λειτουργικότητάς τους λόγω των ενσωματωμένων βιοενεργών συστατικών.

Ως βασικά υλικά των μεμβρανών μελετήθηκαν χωριστά η χιτοζάνη (CH), η υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη (HPMC) και η πουλλουλάνη (P). Η CH επιλέχθηκε διότι είναι ένα φυσικό υλικό με υψηλή μηχανική αντοχή, ευρέως χρησιμοποιούμενο για την παρασκευή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών. Η HPMC επιλέχθηκε αφενός λόγω της ευρείας χρήσης της, αφετέρου λόγω της υψηλής διαφάνειάς της και του υψηλού φραγμού που παρέχει έναντι του O₂ και του H₂O. Τέλος, η P επιλέχθηκε ως εύχρηστο νέο υλικό με υψηλή διαφάνεια. Για την αξιολόγηση των μεμβρανών εξετάστηκαν διεξοδικά οι φυσικοχημικές (και για τα διαλύματα των μεμβρανών), μηχανικές, οπτικές και μικροδομικές τους ιδιότητες και οι ιδιότητες διαπερατότητας.

Στο πλαίσιο της δημιουργίας καινοτόμων σύνθετων μεμβρανών, διερευνήθηκε ο συνδυασμός καθενός εκ των παραπάνω τριών βασικών υλικών με τη ναοκρυσταλλική κυτταρίνη (CNC) και με τη β-κυκλοδεξτρίνη (CD). Τα συστατικά CNC και CD επιλέχθηκαν διότι είναι νεότερα σε χρήση υλικά με πολύ ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά. Ιδιαίτερα για τα ναοϋλικά, στα οποία ανήκει η CNC, διαφαίνονται σημαντικές προοπτικές στον τομέα των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών.

Στις βέλτιστες τριαδικές σύνθετες μεμβράνες (από ένα βασικό και δύο δευτερεύοντα υλικά) επιχειρήθηκε η ενσωμάτωση συγκεκριμένων πρόσθετων συστατικών, στο πλαίσιο ανάπτυξης λειτουργικών μεμβρανών ως ενεργή συσκευασία για τρόφιμα. Ειδικότερα διερευνήθηκε η ενσωμάτωση ναογαλακτώματος με βάση το πυρηνέλαιο (NE) για τη βελτίωση των ιδιοτήτων διαπερατότητας των μεμβρανών, καφεΐνης (C) για την προσθήκη/απόκτηση αντιοξειδωτικής δράσης και ναοσωματιδίων αργύρου (AgNPs) για την προσθήκη/απόκτηση αντιμικροβιακής δράσης των μεμβρανών. Είναι σκόπιμο να σημειωθεί ότι η χρήση της καφεΐνης ως αντιοξειδωτικός παράγοντας στις εδώδιμες μεμβράνες αποτελεί μία καινοτόμο προσέγγιση, ενώ τα ναοσωματίδια αργύρου συγκαταλέγονται στα πιο σύγχρονα αντιμικροβιακά συστατικά.

Τέλος, πέραν της μελέτης των ίδιων των μεμβρανών, απαραίτητη θεωρείται και η διερεύνηση της αποτελεσματικότητάς τους στη διατήρηση διαφόρων ειδών τροφίμων. Ως εκ τούτου και για την πληρότητα της διδακτορικής διατριβής, οι σύνθετες μεμβράνες που βάσει των ιδιοτήτων τους κρίθηκαν ως βέλτιστες εφαρμόστηκαν σε επιλεγμένα τυπικά προϊόντα φυτικής παραγωγής - νωπά φρούτα (φράουλες, αβοκάντο, κεράσια) με ενσωματωμένα κατά περίπτωση τα προαναφερθέντα πρόσθετα συστατικά, ώστε να αξιολογηθεί η διατηρησιμότητα των εν λόγω προϊόντων και να επαληθευθούν τα αναμενόμενα βάσει των ιδιοτήτων των σχεδιασμένων μεμβρανών αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, η φράουλα επιλέχθηκε επειδή οι πόροι της ευνοούν τη μεταφορά του O₂ από το περιβάλλον προς το εσωτερικό της μέσω της διαδικασίας της αναπνοής και τη μεταφορά του H₂O από το εσωτερικό της προς το περιβάλλον, με συνέπεια την ταχεία υποβάθμιση της ποιότητάς της. Το αβοκάντο επιλέχθηκε επειδή επηρεάζεται έντονα από το φαινόμενο της οξείδωσης των περιεχόμενων λιπαρών. Τέλος, τα κεράσια επιλέχθηκαν επειδή η ποιότητά τους τείνει να υποβαθμίζεται ταχύτατα εξαιτίας της πρόσληψης ουσιών στην επιφάνειά τους που επιφέρουν αύξηση του μικροβιακού τους φορτίου.

Εν κατακλείδι, η παρούσα διδακτορική διατριβή στοχεύει να αναδείξει τα σημαντικά οφέλη της σύγχρονης τεχνολογίας των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών, με χρήση σύνθετων και λειτουργικών μεμβρανών ως ενεργή συσκευασία για τη διατήρηση των τροφίμων, διερευνώντας διάφορους συνδυασμούς υλικών για τη δημιουργία τους και την ενσωμάτωση ορισμένων πρόσθετων συστατικών, μέσω ελέγχου των ιδιοτήτων τους. Όπως μπορεί να διαπιστωθεί στη συνέχεια, κατά τη διάρκεια της έρευνας προέκυψαν αξιοσημείωτα και ενθαρρυντικά αποτελέσματα και αναδείχθηκαν καινοτόμοι συνδυασμοί συστατικών σε τριαδικές σύνθετες εδώδιμες μεμβράνες, με ενσωμάτωση καινοτόμων βιοενεργών υλικών και συστατικών.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Μεταβολές/αλλοιώσεις των τροφίμων

Τα τρόφιμα και ιδιαίτερα τα φρέσκα χαρακτηρίζονται ως ευπαθή προϊόντα, επειδή υπόκεινται σε μεταβολές ή/και αλλοιώσεις των φυσικών, θρεπτικών και χημικών ιδιοτήτων τους. Αυτές οι μεταβολές και αλλοιώσεις επηρεάζονται τόσο από ενδογενείς παράγοντες όπως η υγρασία των τροφίμων και μικροοργανισμοί που βρίσκονται στο εσωτερικό τους, όσο και από εξωτερικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η υγρασία του περιβάλλοντος και η ενδεχόμενη προστασία των τροφίμων με συσκευασία (σε κανονική ή τροποποιημένη ατμόσφαιρα). Όσον αφορά το είδος των αλλοιώσεων που υφίστανται τα τρόφιμα, αυτές μπορεί να περιλαμβάνουν μικροβιολογικές, χημικές ή ενζυμικές, ενώ έχουν ως συνέπεια την υποβάθμιση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (όπως χρώμα, υφή, οσμή και γεύση), των θρεπτικών συστατικών (όπως βιταμίνες) και γενικώς της ποιότητας, την αύξηση του μικροβιακού φορτίου και εν τέλει τη μείωση της διάρκειας ζωής των τροφίμων.

Οι μικροβιολογικές μεταβολές και αλλοιώσεις οφείλονται στην προσβολή των τροφίμων από βλαπτικούς μικροοργανισμούς. Λόγω των θρεπτικών συστατικών και του νερού που περιέχουν, τα τρόφιμα και ειδικά τα φρέσκα είναι πάντοτε φορείς μικροοργανισμών, οι οποίοι αναπτύσσονται περισσότερο σε τραυματισμένες περιοχές. Ο πολλαπλασιασμός των μικροοργανισμών επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από τα θρεπτικά συστατικά του υποστρώματος, το pH, τη θερμοκρασία αποθήκευσης, την υγρασία και την ενεργότητα νερού του τροφίμου, όπως και από την ύπαρξη φυσικών αντιμικροβιακών ουσιών.

Οι μικροοργανισμοί που προκαλούν αλλοιώσεις στα τρόφιμα είναι βακτήρια, ζύμες, μύκητες. Επιπλέον παθογόνοι μικροοργανισμοί όπως βακτήρια, ιοί και παράσιτα μπορεί να μην προκαλούν εμφανείς μεταβολές στα τρόφιμα, παρόλα αυτά επηρεάζουν την ασφάλεια των τροφίμων με επιπτώσεις στην υγεία των καταναλωτών.

Οι χημικές μεταβολές και αλλοιώσεις οφείλονται σε αντιδράσεις ή διασπάσεις των χημικών συστατικών των τροφίμων (π.χ. των λιπιδίων) και προκαλούν οξειδώσεις σε αυτά υποβαθμίζοντας έτσι τόσο την εμφάνιση όσο και τη θρεπτική τους αξία. Ο ρυθμός με τον οποίο λαμβάνουν χώρα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το pH και η έκθεση στο φως ή το οξυγόνο. Πιο ευαίσθητα σε αυτές τις μεταβολές και αλλοιώσεις είναι τα τρόφιμα που περιέχουν λιπαρά, ευοξειδωτά συστατικά ή/και ευπαθείς βιταμίνες.

Οι ενζυμικές μεταβολές και αλλοιώσεις δημιουργούνται από τα ένζυμα που εμπεριέχονται στα τρόφιμα και δρουν ως καταλύτες αυξάνοντας σημαντικά τους ρυθμούς των χημικών αντιδράσεων. Ειδικά στα φρέσκα τρόφιμα, λόγω των ενζύμων προκαλείται διάσπαση των ιστών και ενζυμική αμαύρωση, μία αντίδραση οξείδωσης που έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή του χρώματος της σάρκας τους. Η μεταβολή του χρώματος των τροφίμων λόγω ενζυμικής αμαύρωσης συγκαταλέγεται μεταξύ των βασικών αλλοιώσεων που επηρεάζουν αισθητικά τους καταναλωτές και οδηγούν στη

μείωση της ζήτησης ακόμη και αν δεν έχουν επηρεαστεί άλλες ιδιότητες όπως η θρεπτική αξία ή η γεύση (Embuscado & Huber, 2009; Steele, 2004).

1.2. Κλασικές μέθοδοι συντήρησης και συσκευασία τροφίμων - Ενεργή συσκευασία

Για την αποφυγή ή έστω την καθυστέρηση της εμφάνισης των μεταβολών και των αλλοιώσεων στα τρόφιμα έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι συντήρησης εδώ και πολλά χρόνια. Η ενδεδειγμένη συντήρηση ενός τροφίμου συμβάλλει τόσο στην πρόληψη της αλλοίωσής του όσο και στη διατήρηση των θρεπτικών συστατικών του (Basavegowda, Mandal, & Baek, 2020; Maksym Krepker et al., 2017).

Οι βασικές και πιο γνωστές από τις μεθόδους αυτές αφορούν κυρίως θερμικές διεργασίες, όπως η παστερίωση, η αποστείρωση, η ξήρανση, η ψύξη και η κατάψυξη, καθώς και άλλες όπως η χρήση συντηρητικών.

Η παστερίωση προκαλεί με θέρμανση μείωση των παθογόνων μικροοργανισμών σε ασφαλές επίπεδο, ενώ η αποστείρωση με πιο έντονη θερμική κατεργασία προκαλεί καταστροφή και των παθογόνων μικροοργανισμών και των σπορίων τους. Η ξήρανση (αφυδάτωση) προκαλεί απομάκρυνση ποσότητας νερού του τροφίμου οπότε και μείωση της ενεργότητας νερού αυτού κάτω από ένα όριο, επιτυγχάνοντας έτσι την αναστολή της δράσης των μικροοργανισμών. Η ψύξη με εφαρμογή χαμηλών θερμοκρασιών (4-8°C) επιτυγχάνει επιβράδυνση των μικροβιακών και ενζυμικών δράσεων στα τρόφιμα, με αποτέλεσμα την επιμήκυνση της διάρκειας ζωής τους για λίγες ημέρες. Ειδικά στην περίπτωση των φρέσκων/νωπών τροφίμων προκαλεί επιβράδυνση και διάφορων μετασυλλεκτικών μεταβολών όπως η ενζυμική αμαύρωση, η υποβάθμιση του χρώματος και της υφής και η απώλεια της θρεπτικής τους αξίας. Η κατάψυξη με εφαρμογή χαμηλότερων θερμοκρασιών (-18°C) προκαλεί πρακτικά αναστολή των μικροβιακών και ενζυμικών δράσεων και συνεπώς επιμηκύνει κατά πολύ τη διάρκεια ζωής των τροφίμων, για αρκετές εβδομάδες ή και μήνες. Η χρήση συντηρητικών, που συνήθως είναι χημικές ουσίες, σε ορισμένες συγκεντρώσεις εμποδίζει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, επιδρώντας αποτελεσματικά στη συντήρηση των τροφίμων.

Τα επεξεργασμένα τρόφιμα προστατεύονται από εξωτερικούς παράγοντες με τη συσκευασία ή/και από τους ενδογενείς παράγοντες αλλοίωσης των τροφίμων με μεταβολή της ατμόσφαιρας των αερίων εντός της συσκευασίας. Στη συσκευασία των τροφίμων χρησιμοποιούνται διάφορα υλικά (γυαλί, πολυμερή, μεταλλικά κτλ.). Επιπλέον, εφαρμόζονται συσκευασίες είτε υπό κενό είτε σε ελεγχόμενη (CAP) ή τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MAP) με συνεχή ρύθμιση ή με εφάπαξ πλήρωση αδρανών αερίων εντός της συσκευασίας των τροφίμων (CO₂, N₂) αντίστοιχα, που συντελούν στην επιμήκυνση της διάρκειας ζωής τους.

Τα τελευταία χρόνια έχει ξεκινήσει να αναπτύσσεται η μέθοδος της ενεργής συσκευασίας, ειδικά για τα φρέσκα προϊόντα διατροφής, η οποία δρα συμπληρωματικά προς την κύρια συσκευασία. Τα υλικά που αποτελούν τους φορείς των συστατικών της

ενεργής συσκευασίας τοποθετούνται στο εσωτερικό της κύριας συσκευασίας, σε άμεση ή μη επαφή με το τρόφιμο. Κύριο χαρακτηριστικό της ενεργής συσκευασίας είναι ότι αλληλεπιδρά με το τρόφιμο και με το περιβάλλον που βρίσκεται μεταξύ της κύριας συσκευασίας και της επιφάνειας του τροφίμου, προκειμένου να διατηρήσει ή να βελτιώσει την ποιότητα και την ασφάλειά του και να παρατείνει τον χρόνο ζωής αυτού (Janjarasskul & Suprakul, 2018; Seifari & Ahari, 2020).

Μάλιστα, καθώς οι καταναλωτές ανησυχούν για τα πιθανά προβλήματα υγείας που σχετίζονται με τα συνθετικά συντηρητικά και επικεντρώνονται όλο και περισσότερο στην αναζήτηση συστατικών από φυσικές πηγές, η χρήση φυσικών πρόσθετων στις ενεργείς συσκευασίες κερδίζει συνεχώς έδαφος. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις είναι η ενσωμάτωση αντιμικροβιακών συστατικών για την πρόληψη της αλλοίωσης των τροφίμων λόγω μικροβιακής ανάπτυξης και η ενσωμάτωση αντιοξειδωτικών για την αποφυγή ανεπιθύμητων χημικών αλλαγών λόγω οξείδωσης (Domínguez et al., 2018; Maksym Krepker et al., 2017; Wicochea-Rodríguez, Chalier, Ruiz, & Gastaldi, 2019).

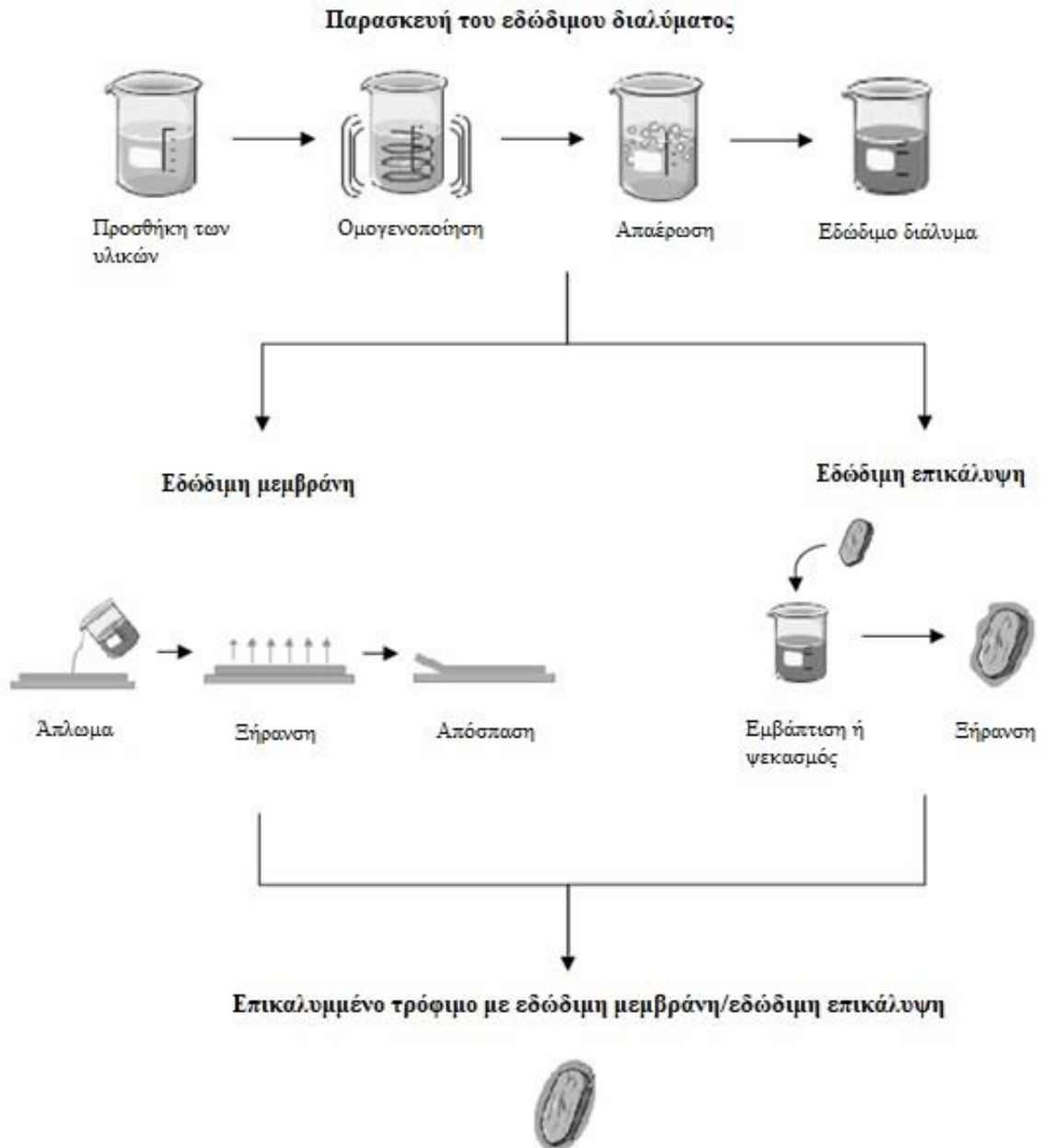
Πρέπει να σημειωθεί ακόμη ότι η ενεργή συσκευασία μπορεί να συνδυαστεί και με άλλες μεθόδους συντήρησης όπως η συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας (MAP). Περίπτωση ενεργής συσκευασίας αποτελούν οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες, οι οποίες είναι και το θέμα της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

1.3. Εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες

1.3.1. Ορισμός

Ο όρος «εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες» περιλαμβάνει δύο κατηγορίες εδώδιμων επικαλυπτικών μέσων: (i) τις εδώδιμες μεμβράνες (edible films) και (ii) τις εδώδιμες επικαλύψεις (edible coatings). Οι εδώδιμες μεμβράνες είναι λεπτές στρώσεις αποτελούμενες από εδώδιμα υλικά που σχηματίζονται για την επικάλυψη του τροφίμου ή τοποθετούνται μεταξύ των συστατικών του. Λειτουργούν ως φράγμα κατά της μεταφοράς μάζας (υδρατμών, αερίων, διαλυμένων ουσιών), με στόχο να βελτιώσουν τη μεταχείριση του τροφίμου και να παρατείνουν τη διάρκεια ζωής του. Από την άλλη πλευρά, οι εδώδιμες επικαλύψεις είναι υλικά συσκευασίας κατασκευασμένα από φυσικά πολυμερή, τα οποία εφαρμόζονται στο προϊόν κυρίως με ψεκασμό ή εμφάνιση. Το σημαντικό πλεονέκτημα και των δύο είναι ότι μπορούν να καταναλωθούν μαζί με το τρόφιμο (Artiga-Artigas, Acevedo-Fani, & Martín-Belloso, 2017; Bizymis & Tzia, 2021; S. Kumar, Mukherjee, & Dutta, 2020; Valencia-Chamorro, Palou, Río, & Pérez-Gago, 2011). Πιο συγκεκριμένα: (i) στην περίπτωση των εδώδιμων μεμβρανών, αρχικά παρασκευάζεται το διάλυμα από το οποίο θα προκύψει η εδώδιμη μεμβράνη, εν συνεχεία δημιουργείται η μεμβράνη με ξήρανση του συγκεκριμένου διαλύματος και τέλος επικαλύπτεται το τρόφιμο με αυτήν, (ii) στην περίπτωση των εδώδιμων επικαλύψεων, το τρόφιμο επικαλύπτεται πρώτα με το διάλυμα και στη συνέχεια δημιουργείται η μεμβράνη με ξήρανση του διαλύματος πάνω στο προϊόν (Εικόνα 1). Γενικώς, τόσο οι εδώδιμες μεμβράνες όσο και οι επικαλύψεις είναι λεπτές στρώσεις εδώδιμων υλικών (όπως χιτοζάνη, πηκτίνη, πρωτεΐνη ορού

γάλακτος) που εφαρμόζονται απευθείας στην επιφάνεια του τροφίμου και μπορούν να καταναλωθούν μαζί με το προϊόν. Μπορούν να λειτουργήσουν ως φορείς πρόσθετων συστατικών και χαρακτηριστικών στα τρόφιμα, όπως αντιμικροβιακών, βελτιωτικών υφής, χρωστικών ουσιών, αρωματικών και θρεπτικών συστατικών και καρυκευμάτων (Andrade, Skurtys, & Osorio, 2012; Bizymis & Tzia, 2021; S. Kumar et al., 2020).



Εικόνα 1: Παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών και εδώδιμων επικαλύψεων και εφαρμογή τους στο τρόφιμο.

1.3.2. Ιστορικό υπόβαθρο και σημασία εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών

Τις τελευταίες δεκαετίες η καταναλωτική αγορά δείχνει συνεχώς μεγαλύτερο ενδιαφέρον για θέματα που αφορούν στη βιωσιμότητα και τις επιπτώσεις στην υγεία της επεξεργασίας και της συσκευασίας των τροφίμων. Οι καταναλωτές αναζητούν τρόφιμα λιγότερο ή ελάχιστα επεξεργασμένα, υγιεινά, υψηλής θρεπτικής αξίας και μεγαλύτερης διάρκειας ζωής. Οι απαιτήσεις τους γίνονται μάλιστα πιο αυστηρές, όταν αφορούν προϊόντα διατροφής με μεγάλη ευαισθησία (ευαλλοιώτα) όπως τα φρούτα και τα λαχανικά. Αυτή η αυξανόμενη ζήτηση αποτελεί πλέον πραγματική πρόκληση για τους παραγωγούς τροφίμων, προκειμένου να αναπτύξουν κατάλληλες και βιώσιμες τεχνικές συντήρησης (Díaz-Montes & Castro-Muñoz, 2021; Mitelut et al., 2021).

Ως επακόλουθο των παραπάνω εξελίξεων, το μερίδιο αγοράς των εδώδιμων συσκευασιών αυξάνεται συνεχώς. Σε παγκόσμιο επίπεδο, το 2016 αποτιμήθηκε στα 697 εκατομμύρια δολάρια, ενώ το 2023 έχει προβλεφθεί να ανέλθει στα 1097 εκατομμύρια δολάρια (B. Hassan, Ali, Chatha, Hussain, & Zia, 2018; Mitelut et al., 2021; Raghav, Agarwal, & Saini, 2016).

Η εφαρμογή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών δεν είναι ωστόσο νέα τεχνική για τη συντήρηση των τροφίμων. Έχει χρησιμοποιηθεί εδώ και αιώνες για την προστασία των προϊόντων διατροφής από αλλοιωτικές δράσεις. Για παράδειγμα, κοινές περιπτώσεις είναι οι επικαλύψεις κυτταρίνης σε προϊόντα κρέατος και η επικάλυψη κεριού σε φρούτα και λαχανικά. Στην Κίνα, λεπτό στρώμα κεριού εφαρμοζόταν σε πορτοκάλια ήδη από τον 12^ο και 13^ο αιώνα. Τον 15^ο αιώνα στην Ιαπωνία, ένα εδώδιμο υλικό επικάλυψης από βρασμένους κόκκους σόγιας εφαρμοζόταν σε διάφορα προϊόντα διατροφής για βελτίωση της εμφάνισής τους.

Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες δημιουργούν ένα ημιπερατό φράγμα στην επιφάνεια του τροφίμου που το προστατεύει από εξωτερικές πηγές μικροοργανισμών χωρίς να αλλοιώνει τα αρχικά χαρακτηριστικά του. Έτσι, οι εδώδιμες μεμβράνες παρατείνουν τη διάρκεια ζωής των προϊόντων διατροφής μειώνοντας την απομάκρυνση υγρασίας, τη μετανάστευση διαλυμένων συστατικών, την ανταλλαγή αερίων, τις οξειδωτικές αντιδράσεις και τους ρυθμούς αναπνοής σε φρέσκα προϊόντα (Artiga-Artigas et al., 2017; Raghav et al., 2016). Ωστόσο, είναι απαραίτητο να παρέχουν στα επικαλυμμένα προϊόντα αποδεκτά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Jridi et al., 2020; Valencia-Chamorro et al., 2011).

Αναλυτικά, η χρήση των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών προσφέρει πληθώρα πλεονεκτημάτων τόσο για τους παραγωγούς τροφίμων όσο και για τον καταναλωτή:

- Βελτίωση των μηχανικών, οργανοληπτικών και διατροφικών χαρακτηριστικών των προϊόντων (χρώμα, οσμή, γεύση, υφή) με φυσική επεξεργασία και χωρίς προσθήκη τεχνητών ή επιβλαβών ουσιών. Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες μπορούν να καταστήσουν τα προϊόντα πιο ελκυστικά και υγιεινά, και επιπλέον πιο ανθεκτικά κατά τη μεταφορά τους από τη βιομηχανία στα καταστήματα τροφίμων και εν συνεχεία στον καταναλωτή.
- Αύξηση του χρόνου ζωής των προϊόντων μέσω της μείωσης της αναπνοής στην περίπτωση των νωπών προϊόντων. Η αύξηση της διάρκειας ζωής των προϊόντων

διατροφής είναι πολύ σημαντική για τις εταιρείες τροφίμων καθώς ακόμη και λίγες ημέρες παράταση προσφέρει αξιοσημείωτο οικονομικό πλεονέκτημα.

- Χρήση οικονομικών υλικών για την παρασκευή των εδώδιμων μεμβρανών. Το κόστος παραγωγής είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για όλες τις βιομηχανίες. Η δυνατότητα παρασκευής εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών με οικονομικά υλικά δίνει την ευχέρεια στις εταιρείες τροφίμων να τις εντάξουν στη στην παραγωγή χωρίς ιδιαίτερη οικονομική επιβάρυνση.
- Δυνατότητα κατανάλωσης των εδώδιμων μεμβρανών μαζί με το τρόφιμο ή/και ενσωμάτωση θρεπτικών συστατικών. Τα τρόφιμα παραμένουν προστατευμένα μέχρι τη στιγμή της κατανάλωσής τους, με αποτέλεσμα ο καταναλωτής να λαμβάνει, πέρα από τις θρεπτικές ουσίες που διαθέτουν τα ίδια, και αυτές που έχουν ενσωματωθεί στην εδώδιμη επικαλυπτική μεμβράνη.
- Δυνατότητα χρήσης των εδώδιμων μεμβρανών εντός των προϊόντων, π.χ. ανάμεσα στα διάφορα συστατικά των ετερογενών προϊόντων ή μειγμάτων.
- Δυνατότητα συσκευασίας των τροφίμων ακόμη και σε μικρές ποσότητες, το οποίο αποτελεί έναν επιπλέον σημαντικό παράγοντα για τις εταιρείες τροφίμων.
- Προστασία του περιβάλλοντος μέσω μείωσης ή εξάλειψης των μη εδώδιμων συσκευασιών. Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες είναι βιοαποικοδομήσιμες και φιλικές προς το περιβάλλον. Έτσι συμβάλλουν στη μείωση των πλαστικών υλικών συσκευασίας και των απορριμμάτων γενικότερα.

Συμπερασματικά, οι εδώδιμες μεμβράνες έχουν αποκτήσει μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια λόγω των υποσχόμενων αποτελεσμάτων τους στη συντήρηση των τροφίμων λειτουργώντας και ως ενεργή συσκευασία, σε συνδυασμό με την αυξανόμενη ζήτηση των καταναλωτών για ασφαλή, υγιεινά και σταθερά τρόφιμα και την ευαισθητοποίησή τους σχετικά με τις επιβλαβείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις των μη βιοαποικοδομήσιμων απορριμμάτων (B. Hassan et al., 2018; Ju et al., 2018).

1.4. Εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες για τη συντήρηση των τροφίμων

Η συσκευασία των τροφίμων οφείλει να συμβάλλει στη διατήρηση ως επί το πλείστον των φυσικοχημικών, θρεπτικών και οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους. Επιπλέον, η συσκευασία δεν πρέπει να αλληλεπιδρά με το προϊόν, αλλά να το προστατεύει από εξωτερικές βλάβες, καθώς και από χημικές, φυσικές και βιολογικές δράσεις/μεταβολές. Οι χημικές δράσεις προκαλούνται από την έκθεση του τροφίμου στον αέρα, την υγρασία και το φως. Οι φυσικές βλάβες προκαλούνται από χτυπήματα και κραδασμούς. Τέλος, οι βιολογικές μεταβολές προκαλούνται από τη δράση παθογόνων παραγόντων ή από την αλλοίωση των ίδιων των τροφίμων (Díaz-Montes & Castro-Muñoz, 2021; Mitelut et al., 2021). Ακολούθως περιγράφεται πώς οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες μπορούν να συνεισφέρουν στη συντήρηση των τροφίμων.

1.4.1. Μείωση απώλειας υγρασίας

Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες μειώνουν την απώλεια του νερού του τροφίμου σχηματίζοντας ένα φράγμα πάνω στην επιφάνεια αυτού. Η υγρασία είναι απαραίτητη για τη διατήρηση σταθερής κυτταρικής δομής του προϊόντος. Η απώλεια του νερού μπορεί επίσης να οδηγήσει σε επιτάχυνση του ρυθμού αλλοίωσης του τροφίμου. Η αποτελεσματικότητα των επικαλυπτικών μεμβρανών ως φραγμάτων έναντι των υδρατμών επηρεάζεται από διάφορους εξωτερικούς παράγοντες στους οποίους περιλαμβάνονται (i) η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία του περιβάλλοντος, (ii) χαρακτηριστικά του προϊόντος όπως το είδος του, ο βαθμός ωρίμανσης και η ενεργότητα του νερού και (iii) χαρακτηριστικά της μεμβράνης όπως τα συστατικά, το ιξώδες, η χημική δομή, η μορφολογία του πολυμερούς, ο βαθμός των σταυροδεσμών μεταξύ των συστατικών, καθώς και οι διαλύτες και οι πλαστικοποιητές που έχουν χρησιμοποιηθεί (Díaz-Montes & Castro-Muñoz, 2021; Embuscado & Huber, 2009).

1.4.2. Μείωση διαδικασίας αναπνοής

Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες μπορούν να επιβραδύνουν τη διαδικασία της αναπνοής σε νωπά προϊόντα (π.χ. φρούτα) εμποδίζοντας τη μεταφορά οξυγόνου από τον αέρα στο εσωτερικό των τροφίμων, με συνέπεια την αύξηση της διάρκειας ζωής τους. Ειδικότερα, όταν η συγκέντρωση οξυγόνου στο εσωτερικό του τροφίμου φθάνει κάτω από 8%, παρατηρείται μείωση στην παραγωγή αιθυλενίου και καλύτερη διατήρηση της ποιότητάς του. Ωστόσο, η εξαιρετικά χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου θα μπορούσε να οδηγήσει σε αναερόβια αναπνοή, με συνέπεια την υποβάθμιση του τροφίμου λόγω παραγωγής δυσάρεστης οσμής και γεύσης και επιταχυνόμενης γήρανσης (Embuscado & Huber, 2009; Mitelut et al., 2021; Muley & Singhal, 2020).

1.4.3. Προστασία υφής

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, όταν εφαρμόζεται μία επικαλυπτική μεμβράνη σε ένα τρόφιμο, καθυστερεί η αλλοίωση του τροφίμου λόγω μείωσης της απώλειας υγρασίας, και συνεπώς προστατεύεται η υφή του. Επιπλέον, οι εδώδιμες μεμβράνες λειτουργούν ως φορείς ενισχυτών της υφής (Artiga-Artigas et al., 2017; Díaz-Montes & Castro-Muñoz, 2021).

1.4.4. Προστασία χρώματος

Για ορισμένα τρόφιμα, και ιδιαίτερα για τα φρούτα και λαχανικά ελάχιστης επεξεργασίας, η αμαύρωση αποτελεί μεγάλο πρόβλημα. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να περιοριστεί με τις επικαλυπτικές μεμβράνες, και περισσότερο με εκείνες που έχουν ενσωματωμένους αντιοξειδωτικούς παράγοντες. Η σύνθεση της επικάλυψης μπορεί να

επιηρεάσει το χρώμα της επιφάνειας του τροφίμου θετικά ή αρνητικά, γι' αυτό είναι σημαντικό να επιλέγονται τα κατάλληλα συστατικά, ώστε να μην υποβαθμίζεται η εμφάνιση του προϊόντος (Embuscado & Huber, 2009; Ghosh, Mondal, Giri, & Katiyar, 2021).

1.4.5. Προστασία γεύσης

Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό ενός τροφίμου είναι ίσως η γεύση του. Ο καταναλωτής πιθανόν να επιλέξει ένα προϊόν με βάση την εμφάνισή του κατά την πρώτη αγορά, αλλά εάν η γεύση δεν είναι αποδεκτή, θα αποφύγει να το αγοράσει ξανά. Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες μπορούν να διατηρήσουν ή να τροποποιήσουν τη γεύση των τροφίμων τόσο ως φραγμοί στα πτητικά αρώματα όσο και ως φορείς γεύσεων (Dehghani, Hosseini, & Regenstein, 2018; Díaz-Montes & Castro-Muñoz, 2021; Szente & Fenyvesi, 2018).

1.4.6. Αντιμικροβιακή προστασία

Στην επιφάνεια των ελάχιστα επεξεργασμένων τροφίμων παρατηρείται η ευχέρεια εισβολής και ανάπτυξης μικροοργανισμών. Επομένως, δεδομένου ότι οι αντιμικροβιακοί παράγοντες απαιτούνται μόνο στην επιφάνεια των προϊόντων, ενδείκνυται η ενσωμάτωση αντιμικροβιακών συστατικών στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες για τη διατήρηση της ποιότητας των φρέσκων τροφίμων. Ο βαθμός της αντιμικροβιακής δράσης στην επικαλυμμένη επιφάνεια του προϊόντος εξαρτάται τόσο από τα χαρακτηριστικά της επικάλυψης όσο και από τον τύπο του προϊόντος (pH και ενεργότητα νερού) και τις συνθήκες αποθήκευσης αυτού (θερμοκρασία και χρονική διάρκεια) (Embuscado & Huber, 2009; Mitelut et al., 2021; Rocha, Ferreira, Souza, & Prentice, 2013).

1.4.7. Βελτίωση διατροφικών χαρακτηριστικών

Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες, εκτός της προστασίας των θρεπτικών συστατικών των τροφίμων, μπορούν να επηρεάσουν τα διατροφικά χαρακτηριστικά τους χρησιμοποιούμενες ως φορείς βιταμινών και θρεπτικών συστατικών όπως προβιοτικά, ασβέστιο, φαινολικές και άλλες φυτοχημικές ενώσεις. Ωστόσο πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η πιθανότητα να τροποποιήσουν τη μεταβολική δραστηριότητα των τροφίμων και κατά συνέπεια την παραγωγή θρεπτικών συστατικών (Embuscado & Huber, 2009; Guerreiro, Gago, Faleiro, Miguel, & Antunes, 2017; Janjarasskul & Suppakul, 2018; Ju et al., 2018).

1.5. Υλικά που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών μπορούν να ταξινομηθούν στις ακόλουθες βασικές κατηγορίες: πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες και λιπίδια. Κάθε κατηγορία συστατικών παρέχει ορισμένες ιδιότητες και η επιλογή του καταλληλότερου συστατικού εξαρτάται από τις ιδιότητες που απαιτούνται σε συνάρτηση με το τρόφιμο για το οποίο προορίζεται η εδώδιμη μεμβράνη. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται στοιχεία για τα κυριότερα συστατικά των υλικών των μεμβρανών.

1.5.1. Πολυσακχαρίτες

Οι πολυσακχαρίτες είναι ευρέως διαθέσιμα υλικά και για την παρασκευή εδώδιμων μεμβρανών χρησιμοποιούνται εξ αυτών περισσότερο η κυτταρίνη, η χιτοζάνη, τα παράγωγα αμύλου, τα παράγωγα πηκτίνης, εκχυλίσματα φυκιών, φυτικά κόμματα και κόμματα παραγόμενα με μικροβιακή ζύμωση (Bourtoom, 2008; Cha & Chinnan, 2010; Jancikova, Dordevic, Jamroz, Behalova, & Tremlova, 2020; Mohamed, El-Sakhawy, & El-Sakhawy, 2020; Simona et al., 2021).

Οι πολυσακχαρίτες δεν είναι τοξικά συστατικά και δεν προκαλούν αλλεργιογόνες αντιδράσεις, ενώ διαλύονται συνήθως στο νερό και παρουσιάζουν συχνά υψηλές μηχανικές ιδιότητες (Cazon, Velazquez, Ramirez, & Vazquez, 2017; B. Hassan et al., 2018; Kong, Degraeve, & Pui, 2022; Zhao et al., 2021).

Ένα αξιοσημείωτο πλεονέκτημα των πολυσακχαριτών είναι η συγκεκριμένη χημική δομή των επιμέρους συστατικών τμημάτων τους. Αυτό επιτρέπει την πρόβλεψη και τον έλεγχο των ιδιοτήτων των δημιουργούμενων επικαλύψεων. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις παρέχουν χαμηλό φραγμό έναντι της υγρασίας (Arnon-Rips & Poverenov, 2018; Simona et al., 2021). Είναι επίσης επιλεκτικά διαπερατοί από το οξυγόνο (O_2) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και επομένως περιορίζουν τη διαθεσιμότητα του O_2 και καθυστερούν την αναπνοή και την ωρίμανση πολλών φρούτων και λαχανικών (Cha & Chinnan, 2010; Ochoa-Velasco et al., 2021; Poverenov et al., 2014).

Πολυσακχαρίτες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις εδώδιμες μεμβράνες είναι οι ακόλουθοι:

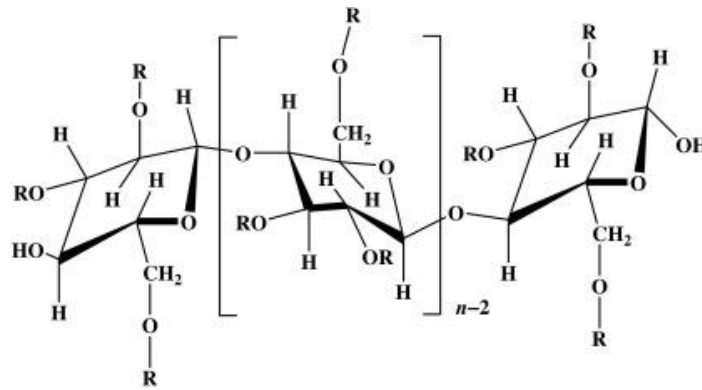
Κυτταρίνη και υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη (HPMC)

Η κυτταρίνη αποτελεί την πρώτη σε αφθονία στη φύση ανανεώσιμη πηγή πολυμερούς υλικού και έχει αναφερθεί ευρέως ως πρώτη ύλη για βιοαποικοδομήσιμες μεμβράνες, λόγω της ανανεωσιμότητας, του χαμηλού κόστους, της μη τοξικότητας, της βιοσυμβατότητας, της βιοδιασπασιμότητας και της χημικής της σταθερότητας. Η

κυτταρίνη μπορεί να εξαχθεί από ξύλο, βαμβάκι, κάνναβη και άλλα υλικά φυτικής προέλευσης, καθώς και να συντεθεί από μικροοργανισμούς. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά καθιστούν τις ίνες κυτταρίνης ως την πιο κοινή επιλογή για φυσικά πληρωτικά σε πλαστικά υλικά (Cazon et al., 2017; Cha & Chinnan, 2010). Οι τύποι μεμβρανών/επικαλύψεων που βασίζονται σε παράγωγα κυτταρίνης είναι συνήθως άγευστοι, εύκαμπτοι, άοσμοι, χαμηλής ενέργειας, διαφανείς, ανθεκτικοί σε έλαια και λίπη, υδρόφιλοι, με μέτρια συμπεριφορά απέναντι στη μεταφορά οξυγόνου και υγρασίας. Η μεθυλοκυτταρίνη (MC) είναι το λιγότερο υδρόφιλο παράγωγο κυτταρίνης με υψηλή αντοχή στο νερό (B. Hassan et al., 2018).

Οι μεμβράνες από υδροξυπροπυλοκυτταρίνη και υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη (hydroxypropyl methylcellulose, HPMC), η χημική δομή της οποίας φαίνεται στην Εικόνα 2, είναι πολύ αποτελεσματικοί φραγμοί οξυγόνου, διοξειδίου του άνθρακα και λιπιδίων, αλλά με χαμηλή αντίσταση στη μεταφορά υδρατμών. Ωστόσο, οι ιδιότητες φραγμού υδρατμών μπορούν να βελτιωθούν με την προσθήκη υδρόφοβων υλικών στο διάλυμα που σχηματίζει τη μεμβράνη, π.χ. λιπίδια. Επίσης, η μεθυλοκυτταρίνη και η HPMC έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν επικαλύψεις κατάλληλες για τηγανητά προϊόντα, λειτουργώντας και ως φραγμοί έναντι της απορρόφησης λίπους (Bilbao-Sainz, Avena-Bustillos, Wood, Williams, & McHugh, 2010b; Bilbao-Sainz, Bras, Williams, Sénechal, & Orts, 2011; Cazon et al., 2017; Marudova, Sotirov, Zhelyazkov, & Zsivanovits, 2021). Γενικώς, η υδροξυπροπυλοκυτταρίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά σε μεμβράνες λόγω των θερμοπλαστικών χαρακτηριστικών της (Bourtoom, 2008; Ghadermazi, Hamdipour, Sadeghi, Ghadermazi, & Asl, 2019; L. Zhang et al., 2021).

Συνοψίζοντας σε ό,τι αφορά την HPMC, πρόκειται για εμπορικό παράγωγο της κυτταρίνης, συχνά χρησιμοποιούμενο στην τεχνολογία των εδώδιμων μεμβρανών. Χρησιμοποιείται λόγω της μη διαλυτότητας της κυτταρίνης σε νερό, αλλά και της σταθερής κρυσταλλικής δομής της (Bilbao-Sainz et al., 2011; Ding, Zhang, & Li, 2015; Millo et al., 2021). Σχηματίζει διαφανείς, άχρωμες και άοσμες εδώδιμες μεμβράνες, ενώ αποτελεί ισχυρό φραγμό οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα. Αντιθέτως δεν αποτελεί αποτελεσματικό φραγμό υγρασίας, κάτι που μπορεί να βελτιωθεί με την προσθήκη υδρόφοβων ουσιών κατά την παρασκευή των μεμβρανών, όπως λιπιδίων. Έχει την ιδιότητα να σχηματίζει πηκτή μετά από θερμική επεξεργασία, αλλά και να επανέρχεται σε σταθερή δομή μετά από ψύξη (Malik & Mitra, 2021; Perone, Torrieri, Cavella, & Masi, 2013; Rosenbloom & Zhao, 2021; Song et al., 2021).

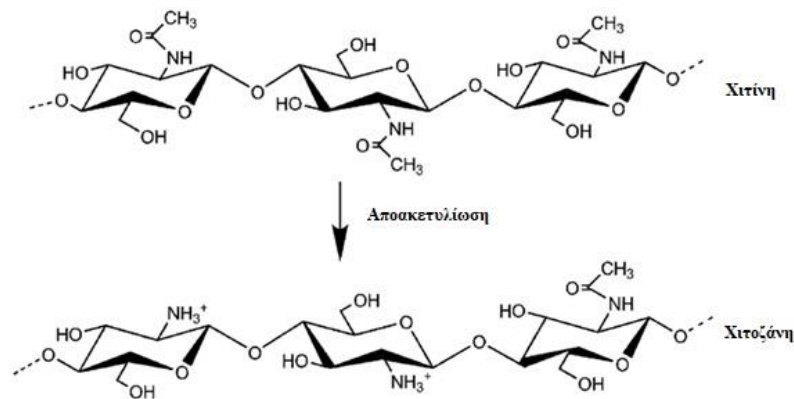


Εικόνα 2: Χημική δομή της υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνης, $R = H, -CH_3$ ή $-(OCH_2CHCH_3)_xOH$.

Χιτοζάνη

Η χιτοζάνη, της οποίας η χημική δομή φαίνεται στην Εικόνα 3, είναι ένας πολυσακχαρίτης, αποτελούμενος από τυχαίο καταμερισμό β-συνδεδεμένης D-γλυκοζαμίνης και N-ακετυλο-D-γλυκοζαμίνης. Παράγεται με αλκαλική N-αποακετυλίωση της χιτίνης, της οποίας η χημική δομή φαίνεται επίσης στην Εικόνα 3. Η χιτίνη βρίσκεται στον εξωσκελετό των καρκινοειδών και πολλών εντόμων και αποτελεί τον δεύτερο σε αφθονία πολυσακχαρίτη στη φύση μετά την κυτταρίνη. Έτσι, η χιτοζάνη διατίθεται στο εμπόριο από άφθονες ανανεώσιμες πηγές, κυρίως απόβλητα από τη βιομηχανία οστρακοειδών (Cazon et al., 2017; Yuan, Meng, Huang, Li, & Fu, 2021). Ως ανανεώσιμος πόρος που λαμβάνεται γενικώς από τα υποπροϊόντα της επεξεργασίας των καρκινοειδών (π.χ. γαρίδες, αστακός και καβούρι), έχει πολλά οφέλη, συμπεριλαμβανομένης της αντιβακτηριακής δράσης, της βιοσυμβατότητας και της ικανότητας σχηματισμού μεμβράνης (Cha & Chinnan, 2010; S. Kumar, Ye, Dobretsov, & Dutta, 2019).

Η χιτοζάνη μπορεί να σχηματίσει ημιπερατές επικαλύψεις, οι οποίες μειώνουν τους ρυθμούς αναπνοής και καθυστερούν την ωρίμανση στα φρούτα και στα λαχανικά. Ξεχωρίζει λόγω της μη τοξικότητάς της, της δυνατότητας να βιοδιασπάται και να είναι συμβατή με άλλες ουσίες, αλλά και να προσκολλάται εύκολα στα προϊόντα. Οι μεμβράνες από χιτοζάνη είναι διαυγείς, ανθεκτικές, εύκαμπτες και καλοί φραγμοί O_2 και CO_2 (Ahmed, Ahmad, & Ikram, 2014; Bourtoom, 2008; Elsabee & Abdou, 2013; Viacava, Cenci, & Ansorena, 2022). Ωστόσο, το γεγονός ότι οι μεμβράνες χιτοζάνης είναι εξαιρετικά διαπερατές από τους υδρατμούς αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα που περιορίζει τη χρήση τους, καθώς ο αποτελεσματικός έλεγχος της μεταφοράς υγρασίας είναι μία επιθυμητή ιδιότητα για τα περισσότερα τρόφιμα, ειδικά σε υγρά περιβάλλοντα (Priyadarshi & Rhim, 2020; Rajoka, Zhao, Mehwish, Wu, & Mahmood, 2019; Hongxia Wang, Qian, & Ding, 2018).

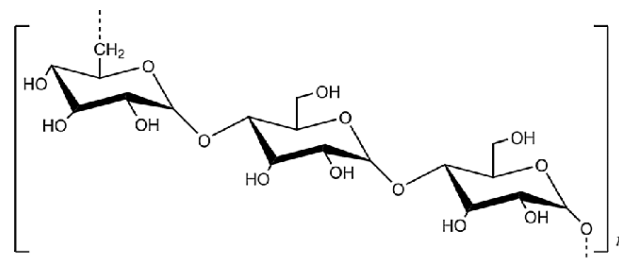


Εικόνα 3: Χημικές δομές της χιτίνης και της χιτοζάνης.

Πουλλουλάνη

Η πουλλουλάνη, της οποίας η χημική δομή φαίνεται στην Εικόνα 4, είναι ένα βιοπολυμερές που έχει προσελκύσει μεγάλη προσοχή τα τελευταία χρόνια λόγω των ιδιόμορφων χαρακτηριστικών της. Οι μεμβράνες και επικαλύψεις με βάση την πουλλουλάνη, σε συνδυασμό με γλουταθειόνη και χιτοολιγοσακχαρίτες, προσφέρουν αύξηση της διάρκειας ζωής σε διάφορα φρούτα. Η πουλλουλάνη είναι ένα πυκνωτικό που μπορεί να σχηματίσει ημιπερατές μεμβράνες, η γλουταθειόνη είναι ένας ισχυρός αναγωγικός παράγοντας και οι χιτοολιγοσακχαρίτες έχουν αντιβακτηριακή δράση (B. Hassan et al., 2018; S. Roy, Priyadarshi, & Rhim, 2021; J. Wu, Zhong, Li, Shoemaker, & Xia, 2013).

Η πουλλουλάνη διαθέτει σημαντική μηχανική αντοχή και άλλες λειτουργικές ιδιότητες, όπως συγκολλητικότητα, ικανότητα σχηματισμού μεμβράνης και ινών και ενζυμική αποικοδόμηση, αν και δεν προσβάλλεται από τα πεπτικά ένζυμα του ανθρώπινου εντέρου. Άλλες ιδιότητες αυτού του εξωπολυσακχαρίτη είναι η σταθερότητα των υδατικών διαλυμάτων του σε ένα ευρύ φάσμα pH, το χαμηλό ιζώδες σε σύγκριση με άλλους πολυσακχαρίτες, η αδυναμία σχηματισμού πηκτής και οι καλές ιδιότητες φραγμού οξυγόνου των παραγόμενων μεμβρανών (Farris, Unalan, Introzzi, Fuentes-Alventosa, & Cozzolino, 2014; Xiao, Lim, & Tong, 2012; Zhu, Sheng, Li, & Tong, 2013).



Εικόνα 4: Χημική δομή της πουλλουλάνης.

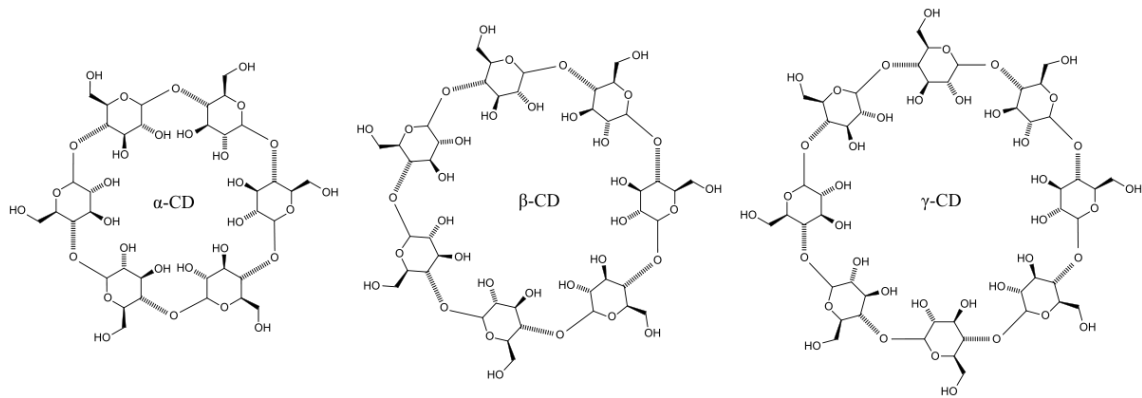
Κυκλοδεξτρίνη (CD)

Οι κυκλοδεξτρίνες (CD), οι χημικές δομές των οποίων φαίνονται στην Εικόνα 5, είναι ολιγοσακχαρίτες που αποτελούνται από μόρια D-γλυκοπυρανόζης, ενωμένα σε δακτύλιο. Οι α-, β- και γ-κυκλοδεξτρίνες είναι μακρομόρια, αποτελούμενα από 6, 7 και 8 μόρια D-γλυκοπυρανόζης αντίστοιχα, συνδεδεμένα μεταξύ τους με R-1,4 γλυκοζιτικούς δεσμούς (Szente & Fenyvesi, 2018; Zarandona, Barba, Guerrero, Caba, & Mate, 2020). Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία συμπλόκων εγκλεισμού, εγκλωβίζοντας στο εσωτερικό τους τμήματα άλλων μορίων. Έτσι προσδίδουν στα προϊόντα σταθερότητα και αντιοξειδωτική ή αντιμικροβιακή προστασία (Simionato, Domingues, Nerín, & Silva, 2019; Song et al., 2021).

Η εφαρμογή τους επεκτείνεται ραγδαία για τους εξής λόγους:

- Παράγονται από απλή ενζυμική διάσπαση του αμύλου, το οποίο βρίσκεται σε σχετική αφθονία στη φύση.
- Η τιμή τους είναι αρκετά χαμηλή.
- Μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα εγκλεισμού, εμπεριέχοντας ουσίες ιδιαίτερα σημαντικές για τη διατήρηση των προϊόντων.
- Είναι μη τοξικές ουσίες, που μπορούν να καταναλωθούν και να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανία τροφίμων, στη φαρμακοβιομηχανία, στη γεωργία, στην κοσμετολογία και σε άλλους τομείς.
- Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής (ΗΠΑ) χαρακτηρίζονται ως ασφαλείς (GRAS), ενώ στην Ευρώπη, όσον αφορά τις α- και γ-κυκλοδεξτρίνες, μπορούν να καταναλώνονται χωρίς να έχει καθοριστεί κάποια ποσότητα ως η ανώτατη επιτρεπόμενη ανά ημέρα. Για τη β-κυκλοδεξτρίνη, αυτή η ποσότητα ανέρχεται σε 0,5 mg/kg/ημέρα.

Η κυκλοδεξτρίνη χρησιμοποιείται ως αντιμικροβιακό πρόσθετο στις εδώδιμες μεμβράνες, ενώ έχει επίσης διαπιστωθεί ότι προσδίδει σταθερότητα, προστατεύει από αντιδράσεις όπως η οξείδωση και σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να μειώσει τα δύσοσμα συστατικά (off-flavors). Το τελευταίο χαρακτηριστικό είναι που καθιστά την κυκλοδεξτρίνη ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα ουσία σε εφαρμογές της τεχνολογίας τροφίμων αλλά και στη φαρμακοβιομηχανία (Higuera, López-Carballo, Hernández-Muñoz, Catalá, & Gavara, 2014; Munhuweyi, Caleb, Reenen, & Opara, 2018; X. Sun et al., 2014; Wicochea-Rodríguez et al., 2019; Ye et al., 2017). Προαπαιτούμενο για τη δημιουργία εδώδιμης μεμβράνης είναι προφανώς η συμβατότητα μεταξύ της κυκλοδεξτρίνης και των άλλων συστατικών της μεμβράνης.



Εικόνα 5: Χημικές δομές των α-, β- και γ-κυκλοδεξτρίνης.

Άμυλο

Το άμυλο αποτελείται από υπολείμματα ανυδρογλυκόζης και είναι ένα φυσικό υδατανθρακικό πολυμερές. Ως επί το πλείστον, το άμυλο αποτελείται από αμυλόζη που είναι ένα γραμμικό αλυσιδωτό πολυμερές και από αμυλοπηκτίνη που είναι ένα πολυμερές γλυκόζης με δομή διακλαδισμένης αλυσίδας (B. Hassan et al., 2018; Ochoa-Velasco et al., 2021). Το άμυλο χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία τροφίμων. Ειδικότερα, επιλέγεται για την παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων μεμβρανών, σε αντικατάσταση εν μέρει ή εξ ολοκλήρου πλαστικών πολυμερών, λόγω του χαμηλού κόστους του και των καλών μηχανικών ιδιοτήτων του (Basch, Jagus, & Flores, 2013; Bourtoom, 2008; Jiménez, Fabra, Talens, & Chiralt, 2012).

Οι μεμβράνες που αποτελούνται από άμυλο εφαρμόζονται εκτενώς, επειδή είναι διαφανείς, άοσμες, άγευστες και προσφέρουν υψηλό φραγμό έναντι O_2 και CO_2 . Ωστόσο, δεδομένου ότι είναι υδρόφιλο, οι μεμβράνες με βάση το άμυλο παρουσιάζουν υδατοδιαλυτότητα και χαμηλό φραγμό έναντι των υδρατμών (Chiumarelli & Hubinger, 2012; B. Hassan et al., 2018; Ochoa-Velasco et al., 2021).

Πηκτίνη

Η πηκτίνη είναι ένα από τα κύρια συστατικά των φυτικών κυττάρων και αποτελεί περίπου ένα τρίτο, επί ξηρού, του κυτταρικού τοιχώματος των φλοιών σε αρκετούς καρπούς (Cazon et al., 2017). Η πηκτίνη αποτελείται γενικά από γραμμικές αλυσίδες ομογαλακτουρονικής (α-1, 4-γαλακτουρονικό οξύ) αναμειγμένες με διακλαδισμένες αλυσίδες ραμνογαλακτουρονάνης (α-1, 4-γαλακτουρονικό οξύ έως α-1,2-ραμνόζη) (οι ουδέτεροι κλάδοι σακχάρου είναι συνδεδεμένοι μέσω υπολειμμάτων ραμνόζης) (Conforti & Zinck, 2002; B. Hassan et al., 2018; Jovanovic et al., 2021).

Οι μεμβράνες με βάση την πηκτίνη διαθέτουν ικανοποιητικές ιδιότητες φραγμού αερίων και έχουν χρησιμοποιηθεί για την επιβράδυνση της απώλειας υγρασίας και της μεταφοράς λιπιδίων, παρότι δεν παρουσιάζουν αρκετά καλές ιδιότητες φραγμού νερού.

Επιπλέον, η πηκτίνη δεν έχει αντιμικροβιακές ιδιότητες. Μεμβράνες που είχαν παραχθεί από καθαρή πηκτίνη ευνόησαν τη μικροβιακή ανάπτυξη, επειδή η πηκτίνη αποτελεί πηγή άνθρακα για τους μύκητες και τα βακτήρια (Cazon et al., 2017; Y. Chen et al., 2020; Gai et al., 2013; Jovanovic et al., 2021; Vartiainen, Vähä-Nissi, & Harlin, 2014).

1.5.2. Πρωτεΐνες

Οι πρωτεΐνες παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων και επομένως μπορούν να εξυπηρετήσουν διάφορες ανάγκες για επικάλυψη προϊόντων διατροφής. Οι εδώδιμες πρωτεΐνες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι η ζελατίνη, η καζεΐνη, η πρωτεΐνη ορού γάλακτος, η ζελατίνη καλαμποκιού, η γλουτένη σίτου, η πρωτεΐνη σόγιας, η πρωτεΐνη φασολιών και η πρωτεΐνη φιστικιών (Arnon-Rips & Poverenov, 2018; Mohamed et al., 2020). Οι πρωτεϊνικές επικαλύψεις παρέχουν αποτελεσματικό φραγμό έναντι του O₂ και του CO₂ αλλά όχι έναντι του νερού. Έτσι, οι πρωτεϊνικές μεμβράνες είναι αναμενόμενο να αποτελούν υψηλά φράγματα κατά του οξυγόνου σε χαμηλή σχετική υγρασία (RH%) (Bourtoom, 2008; Cha & Chinnan, 2010; Guimaraes, Ramos, Cerqueira, Venancio, & Abrunhosa, 2020). Οι πρωτεΐνες μπορούν επίσης να ενισχύσουν τις μηχανικές ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών. Ωστόσο, μπορούν να προκαλέσουν αλλεργικές αντιδράσεις, το οποίο περιορίζει τη χρήση τους (Arnon-Rips & Poverenov, 2018; Tkaczewska, 2020).

Πρωτεΐνες που είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν σε εδώδιμες μεμβράνες είναι οι ακόλουθες:

Ζελατίνη

Η ζελατίνη λαμβάνεται με ελεγχόμενη υδρόλυση από την ινώδη αδιάλυτη πρωτεΐνη, το κολλαγόνο, το οποίο βρίσκεται ευρέως στη φύση ως κύριο συστατικό του δέρματος, των οστών και του συνδετικού ιστού. Η ζελατίνη αποτελείται από μία μοναδική αλληλουχία αμινοξέων (Bourtoom, 2008; Cha & Chinnan, 2010; Gomez-Guillen et al., 2009). Οι μεμβράνες που σχηματίζονται με τη χρήση πηγών ζελατίνης ως πρωτεύοντος βιοπολυμερούς είναι χαμηλού κόστους και εύκολα διαθέσιμες (B. Hassan et al., 2018; Poverenov et al., 2014). Οι φυσικές ιδιότητες της ζελατίνης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από δύο παράγοντες: (i) τη σύνθεση αμινοξέων που τη συνθέτουν και (ii) την κατανομή του μοριακού βάρους, η οποία εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τις συνθήκες επεξεργασίας (Gomez-Guillen et al., 2009). Επίσης, η ζελατίνη είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό επίστρωσης λόγω των δυνατοτήτων σχηματισμού μεμβράνης ή πηκτής καθώς και της αντοχής της στην ξήρανση, το φως και το οξυγόνο (D. Yu, Regenstein, & Xia, 2018).

Οι μεμβράνες που παράγονται από ζελατίνη παρουσιάζουν υψηλή διαφάνεια και καλές μηχανικές ιδιότητες και ιδιότητες φραγμού. Όπως ισχύει και για άλλες επικαλύψεις, η ζελατίνη έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί ως φορέας αντιοξειδωτικών ή

αντιβακτηριακών παραγόντων (Benbettaïeb, Tanner, Cayot, Karbowiak, & Debeaufort, 2018; Jridi et al., 2020; Rezaee, Askari, EmamDjomeh, & Salami, 2018; Shankar, Teng, Li, & Rhim, 2015; Xu et al., 2021; Ye et al., 2017; D. Yu et al., 2018).

Ζεΐνη καλαμποκιού

Η ζεΐνη είναι η πιο σημαντική πρωτεΐνη του καλαμποκιού και ανήκει στην κατηγορία των προλαμινών. Βρίσκεται σε στερεή μορφή και είναι αδιάλυτη στο νερό. Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία μεμβρανών, διαλύεται σε 70-80% αιθανόλη. Οι μεμβράνες ζεΐνης διαθέτουν πολύ καλές ιδιότητες και είναι βιοαποικοδομήσιμες (B. Hassan et al., 2018; Tkaczewska, 2020). Ειδικότερα, η ζεΐνη είναι ένα σχετικά υδρόφοβο και θερμοπλαστικό υλικό, η υδρόφοβη φύση του οποίου σχετίζεται με την υψηλή περιεκτικότητά του σε μη πολικά αμινοξέα. Κατά συνέπεια, οι μεμβράνες ζεΐνης αποτελούν πολύ καλούς φραγμούς έναντι της υγρασίας. (Bourtoom, 2008; Cha & Chinnan, 2010).

Γλουτένη σίτου

Η γλουτένη σίτου είναι ένας γενικός όρος για τις αδιάλυτες στο νερό πρωτεΐνες του αλεύρου σίτου, οι οποίες αποτελούνται από ένα μείγμα μορίων πολυπεπτιδίων και θεωρούνται σφαιρικές πρωτεΐνες. Η συνοχή και η ελαστικότητα της γλουτένης προσδίδουν σταθερότητα στο ζυμάρι σιτάλευρου και διευκολύνουν τον σχηματισμό μεμβράνης. Η γλουτένη σίτου περιέχει τα τμήματα προλαμίνης και γλουτελίνης των πρωτεϊνών αλεύρου σίτου που συνήθως αναφέρονται ως γλιαδίνη και γλουτενίνη αντίστοιχα (Bourtoom, 2008; B. Hassan et al., 2018; Mohamed et al., 2020). Τα υλικά με βάση τη γλουτένη σίτου χαρακτηρίζονται ως ομοιογενή, διαφανή, μηχανικά ισχυρά και σχετικά αδιάλυτα στο νερό. Ωστόσο, ορισμένες αλληλουχίες αμινοξέων σε πρωτεΐνες γλιαδίνης και γλουτενίνης είναι υπεύθυνες για την πάθηση της κοιλιοκάκης και τις αλλεργίες στο σιτάρι. Αυτός είναι ένας σημαντικός περιορισμός για τη χρήση τους σε εδώδιμα υλικά (Beg, Pickering, & Weal, 2005; Cha & Chinnan, 2010; El-Wakil, Hassan, Abou-Zeid, & Dufresne, 2015; Murrieta-Martínez et al., 2018).

Πρωτεΐνη ορού γάλακτος

Η πρωτεΐνη ορού γάλακτος προέρχεται από το παραπροϊόν της τυροκομίας και χρησιμοποιείται λόγω των ιδιοτήτων φραγμού οξυγόνου, αρωμάτων και ελαίου και της βιοδιασπασιμότητάς της (Gounga, Xu, & Wang, 2007; B. Hassan et al., 2018; D. Yu et al., 2018). Επιπλέον, η πρωτεΐνη ορού γάλακτος διαθέτει το πλεονέκτημα της παρουσίας λακτοϋπεροξειδάσης (LPO), η οποία έχει ευρέως φάσματος αντιβακτηριακή δράση (Guimarães et al., 2020; D. Yu et al., 2018).

Οι φυσικές πρωτεΐνες ορού γάλακτος είναι σφαιρικές, περιέχουν ελεύθερη θειόλη και υδρόφοβες ομάδες μέσα στο μόριο, ενώ η θερμική μετουσίωση προκαλεί το ξεδίπλωμα της πρωτεΐνης και την απελευθέρωση των εσωτερικών λειτουργικών ομάδων. Λόγω αυτών των διαφορών στη δομή, τα διαλύματα μετουσιωμένου ορού γάλακτος έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν πυκνές και ισχυρές μεμβράνες. Ωστόσο, οι μεμβράνες από φυσικό ορό γάλακτος παρουσιάζουν υψηλή διαπερατότητα σε O_2 και υδρατμούς (Gounga, Xu, & Wang, 2010; Guimarães et al., 2020; Marquez et al., 2017; Murrieta-Martínez et al., 2018).

1.5.3. Λιπίδια

Τα λιπίδια είναι εξαιρετικά φράγματα κατά της μεταφοράς της υγρασίας, ωστόσο παρουσιάζουν κάποια μειονεκτήματα όπως ευθραυστότητα, έλλειψη ομοιογένειας και παρουσία οπών και ρωγμών στην επιφάνεια της επικάλυψης. Τα λιπίδια, αναμειγμένα με πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες, παράγουν μεμβράνες με υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες και ιδιότητες φραγμού (Bourtoom, 2008; B. Hassan et al., 2018; Khwaldia, Arab-Tehrany, & Desobry, 2010). Οι λιπιδικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για επικαλύψεις αποτελούνται από ακετυλιωμένα μονογλυκερίδια, φυσικό κερί και επιφανειοδραστικές ουσίες. Τα πιο αποτελεσματικά λιπίδια είναι το κερί παραφίνης και το κερί μέλισσας (Bourtoom, 2008; Mohamed et al., 2020; Rhim, 2004). Λόγω της υδρόφοβης φύσης τους, τα λιπίδια παρουσιάζουν ενισχυμένες ιδιότητες φραγμού έναντι της υγρασίας, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στην πρόληψη της αλλοίωσης των τροφίμων. Μπορούν επίσης να προσθέσουν ελκυστική λάμψη στην επιφάνεια των επικαλυμμένων προϊόντων διατροφής (Arnon-Rips & Poverenov, 2018; Millo et al., 2021).

Οι λειτουργικές ιδιότητες των μεμβρανών που περιέχουν λιπίδια επηρεάζονται από τη χημική δομή, το επίπεδο κορεσμού, το μήκος της αλυσίδας, το σχήμα και τη διάσταση των λιπιδικών κρυστάλλων (Cha & Chinnan, 2010; Chiralt & Atar, 2016; Shih, Daigle, & Champagne, 2011).

Λιπίδια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις εδώδιμες μεμβράνες είναι τα ακόλουθα:

Κηροί

Υπάρχουν διάφορα είδη κηρών. Το κερί παραφίνης προέρχεται από κλάσμα απόσταξης ακατέργαστου πετρελαίου και αποτελείται από ένα μείγμα στερεών υδρογονανθράκων, το οποίο προκύπτει από καταλυτικό πολυμερισμό αιθυλενίου. Οι μεμβράνες με βάση το κερί παραφίνης εφαρμόζονται συνήθως σε τυριά, ωμά φρούτα και λαχανικά. Το κερί καρναούμπα είναι ένα εξίδρωμα από φύλλα φοίνικα (*coproernica cerifera*). Το κερί μέλισσας (λευκό κερί) παράγεται φυσικά από μέλισσες. Το κερί καντελίλια λαμβάνεται από το φυτό καντελίλια.

Οι κηροί χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία φραγμού έναντι των αερίων και της υγρασίας και για τη βελτίωση της εμφάνισης της επιφάνειας διαφόρων τροφίμων (π.χ. τη γυαλάδα στα γλυκά). Όταν εφαρμόζονται ως παχύ στρώμα, πρέπει να αφαιρούνται πριν από την κατανάλωση. Όταν χρησιμοποιούνται όμως σε λεπτές στρώσεις, θεωρούνται εδώδιμα υλικά (Bourtoom, 2008; Cha & Chinnan, 2010; B. Hassan et al., 2018; Shih et al., 2011; Simona et al., 2021).

Ακετογλυκερίδια

Τα ακετογλυκερίδια χρησιμοποιούνται σε εδώδιμες μεμβράνες ως γαλακτωματοποιητές και για την αύξηση της πρόσφυσης μεταξύ δύο συστατικών με διαφορετική υδροφοβικότητα (Cha & Chinnan, 2010; Vartiainen et al., 2014). Ακετογλυκερίδιο προκύπτει με ακετυλίωση της μονοστερικής γλυκερίνης. Συγκεκριμένα, η αντίδρασή της με οξικό ανυδρίτη αποδίδει 1-στεατοδιακετίνη. Το ακετυλιωμένο αυτό μονογλυκερίδιο εμφανίζει το μοναδικό χαρακτηριστικό της μετάβασης από τη ρευστή κατάσταση σε ένα εύκαμπτο στερεό που μοιάζει με κερί. Αυτοί οι τύποι μεμβρανών και επικαλύψεων έχουν μικρότερη διαπερατότητα ατμών από τις μεμβράνες και τις επικαλύψεις πολυσακχαριτών (Bourtoom, 2008; B. Hassan et al., 2018; Yan, Hou, Guo, & Dong, 2012). Επιπλέον, με την προσθήκη παλμιτικού, στεατικού, λαυρικού οξέος και στεατυλικής αλκοόλης στις μεμβράνες, ενισχύονται σημαντικά οι ιδιότητες φραγμού έναντι της υγρασίας (Cha & Chinnan, 2010).

Πίνακας 1: Παραδείγματα υλικών που χρησιμοποιούνται στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες.

Κατηγορία	Υλικό	Ιδιότητες που προσδίδονται στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες	Βιβλιογραφία
Πολυσακχαρίτες	Κυτταρίνη	Διαφανής Άγευστη, άοσμη Καλές ιδιότητες φραγμού οξυγόνου	(Bourtoom, 2008; Cazon et al., 2017; Cha & Chinnan, 2010; B. Hassan et al., 2018)
	Χιτοζάνη	Καλές ιδιότητες φραγμού οξυγόνου Καλές μηχανικές ιδιότητες	(Bourtoom, 2008; Cazon et al., 2017; Cha & Chinnan, 2010; Elsabee & Abdou, 2013; B. Hassan et al., 2018; S. Kumar et al., 2020; L. Sun et al., 2018)
	Πουλλουράνη	Διαφανής Καλές ιδιότητες φραγμού οξυγόνου	(F. Chen & Chi, 2021; Farris et al., 2014; B. Hassan et al., 2018; Priyadarshi, Riahi, & Rhim, 2022)
	Κυκλοδεξτρίνη	Διαφανής Άοσμη Αντιμικροβιακή δράση	(Simionato et al., 2019; Song et al., 2021; Szente & Fenyvesi, 2018; Zarandona et al., 2020)
	Άμυλο	Διαφανής Άγευστη, άοσμη Καλές ιδιότητες φραγμού οξυγόνου	(Bajer & Burkowska-But, 2022; Cazon et al., 2017; B. Hassan et al., 2018; Ochoa-Velasco et al., 2021)
	Πηκτίνη	Καλές ιδιότητες φραγμού οξυγόνου Καλές ιδιότητες φραγμού υδρατμών	(Cazon et al., 2017; Y. Chen et al., 2020; B. Hassan et al., 2018; Jovanovic et al., 2021)

Πρωτεΐνες	Ζελατίνη	Διαφανής Καλές ιδιότητες φραγμού οξυγόνου Καλές ιδιότητες φραγμού υδρατμών Καλές μηχανικές ιδιότητες	(Bourtoom, 2008; Fu et al., 2021; Gomez-Guillen et al., 2009; Jridi et al., 2020; Ye et al., 2017)
	Ζεΐνη καλαμποκιού	Καλές ιδιότητες φραγμού υδρατμών	(Cha & Chinnan, 2010; B. Hassan et al., 2018; Tkaczewska, 2020)
	Γλουτένη σίτου	Διαφανής Καλές μηχανικές ιδιότητες	(El-Wakil et al., 2015; Mohamed et al., 2020; Murrieta-Martinez et al., 2018)
	Πρωτεΐνη ορού γάλακτος	Καλές ιδιότητες φραγμού οξυγόνου Καλές ιδιότητες φραγμού υδρατμών Καλές μηχανικές ιδιότητες	(Angor, 2014; Guimarães et al., 2020; Muley & Singhal, 2020)
Λιπίδια	Κηροί	Καλές ιδιότητες φραγμού οξυγόνου Καλές ιδιότητες φραγμού υδρατμών	(Bourtoom, 2008; Filho et al., 2020; Simona et al., 2021)
	Ακετογλυκερίδια	Καλές ιδιότητες φραγμού υδρατμών	(Cha & Chinnan, 2010; B. Hassan et al., 2018; L. Zhang et al., 2021)

1.6. Μέθοδοι εφαρμογής εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε προϊόντα διατροφής

Η μέθοδος εφαρμογής της επικάλυψης είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το κόστος και την αποτελεσματικότητα αυτής. Η βέλτιστη μέθοδος εγγυάται την πλήρη κάλυψη του τροφίμου και κατά συνέπεια τη σημαντική παράταση της διάρκειας ζωής του (Costa, Maciel, Teixeira, Vicente, & Cerqueira, 2018; Skurtys et al., 2014). Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες πρέπει να είναι ομοιόμορφες και ελεύθερες ελαττωμάτων, προκειμένου να βελτιστοποιούνται οι λειτουργίες τους. Οι κύριες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη τροφίμων είναι:

- ο ψεκασμός (και ο ηλεκτροστατικός ψεκασμός)
- η εμβάπτιση

Άλλες μέθοδοι είναι:

- το βούρτσισμα
- το ατομικό περιτύλιγμα
- η χύτευση με διαλύτη
- η εξώθηση
- η επάλειψη
- η ενυδάτωση λεπτής μεμβράνης
- η επεξεργασία σε ρευστοποιημένη κλίνη

(Andrade et al., 2012; Costa et al., 2018; Kadzinska, Janowicz, Kalisz, Brys, & Lenart, 2019; Kurek, Scetar, & Galic, 2017; Raghav et al., 2016; Skurtys et al., 2014).

Στη συνέχεια περιγράφονται αναλυτικά οι τεχνικές του ψεκασμού και της εμβάπτισης.

1.6.1. Ψεκασμός και ηλεκτροστατικός ψεκασμός

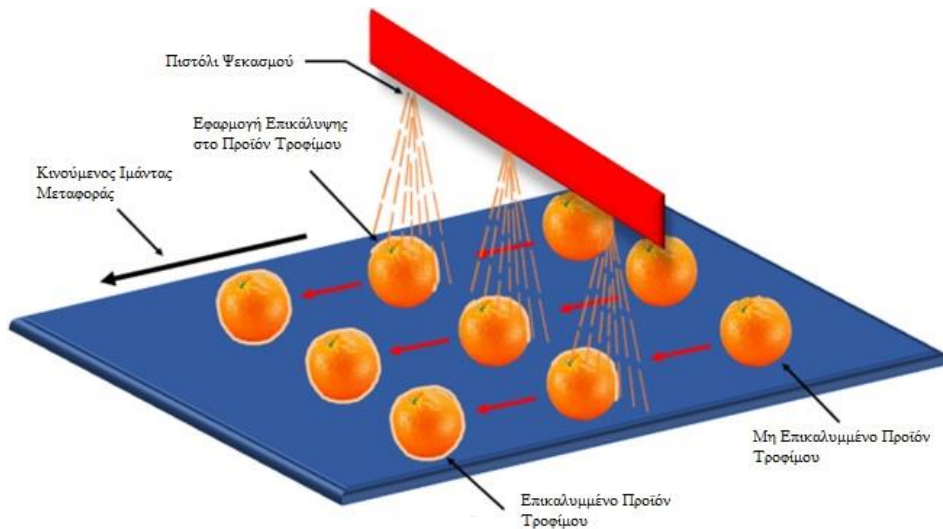
Η συγκεκριμένη μέθοδος περιλαμβάνει τον ψεκασμό ολόκληρης της επιφάνειας του προϊόντος με το διάλυμα από το οποίο θα προκύψει η εδώδιμη επικαλυπτική μεμβράνη.

Η διαδικασία του ψεκασμού, παράδειγμα της οποίας φαίνεται στην Εικόνα 6, περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- Τοποθέτηση των τροφίμων σε περιστρεφόμενη πλατφόρμα.
- Ψεκασμό της επιφάνειας με το διάλυμα, χρησιμοποιώντας πιστόλι ψεκασμού. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για διάλυμα χαμηλού ιξώδους, το οποίο μπορεί εύκολα να ψεκαστεί υπό υψηλή πίεση (60-80 psi). Το τελικό μέγεθος της σταγόνας, άρα και η ποιότητα της επικάλυψης, εξαρτάται από το πιστόλι ψεκασμού και το ακροφύσιο, καθώς και από τη θερμοκρασία, τον ρυθμό ροής αέρα και υγρού, την υγρασία του εισερχόμενου αέρα και το διάλυμα του πολυμερούς (Costa et al., 2018; Skurtys et al., 2014). Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας μπορεί να αυξηθεί με τη χρήση ηλεκτροστατικού ψεκασμού (Andrade et al., 2012). Το κλασικό σύστημα ψεκασμού μπορεί να παράγει λεπτό ψεκασμό με διάμετρο σταγόνας έως και 20 μm, ενώ ο ηλεκτροστατικός ψεκασμός μπορεί να παράγει ομοιόμορφα σωματίδια κάτω από 100 nm από διαλύματα πολυμερών και βιοπολυμερών (Kadzinska et al., 2019; Skurtys et al., 2014).
- Επανάληψη της διαδικασίας αρκετές φορές για να εξασφαλιστεί η ομοιόμορφη επικάλυψη.
- Στέγνωμα/ξήρανση, είτε σε θερμοκρασία δωματίου είτε με ξηραντήρα, μετά από το οποίο/την οποία σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα επικάλυψης στην επιφάνεια του προϊόντος (Kurek et al., 2017; Ribeiro, Estevinho, & Rocha, 2021).

Οι εφαρμογές ψεκασμού είναι κατάλληλες όπου απαιτούνται δύο ή περισσότερες διαδοχικές εφαρμογές. Όταν ο στόχος είναι να επιτευχθεί μία λεία και ομοιόμορφη επικάλυψη, ο ψεκασμός θεωρείται ως η ενδεδειγμένη μέθοδος (Andrade et al., 2012; Costa et al., 2018; Ribeiro et al., 2021).

Σε αντίθεση με άλλες μεθόδους, η επικάλυψη δια ψεκασμού μπορεί να λειτουργήσει σε μεγάλες επιφάνειες. Η κάτω επιφάνεια του προϊόντος μπορεί να επικαλυφθεί μετά την εφαρμογή της επικάλυψης και του στεγνώματος στην άνω επιφάνεια (Kadzinska et al., 2019; Skurtys et al., 2014).



Εικόνα 6: Παράδειγμα επικάλυψης τροφίμου με εφαρμογή της τεχνικής του ψεκασμού.

1.6.2. Εμβάπτιση

Στην περίπτωση αυτή η επικάλυψη πραγματοποιείται με εμβάπτιση του προϊόντος στο διάλυμα του εδώδιμου πολυμερούς.

Πρόκειται για μία αρκετά απλή και οικονομική διαδικασία (παράδειγμα της οποίας φαίνεται στην Εικόνα 7), που περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

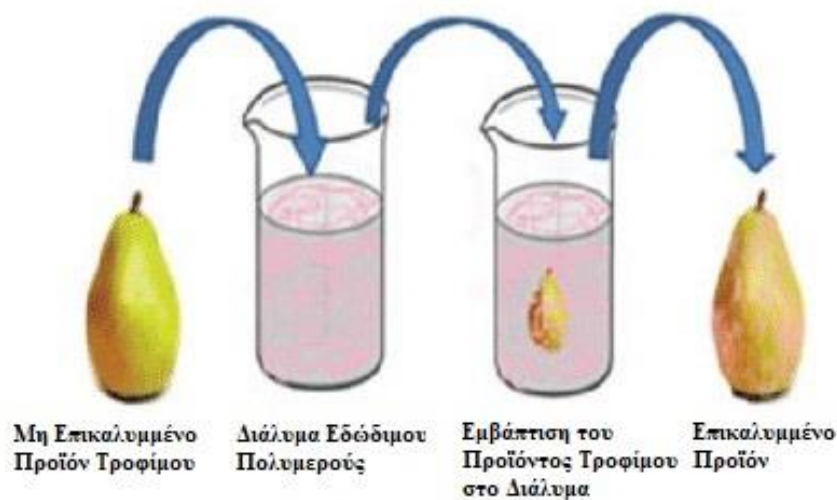
- Βύθιση του προϊόντος στο διάλυμα, ώστε να καλύπτεται ολόκληρη η επιφάνειά του.
- Παραμονή στο διάλυμα για ορισμένο χρονικό διάστημα, που κυμαίνεται γενικά από 2 έως 3 min. Η πυκνότητα, το ιξώδες και η επιφανειακή τάση του διαλύματος έχουν σημαντική επιρροή στο χρόνο παραμονής και στο τελικό αποτέλεσμα της εμβάπτισης (Costa et al., 2018; Umaraw et al., 2020).
- Εξαγωγή του προϊόντος από το διάλυμα και αφαίρεση της περίσσειας της επικάλυψης.
- Αποστράγγιση ή/και ξήρανση, είτε σε θερμοκρασία δωματίου είτε με ξηραντήρα, μετά από την οποία σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα επικάλυψης στην επιφάνεια του προϊόντος.

Η εν λόγω μέθοδος είναι ενδεδειγμένη όταν τα προϊόντα απαιτούν ολική επικάλυψη. Γύρω από πολύπλοκες και τραχιές επιφάνειες επιτρέπει την επίτευξη βέλτιστης ομοιομορφίας. Επίσης, μεταξύ των μεθόδων επικάλυψης, μόνο η εμβάπτιση μπορεί να σχηματίσει επικαλύψεις μεγάλου πάχους.

Είναι όμως δυνατό να προκύψουν διάφορα προβλήματα κατά την εφαρμογή της μεθόδου της εμβάπτισης, όπως αραιώση της επικάλυψης, συσσώρευση θραυσμάτων ή ρύπων και ανάπτυξη μικροοργανισμών στη δεξαμενή εμβάπτισης. Οι επικαλύψεις που λαμβάνονται είναι συνήθως μεγάλου πάχους, γεγονός που είναι δυνατό να προκαλέσει προβλήματα με την αναπνοή και την αποθήκευση των προϊόντων. Ένα άλλο μειονέκτημα της μεθόδου εμβάπτισης είναι ότι το διάλυμα μπορεί να αραιώσει το

εξωτερικό στρώμα της επιφάνειας του τροφίμου και να βλάψει τη λειτουργικότητά του (Andrade et al., 2012; Umaraw et al., 2020). Επίσης, κατά την εφαρμογή εδώδιμων επικαλύψεων σε ορισμένα τρόφιμα (π.χ. σε ελαφρώς επεξεργασμένα φρούτα) είναι δύσκολο να επιτευχθεί καλή πρόσφυση της επικάλυψης στην επιφάνειά τους (Pavinatto et al., 2020; Skurtys et al., 2014).

Τέλος, η ταυτόχρονη εφαρμογή αντιμικροβιακών παραγόντων στην επιφάνεια των τροφίμων έχει αποδειχθεί λιγότερο αποτελεσματική με αυτή τη μέθοδο, καθώς υπάρχει απώλεια δραστηριότητας λόγω έκπλυσης των συστατικών των τροφίμων, ενζυματικής δραστηριότητας και αντίδρασης με άλλα συστατικά τους (Kadzinska et al., 2019; Kurek et al., 2017; Pittol, Tomacheski, Simões, Ribeiro, & Santana, 2017; Skurtys et al., 2014).



Εικόνα 7: Παράδειγμα επικάλυψης τροφίμου με εφαρμογή της τεχνικής της εμβάπτισης.

1.7. Ασφάλεια χρήσης των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών

Το μόνο θέμα ασφάλειας σε σχέση με τις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες αφορά στα υλικά από τα οποία παρασκευάζονται. Τα υλικά αυτά υπάγονται στην ευρύτερη κατηγορία των υλικών που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία τροφίμων και επομένως υπόκεινται στις ίδιες διαδικασίες ελέγχου καταλληλότητας:

- Ένα εδώδιμο πολυμερές αναγνωρίζεται γενικώς ως ασφαλές (generally recognized as safe, GRAS) για χρήση σε εδώδιμες μεμβράνες εάν το υλικό έχει προηγουμένως προσδιοριστεί ως GRAS και η εφαρμογή του σε εδώδιμες μεμβράνες είναι σύμφωνη με τις τρέχουσες καλές πρακτικές παραγωγής (να παρασκευάζεται και να αντιμετωπίζεται ως συστατικό τροφίμων και να χρησιμοποιείται σε ποσότητες όχι μεγαλύτερες από εκείνες που είναι απαραίτητες για την αποτελεσματικότητά του) και εντός των ορίων που καθορίζονται από τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων (Food and Drug Administration, FDA).

- Εάν το υλικό που χρησιμοποιείται στις εδώδιμες μεμβράνες δεν είναι επί του παρόντος GRAS αλλά ο κατασκευαστής μπορεί να αποδείξει την ασφάλειά του, τότε ο κατασκευαστής μπορεί είτε να υποβάλει αίτηση επιβεβαίωσης GRAS στον FDA είτε να το προωθήσει στην αγορά χωρίς έγκριση από τον FDA.
- Ο κατασκευαστής δεν χρειάζεται να αποδείξει ότι η χρήση του εδώδιμου πολυμερούς σε εδώδιμες μεμβράνες είναι GRAS εάν το υλικό έχει λάβει άδεια από τον FDA πριν από το 1958.
- Τέλος, εάν το υλικό δεν μπορεί να αποδειχθεί ότι είναι GRAS ή δεν έχει άδεια από τον FDA πριν από το 1958, τότε, πριν από τη χρήση του, ο κατασκευαστής πρέπει να υποβάλει στον FDA αίτηση και να λάβει έγκριση της χρήσης του υλικού ως πρόσθετου τροφίμων.

Όσοι ασχολούνται με την επεξεργασία τροφίμων και ενδιαφέρονται για την εφαρμογή πρωτεϊνικών μεμβρανών, πρέπει να λαμβάνουν υπόψη ότι ορισμένοι καταναλωτές έχουν δυσανεξία στη γλουτένη σίτου, αλλεργίες σε πρωτεΐνες γάλακτος ή δυσανεξία στη λακτόζη. Η χρήση τέτοιου είδους μεμβρανών ως επικαλύψεων σε τρόφιμα πρέπει να δηλώνεται στον καταναλωτή, όσο μικρή και αν είναι η χρησιμοποιούμενη ποσότητα. Η θρεπτική ποιότητα των υλικών που χρησιμοποιούνται για εδώδιμες μεμβράνες δύναται να επηρεάζεται, αρνητικά ή θετικά, από τη θερμοκρασία, το pH ή/και τους διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην παρασκευή των μεμβρανών. Ουσιαστικά, οι εδώδιμες μεμβράνες μπορούν να λειτουργούν ως φορείς συμπληρωμάτων διατροφής και οι πρωτεϊνικές μεμβράνες, ανάλογα με την ποιότητα της πρωτεΐνης, μπορούν να προσφέρουν σημαντική διατροφική αξία στα τρόφιμα (Bouwmeester, Brandhoff, Marvin, Weigel, & Peters, 2014; X. Chen, Chen, Xu, & Yam, 2019; Martirosyan & Schneider, 2014; Tzia, Tasios, Chranioti, & Giannou, 2015; Vargas, Marczak, Flôres, & Mercali, 2022).

Τέλος, οι εδώδιμες μεμβράνες αποτελούν αποτελεσματικούς φορείς αντιμικροβιακών ουσιών, που βελτιώνουν τη μικροβιακή σταθερότητα τόσο των ίδιων των μεμβρανών όσο και των τροφίμων (Fontecha-Umaña, Ríos-Castillo, Ripolles-Avila, & Rodríguez-Jerez, 2020; Rocha et al., 2013).

1.8.Ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών

Για να είναι οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες κατάλληλες προς χρήση θα πρέπει να ικανοποιούν συγκεκριμένες ιδιότητες, τόσο οι ίδιες όσο και τα διαλύματα από τα οποία προέρχονται. Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να ταξινομηθούν σε έξι κατηγορίες:

- φυσικοχημικές ιδιότητες διαλύματος και μεμβράνης/πάχος μεμβράνης
- οπτικές ιδιότητες μεμβράνης
- μηχανικές ιδιότητες μεμβράνης
- ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού μεμβράνης
- θερμικές ιδιότητες μεμβράνης
- μικροδομικές ιδιότητες μεμβράνης.

1.8.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχους μεμβρανών

pH διαλύματος

Το pH του διαλύτη ή της υγρής φάσης είναι πολύ σημαντικό για τις εδώδιμες μεμβράνες, και ειδικά στα πρωτεϊνικά διαλύματα. Οι πρωτεΐνες επηρεάζονται από τις μεταβολές του pH, επειδή έχουν διπολικό χαρακτήρα. Βάσει των πρωτεϊνικών ιδιοτήτων, το pH μπορεί να επιλεγεί, έτσι ώστε να επιτευχθεί ιξώδες κατάλληλο για την ικανοποιητική χύτευση και την ομοιογένεια της εδώδιμης μεμβράνης. Επιπλέον, οι ιδιότητες της εδώδιμης μεμβράνης δύνανται να διαφοροποιούνται ανάλογα με το αν το pH του διαλύματος είναι πιο αλκαλικό ή πιο όξινο (Embuscado & Huber, 2009; Siracusa, Rocculi, Romani, & Rosa, 2008).

Ιξώδες διαλύματος

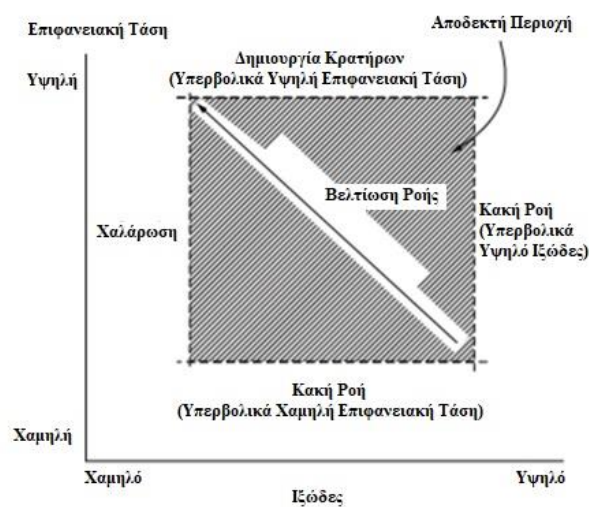
Η αξιολόγηση της ρεολογικής συμπεριφοράς του διαλύματος, από το οποίο θα προκύψει η εδώδιμη μεμβράνη, είναι ζωτικής σημασίας κατά τη διαδικασία της επεξεργασίας. Το ιξώδες, δηλαδή η αντίσταση στη ροή, αποτελεί το πιο σημαντικό ρεολογικό χαρακτηριστικό των υγρών, και επομένως των επικαλύψεων. Ακόμη πιο σημαντικό είναι το πώς μεταβάλλεται το ιξώδες κατά τη διάρκεια της επίστρωσης (Embuscado & Huber, 2009; Tracton, 2007a). Εάν το ιξώδες είναι πολύ υψηλό, τότε είναι πιθανό να μη γίνει αρκετά ομοιογενής η εδώδιμη μεμβράνη και να μην είναι ικανοποιητικό το αποτέλεσμα μετά την ξήρανση. Εάν το ιξώδες είναι πολύ χαμηλό, τότε μπορεί να γίνει μη επιθυμητή απορρόφηση από το τρόφιμο (Plackett, 2011; Tracton, 2006). Η μέτρηση του ιξώδους μπορεί να πραγματοποιηθεί με ρεόμετρο ή με συσκευή μέτρησης ιξώδους (Tracton, 2007b).

Επιφανειακή τάση διαλύματος

Όλα τα υγρά αποτελούνται από υπομικροσκοπικούς συνδυασμούς ατόμων. Τα μόρια που βρίσκονται κοντά το ένα στο άλλο ασκούν ελκτικές δυνάμεις, με αποτέλεσμα να δημιουργείται επιφανειακή τάση. Η επιφανειακή τάση ορίζεται ως η περίσσεια δύναμης ανά μονάδα μήκους: mN/m (Andrade et al., 2012; Karbowski, Debeaufort, & Voilley, 2007; Tracton, 2007a). Η επιφανειακή τάση αποτελεί σημαντικό παράγοντα γιατί μπορεί να καθορίσει την ικανότητα μίας επίστρωσης να διαβρέχει και να προσκολλάται σε ένα υπόστρωμα. Κάθε ρευστό χαρακτηρίζεται από μία συγκεκριμένη τιμή επιφανειακής τάσης. Τα υγρά με υψηλή επιφανειακή τάση παρουσιάζουν υψηλή ενδομοριακή έλξη και έντονη τάση να σχηματίζουν σφαίρες. Τα υγρά με χαμηλή επιφανειακή τάση έχουν ασθενή τάση να σχηματίζουν σφαίρες. Η επιφανειακή τάση μπορεί να μετρηθεί με διάφορες μεθόδους όπως της τριχοειδούς ανύψωσης, του

δακτυλίου Du Nouy, της πλάκας Wilhelmy και της κρεμάμενης σταγόνας (Falguera, Quintero, Jimenez, Munoz, & Ibarz, 2011; Tracton, 2006, 2007b).

Η επιφανειακή τάση και το ιξώδες δρουν με αντίθετο τρόπο στην επικάλυψη. Για ικανοποιητική ροή και ομοιομορφία απαιτείται υψηλή επιφανειακή τάση και χαμηλό ιξώδες. Ωστόσο, η υψηλή επιφανειακή τάση μπορεί να δημιουργήσει κρατήρες, ενώ το υπερβολικά χαμηλό ιξώδες μπορεί να μην επιτρέψει πλήρη κάλυψη. Προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη επίστρωση, είναι σημαντικό να υπάρχει ισορροπία μεταξύ της επιφανειακής τάσης και του ιξώδους. Η Εικόνα 8 δείχνει την επίδραση της επιφανειακής τάσης και του ιξώδους του διαλύματος στην επικάλυψη (Tracton, 2007b).



Εικόνα 8: Η επίδραση της επιφανειακής τάσης και του ιξώδους του διαλύματος στην επικάλυψη.

Υγρασία μεμβράνης

Το επίπεδο υγρασίας της μεμβράνης εξαρτάται κυρίως από τη διάρκεια και τη θερμοκρασία του στεγνώματος ή/και της ξήρανσης. Δεν υπάρχει συγκεκριμένο ιδανικό επίπεδο υγρασίας για τις εδώδιμες μεμβράνες. Ωστόσο είναι προτιμότερο η περιεκτικότητά τους σε υγρασία να βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα, καθώς η υψηλή υγρασία μπορεί να ευνοήσει την ανάπτυξη μικροοργανισμών, δρώντας έτσι αρνητικά στην αντιμικροβιακή δράση των μεμβρανών και κατά συνέπεια στη διάρκεια ζωής των προϊόντων (Ahmed et al., 2014; S. Kumar et al., 2020). Η υγρασία μπορεί επίσης να επηρεάσει το υπόστρωμα του τροφίμου. Ένα μη πορώδες τρόφιμο είναι λιγότερο ευαίσθητο στο φως και το όξον, αλλά πιο ευαίσθητο στην υγρασία. Αντίθετα, ένα πορώδες τρόφιμο είναι πιο ευαίσθητο στο φως και το όξον, αλλά λιγότερο στην υγρασία (Jiménez et al., 2012; Skurtys et al., 2014; Tracton, 2007b). Για τον υπολογισμό της υγρασίας γίνεται μέτρηση της απώλειας βάρους της μεμβράνης κατά την ξήρανση σε φούρνο στους 110°C μέχρι σταθερού βάρους (βάρος ξηρού δείγματος) (M. A. Garcia, Pinotti, Martino, & Zaritzky, 2004).

Πάχος μεμβράνης

Το πάχος της εδώδιμης μεμβράνης είναι μία σημαντική παράμετρος γιατί επηρεάζει άμεσα τις ιδιότητες και τη διάρκεια ζωής του επικαλυμμένου τροφίμου. Η αποτελεσματικότητα της εδώδιμης μεμβράνης στην προστασία του τροφίμου εξαρτάται από την έκταση και την ομοιομορφία της επικάλυψης, η οποία επηρεάζει το πάχος της προκύπτουσας μεμβράνης. Όταν μία σταγόνα υγρού εφαρμοστεί σε ένα στερεό, το υγρό μπορεί να διαβρέξει πλήρως ή μερικώς το στερεό. Το πάχος της μεμβράνης εξαρτάται από τις φυσικές ιδιότητες του διαλύματος της επικάλυψης (π.χ. πυκνότητα, ιξώδες και επιφανειακή τάση) και από τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για τον σχηματισμό της μεμβράνης. Η μέτρηση του πάχους μπορεί να πραγματοποιηθεί με κατάλληλη μικρομετρική συσκευή (Embucado & Huber, 2009; Skurtys et al., 2014). Πρέπει να σημειωθεί ότι για να θεωρηθούν οι εδώδιμες μεμβράνες λεπτές θα πρέπει να έχουν πάχος μικρότερο από 0,25 mm (Hammam, 2019). Δύο παραδείγματα υλικών που σχηματίζουν λεπτές εδώδιμες μεμβράνες είναι η υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη και η πουλλουλάνη (Millo et al., 2021; Zhou et al., 2021).

1.8.2. Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι οπτικές ιδιότητες επηρεάζουν σημαντικά την καταλληλότητα, την εμφάνιση και την εμπορευσιμότητα των εδώδιμων μεμβρανών. Η εσωτερική και η επιφανειακή δομή της μεμβράνης παίζουν σημαντικό ρόλο στις οπτικές της ιδιότητες. Πράγματι, η ένταση του φωτός που ανακλάται από το επικαλυμμένο τρόφιμο καθορίζεται τόσο από το φως που ανακλάται απευθείας στη διεπαφή μεταξύ του αέρα και της επικαλυμμένης επιφάνειας του τροφίμου (κατοπτρική ανάκλαση), όσο και από το φως που εκπέμπεται πάλι από την επιφάνεια του τροφίμου προς όλες τις κατευθύνσεις μετά τη διείσδυση του φωτός και την εσωτερική σκέδαση (έμμεση ανάκλαση) (Galus & Kadzinska, 2015; Plackett, 2011; Sandhu, Sharma, Kaur, & Kaur, 2020; Suderman, Isa, & Sarbon, 2018). Οι οπτικές ιδιότητες περιλαμβάνουν το χρώμα και τη διαφάνεια/αδιαφάνεια και μπορούν γενικά να ανιχνευθούν ακόμα και δια γυμνού οφθαλμού, οπότε επηρεάζουν την αίσθηση του καταναλωτή για την ποιότητα του τροφίμου (Bertuzzi, Armada, & Gottifredi, 2007; Khwaldia et al., 2010). Επομένως, είναι σκόπιμο να παράγονται μεμβράνες με ανοιχτότερο χρώμα και αυξημένη διαφάνεια.

Χρώμα

Το χρώμα είναι η πιο υποκειμενική οπτική παράμετρος, της οποίας η αξιολόγηση επιχειρείται συχνά κάτω από μη ελεγχόμενες συνθήκες που δύνανται να οδηγήσουν σε εσφαλμένη κρίση (Pathare, Opara, & Al-Said, 2012; Tracton, 2006). Το χρώμα των εδώδιμων μεμβρανών δύναται να εκτιμηθεί με δύο τύπους οργάνων: χρωματομέτρο και φασματοφωτόμετρο. Οι υπολογισμοί μπορούν να γίνουν με τις παραμέτρους L (Φωτεινότητα), a (Κόκκινο-Πράσινο) και b (Κίτρινο-Μπλε) που είναι οι τιμές

χρώματος εδώδιμης μεμβράνης στην κλίμακα Cielab. Ως βασικό χρώμα σύγκρισης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα λευκό πρότυπο (L_0 , a_0 και b_0). Από τις τιμές αυτές μπορούν να υπολογιστούν: η διαφορά χρώματος ($\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$), το χρώμα ($C^* = \sqrt{a^2 + b^2}$), ο δείκτης λευκότητας ($WI = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2}$), ο δείκτης κίτρινου χρώματος ($YI = (142,86 \cdot b)/L$) και η γωνία απόχρωσης ($h = \arctan(b/a)$), όπου: $\Delta L = L - L_0$, $\Delta a = a - a_0$ and $\Delta b = b - b_0$.

Διαφάνεια/Αδιαφάνεια

Η διαφάνεια ή η αδιαφάνεια των εδώδιμων μεμβρανών σε ορατό και υπεριώδες φως (UV) είναι μία επίσης σημαντική παράμετρος καθώς έχει άμεσο αντίκτυπο στην εμφάνιση και την ποιότητα του επικαλυμμένου προϊόντος και συνεπώς στην αποδοχή από τους καταναλωτές. Τα λιπίδια παίζουν εδώ καθοριστικό ρόλο (Galus & Kadzinska, 2015; Plackett, 2011; Tracton, 2006, 2007a). Η παρουσία μίας μη διαλυμένης λιπιδικής φάσης ενισχύει την αδιαφάνεια, ως αποτέλεσμα της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων και των διαφορών του δείκτη διάθλασης των φάσεων (Villalobos, Chanona, Hernandez, Gutierrez, & Chiralt, 2005). Μία πιο αδιαφανής μεμβράνη μπορεί να παρουσιάζει υψηλότερη συγκέντρωση των πολυμερών αλυσίδων που περιορίζει τη διέλευση του φωτός μέσω αυτής και επηρεάζει αντίστοιχα τον δείκτη διάθλασης (Galus & Kadzinska, 2015; Hubbe et al., 2017; Suderman et al., 2018; Tracton, 2006). Η μέτρηση της διαφάνειας των εδώδιμων μεμβρανών πραγματοποιείται μέσω των φασμάτων επιφανειακής ανάκλασης σε φασματοφωτόμετρο (Skurtys et al., 2014; Villalobos et al., 2005). Δύο παραδείγματα υλικών που σχηματίζουν εδώδιμες μεμβράνες με υψηλή διαφάνεια είναι η υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη και η πουλλουλάνη (Millo et al., 2021; Zhou et al., 2021).

1.8.3. Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι μηχανικές ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών αποτελούν ένδειξη της αντοχής και της συνοχής τους. Συνδέονται με τη δομική συνοχή και τη μηχανική αντίσταση έναντι της φθοράς του τροφίμου κατά τη μεταφορά και κατά την αποθήκευση ή συντήρησή του. Η ανθεκτικότητα και η συνοχή των μεμβρανών εξαρτώνται από την ικανότητα των υλικών να σχηματίζουν πολλαπλούς μοριακούς δεσμούς μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων (Hammam, 2019; Suderman et al., 2018; Tracton, 2006, 2007a). Το μήκος και η πολικότητα των πολυμερικών αλυσίδων και η κανονική κατανομή των πολικών ομάδων αυξάνουν τη συνοχή λόγω του υψηλού pH και των αλληλεπιδράσεων των ιόντων μεταξύ των αλυσίδων. Η αύξηση της συνοχής μειώνει την ικανότητα των μεμβρανών να δεσμεύουν αέρια, υδρατμούς και διαλυτές ουσίες, αλλά και την ευκαμψία τους (Hammam, 2019; Hubbe et al., 2017; Murrieta-Martínez et al., 2018). Επίσης, η υγρασία του περιβάλλοντος επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών. Για παράδειγμα, οι υδρόφιλες μεμβράνες απορροφούν την υγρασία πιο

εύκολα, αυξάνοντας έτσι την επίδραση πλαστικοποίησης του νερού, που στη συνέχεια μειώνει την αντοχή σε εφελκυσμό και αυξάνει τη διαστολή των μεμβρανών (Wihodo & Moragu, 2013). Υψηλή μηχανική σταθερότητα εμφανίζουν οι μεμβράνες χιτοζάνης καθώς και μεμβράνες με βάση πρωτεΐνες, όπως η ζελατίνη, η γλουτένη σίτου και η πρωτεΐνη ορού γάλακτος (El-Wakil et al., 2015; Guimarães et al., 2020; Jridi et al., 2020; Pavinatto et al., 2020).

Η μηχανική αντίσταση των μεμβρανών μελετάται συνήθως με βάση τρεις παραμέτρους: (i) τον συντελεστή Young (E), ο οποίος προβλέπει τη συμπεριφορά των υλικών όταν υποβάλλονται σε δύναμη, (ii) την τάση θραύσης (σ), που δείχνει τη μέγιστη δύναμη έλξης ανά διατομή μεμβράνης που απαιτείται για τη θραύση της μεμβράνης, και (iii) την επιμήκυνση κατά τη θραύση (ϵ), που δίνει τον βαθμό στον οποίο μπορεί να επιμηκυνθεί η μεμβράνη πριν σπάσει (Cazon et al., 2017; Khwaldia et al., 2010; Siracusa et al., 2008; Skurtys et al., 2014; Valencia-Chamorro et al., 2011). Οι τιμές των παραπάνω παραμέτρων εξαρτώνται από τη σύνθεση της μεμβράνης και τη φύση των συστατικών της (Hammam, 2019).

Άλλες μηχανικές παράμετροι είναι η μέγιστη δύναμη θραύσης (F), ο συντελεστής θραύσης (μέγιστη δύναμη θραύσης διαιρούμενη διά του πάχους της μεμβράνης), η παραμόρφωση κατά τη θραύση (επέκταση τη στιγμή της θραύσης) και το μέτρο ελαστικότητας (κλίση καμπύλης δύναμης-παραμόρφωσης) (Bertuzzi et al., 2007; M. A. Garcia et al., 2004). Οι τιμές αυτών των παραμέτρων μπορούν να ληφθούν από καμπύλες δύναμης έναντι παραμόρφωσης σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D882-10 (2010).

1.8.4. Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού είναι ζωτικής σημασίας για την πρόβλεψη της διάρκειας ζωής του προϊόντος ή/και της συσκευασίας. Επηρεάζονται από τη χημική σύνθεση και τη δομή των πολυμερών που σχηματίζουν την επικάλυψη, καθώς και από τα χαρακτηριστικά του τροφίμου και τις συνθήκες αποθήκευσής του (Murrieta-Martínez et al., 2018; Skurtys et al., 2014). Η χημική σύνθεση της επιφάνειας των τροφίμων υπόκειται σε συνεχείς αλλαγές κυρίως λόγω των αλληλεπιδράσεών τους με το περιβάλλον μέσω της αναπνοής τους, των αντιδράσεων οξείδωσης, των ενζυμικών αντιδράσεων, της διαπερατότητάς τους και της διαπερατότητας των εδώδιμων μεμβρανών (Cazon et al., 2017; Galus & Kadzinska, 2015; Tracton, 2006). Στις κύριες ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού συγκαταλέγονται η διαπερατότητα του οξυγόνου και η διαπερατότητα των υδρατμών.

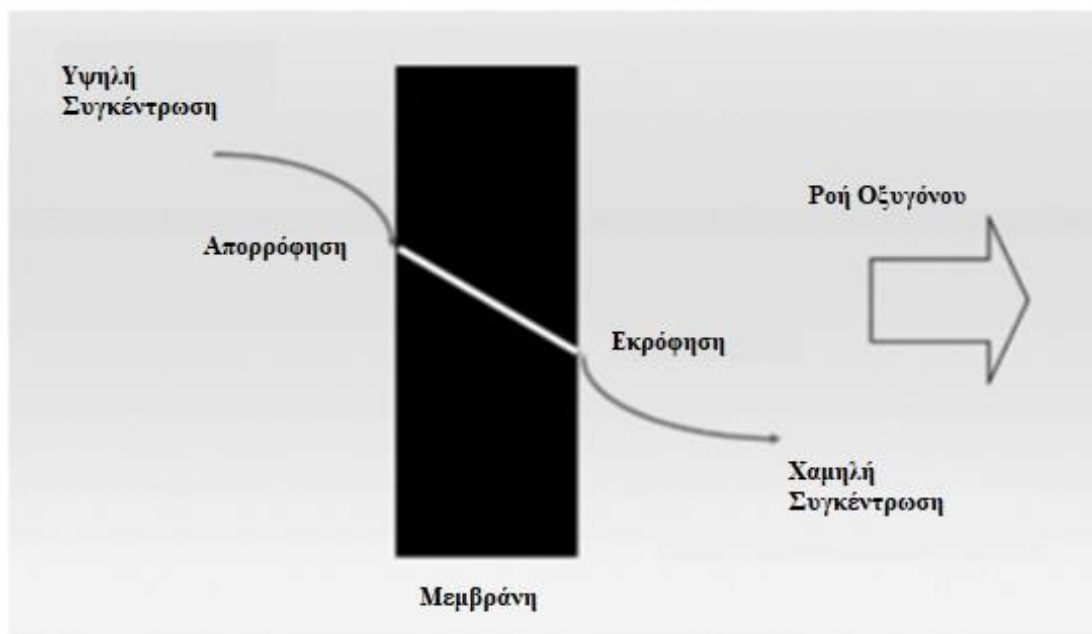
Το οξυγόνο και οι υδρατμοί μπορούν να μεταφερθούν από το εσωτερικό/εξωτερικό περιβάλλον μέσω του πολυμερούς, με αποτέλεσμα σημαντικές αλλαγές στην ποιότητα και τη διάρκεια ζωής του τροφίμου. Ειδικά η διαπερατότητα οξυγόνου είναι μία πολύ σημαντική ιδιότητα, γιατί το οξυγόνο προκαλεί οξείδωση, οδηγώντας σε ανεπιθύμητες αλλαγές στην οσμή, το χρώμα και τη γεύση των τροφίμων, καθώς και σε υποβάθμιση των θρεπτικών συστατικών. Ο στόχος είναι να επιτευχθούν χαμηλές τιμές τόσο στη διαπερατότητα οξυγόνου όσο και στη διαπερατότητα υδρατμών, καθώς οδηγούν σε

μικρότερη μεταφορά μάζας μεταξύ του τροφίμου και του περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα μείωση της μεταβολής του βάρους, της οξείδωσης και της μόλυνσης από μικροοργανισμούς.

Η ιδιότητα φραγμού υδρατμών μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με τη διαπερατότητα υδρατμών (water vapor permeability, WVP), η οποία υποδεικνύει την ποσότητα του νερού που διεισδύει στη μεμβράνη ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου ($\text{kg/m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$) (Cazon et al., 2017; Skurtys et al., 2014). Αντίστοιχα, η ιδιότητα φραγμού οξυγόνου μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με τη διαπερατότητα οξυγόνου (oxygen permeability, OP), η οποία υποδεικνύει την ποσότητα του οξυγόνου που διεισδύει στη μεμβράνη ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου ($\text{kg/m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$) (Ayranci & Tunc, 2003; Siracusa et al., 2008).

Διαπερατότητα οξυγόνου

Η μεταφορά μορίων οξυγόνου σε μία εδώδιμη μεμβράνη συντελείται σε 3 στάδια (Εικόνα 9): (i) απορρόφηση από τη διαπερατή επιφάνεια της εδώδιμης μεμβράνης, (ii) διάχυση από την πλευρά εισόδου προς την άλλη πλευρά της μεμβράνης και (iii) εκρόφιση από την άλλη πλευρά της μεμβράνης (Ayranci & Tunc, 2003; Skurtys et al., 2014; Tracton, 2006, 2007a).



Εικόνα 9: Μεταφορά μορίων οξυγόνου σε εδώδιμη μεμβράνη.

Μεμβράνες με βάση πολυσακχαρίτες, όπως αλγινικό νάτριο, αιθέρες κυτταρίνης, χιτοζάνη, καραγενάνη ή πηκτίνη, παρουσιάζουν γενικώς καλές ιδιότητες φραγμού οξυγόνου. Η προσθήκη λιπιδίων ή αμύλου σε μία μεμβράνη μπορεί να μειώσει τη

διαπερατότητα οξυγόνου και γενικώς να βελτιώσει τις ιδιότητες φραγμού (Embuscado & Huber, 2009). Η διαπερατότητα οξυγόνου, η οποία όπως αναφέρθηκε υποδεικνύει την ποσότητα οξυγόνου ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$), μπορεί να υπολογιστεί μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

$$OP = \frac{m \cdot d}{A \cdot t \cdot \Delta P}$$

Όπου m είναι η μάζα του O_2 που διαπερνά τη μεμβράνη πάχους d και εμβαδού A στο μετρούμενο χρονικό διάστημα t και ΔP είναι η διαφορά στην πίεση O_2 μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης (Ayrançi & Tunc, 2003; Miller & Krochta, 1997; Siracusa et al., 2008).

Διαπερατότητα υδρατμών

Η ιδιότητα φραγμού υδρατμών, όπως αναφέρθηκε, μπορεί να ποσοτικοποιηθεί με τη διαπερατότητα υδρατμών (WVP), η οποία υποδεικνύει την ποσότητα νερού ανά μονάδα επιφάνειας και χρόνου ($\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) (Cazon et al., 2017; Skurtys et al., 2014). Η διαπερατότητα υδρατμών υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$WVP = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{l}{A \cdot \Delta P}$$

Όπου Δm η ποσότητα υδρατμών που μεταφέρεται μέσω μίας μεμβράνης εμβαδού A και πάχους l κατά τη διάρκεια ενός πεπερασμένου χρόνου Δt , και ΔP είναι η διαφορά πίεσης ατμών σε όλη τη μεμβράνη.

Ένας από τους παράγοντες που επηρεάζει τη διαπερατότητα υδρατμών είναι το πάχος της μεμβράνης. Αύξηση της διαπερατότητας με το πάχος υποδηλώνει έλξη του νερού από τη μεμβράνη που θα μπορούσε να αποδοθεί σε υδρόφιλες ενώσεις. Η επίδραση του πάχους ποικίλλει ανάλογα με τη φύση των λιπιδίων ή τη σύνθεση της μεμβράνης. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες μπορούν επίσης να επηρεάσουν σημαντικά τη διαπερατότητα υδρατμών (Siracusa et al., 2008; Skurtys et al., 2014). Γενικώς, υψηλή σχετική υγρασία (90% RH) και χαμηλή (-30°C) θερμοκρασία αποθήκευσης αυξάνουν τη διαπερατότητα υδρατμών. Τα λιπίδια έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό και μπορούν να μειώσουν σημαντικά τη διαπερατότητα υδρατμών των μεμβρανών. Τέλος, οι καλύτερες ιδιότητες φραγμού νερού στις πρωτεϊνικές μεμβράνες έχουν παρατηρηθεί σε ουδέτερες τιμές pH (Embuscado & Huber, 2009; Suderman et al., 2018).

1.8.5. Θερμικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Η θερμική ανάλυση επιτρέπει την κατανόηση της συμπεριφοράς του υλικού της μεμβράνης κατά την κατάψυξη/θέρμανση ή σε αδρανή/αναγωγική/οξειδωτική ατμόσφαιρα, ώστε να είναι δυνατή η πρόβλεψη της συμπεριφοράς της σε διάφορες συνθήκες όπως κατάψυξη ή μαγείρεμα. Οι θερμικές ιδιότητες μίας μεμβράνης εξαρτώνται από την κατάσταση του πολυμερούς (ελαστικό ή υαλώδες). Ειδικότερα, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g), είναι μία σημαντική παράμετρος για την επιλογή συνθηκών αποθήκευσης και επεξεργασίας. Η T_g εμφανίζεται εντός του εύρους θερμοκρασίας όπου ένα υλικό εισέρχεται στο ελαστικό πεδίο, με αποτέλεσμα την πτώση του συντελεστή Young (Kristo & Biliaderis, 2006; Murrieta-Martínez et al., 2018; Suderman et al., 2018; Tracton, 2006). Τα πολυμερή με υψηλές τιμές T_g είτε είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή μεμβρανών είτε τείνουν να παράγουν εύθραυστες μεμβράνες. Από την άλλη πλευρά, οι χαμηλές τιμές T_g συνεπάγονται συνήθως χαμηλές θερμοκρασίες τήξης, οπότε οι μεμβράνες έχουν την τάση να ενώνονται μεταξύ τους και να έχουν χαμηλή αντοχή και υψηλή διαπερατότητα υδρατμών, με αποτέλεσμα να μην είναι αποτελεσματικές (Jiménez et al., 2012; Murrieta-Martínez et al., 2018; Sandhu et al., 2020). Μία μέθοδος που έχει εφαρμοστεί για τη μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων των υλικών είναι η θερμιδομετρία διαφορικής σάρωσης (different scanning calorimetry, DSC), η οποία υπολογίζει την T_g (Suderman et al., 2018). Άλλες μέθοδοι θερμικής ανάλυσης είναι η διαφορική θερμική ανάλυση (differential thermal analysis, DTA), η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (thermogravimetric analysis, TGA), η θερμομηχανική ανάλυση (thermomechanical analysis, TMA) και η δυναμική μηχανική ανάλυση (dynamic mechanical analysis, DMA) (Comba, Belforte, & Gay, 2011; Gounga et al., 2010; Sandhu et al., 2020; Tracton, 2007b).

1.8.6. Μικροδομικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Η κατανόηση της μικροδομής της μεμβράνης είναι πολύ χρήσιμη καθώς καθορίζει τις μηχανικές και φυσικοχημικές ιδιότητες και τις ιδιότητες διαπερατότητας αυτής και επίσης προσδιορίζει την εφαρμογή της. Η δομή των εδώδιμων μεμβρανών μπορεί να μελετηθεί με τρεις μεθόδους: (i) τη μικροσκοπία ηλεκτρονικής σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM) για τη διερεύνηση των μικροαλλαγών στη δομή της μεμβράνης και για τη λήψη της τοπογραφίας της επιφάνειας και της διατομής της, (ii) την ανάλυση Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) για τη διερεύνηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστατικών της μεμβράνης, και (iii) την ανάλυση περίθλασης ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD) για τον ποσοτικό προσδιορισμό της κρυσταλλικής και άμορφης δομής των υλικών της μεμβράνης (Imran et al., 2012; Suderman et al., 2018; Tracton, 2007b; Wihodo & Moraru, 2013).

1.9.Εξέλιξη των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών - Σύνθετες μεμβράνες και νανοϋλικά

Η πρόοδος που σημειώνεται τα τελευταία χρόνια στον τομέα των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών στοχεύει στη βελτίωση των ιδιοτήτων των μεμβρανών και των επικαλύψεων και στην ενίσχυση της συντήρησης των τροφίμων.

Για την επίτευξη αυτών, η έρευνα εστιάζει σε δύο κύριες επιλογές: (i) τις σύνθετες εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες και (ii) τα νανοϋλικά. Οι επιλογές αυτές μπορούν να δώσουν θετικά αποτελέσματα, ωστόσο παραμένουν ακόμη ορισμένα θέματα ασφάλειας που πρέπει να διερευνηθούν αναφορικά με τη χρήση των νανοϋλικών.

1.9.1.Σύνθετες εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες

Γενικώς, οι μεμβράνες που κατασκευάζονται από μία μόνο πρωτογενή ουσία μπορούν είτε να έχουν αυξημένες ιδιότητες φραγμού είτε να έχουν προηγμένες μηχανικές ιδιότητες. Οι μεμβράνες με βάση πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες αποτελούν πολύ αποτελεσματικούς φραγμούς οξυγόνου, αλλά η αντίστασή τους στη μεταφορά υδρατμών είναι περιορισμένη λόγω της υδρόφιλης φύσης των πρωτεϊνών και των πολυσακχαριτών. Τα λιπίδια προσφέρουν υψηλό φράγμα έναντι της υγρασίας, αλλά παρουσιάζουν μειονεκτήματα, όπως επιφανειακές οπές και ρωγμές, κακή πρόσφυση, έλλειψη ομοιογένειας και κηρώδη γεύση (Cha & Chinnan, 2010; Sandhu et al., 2020). Έτσι, ένας συνδυασμός δύο ή περισσότερων συστατικών, μερικές φορές από διαφορετικές κατηγορίες, μπορεί να βελτιώσει τις ιδιότητες των εδώδιμων επικαλύψεων, καθώς επιτρέπει την αξιοποίηση των πλεονεκτημάτων περισσότερων υλικών (Arnon-Rips & Poverenov, 2018; Vargas et al., 2022).

Τα τελευταία χρόνια, τα περισσότερα ερευνητικά έργα στον τομέα των εδώδιμων συστατικών επικεντρώνονται σε σύνθετες ή πολυσύνθετες μεμβράνες, προκειμένου να εκμεταλλεύονται τα οφέλη των επιμέρους συστατικών και να ελαχιστοποιούνται τα μειονεκτήματά τους. Ο συνδυασμός μεταξύ πολυμερών για τον σχηματισμό μεμβρανών μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω πρωτεϊνών και υδατανθράκων ή πρωτεϊνών και λιπιδίων ή υδατανθράκων και λιπιδίων ή συνθετικών και φυσικών πολυμερών. Ο κύριος στόχος της παραγωγής μίας σύνθετης μεμβράνης είναι η μείωση της διαπερατότητας ή η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων (Bourtoom, 2008; B. Hassan et al., 2018; Kong et al., 2022).

Ενδεικτικά, η χαμηλή μηχανική αντοχή των λιπιδίων μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη υδατοδιαλυτών πρωτεϊνών ή πολυσακχαριτών (υδροκολλοειδών). Αυτό συμβαίνει για παράδειγμα με την προσθήκη χιτοζάνης στην εδώδιμη μεμβράνη από κερύ μέλισσας, η οποία αυξάνει την εφελκυστική τάση (Velickova, Winkelhausen, Kuzmanova, Alves, & Moldao-Martins, 2013). Από την άλλη μεριά, τα λιπίδια μειώνουν την υψηλή διαπερατότητα υγρασίας των υδροκολλοειδών (Arnon-Rips & Poverenov, 2018). Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η προσθήκη του κηρού από πίτουρο

ρυζιού στη εδώδιμη μεμβράνη πουλλουλάνης, που μειώνει σημαντικά τη διαπερατότητα υδρατμών (Shih et al., 2011).

Οι ετερογενείς μεμβράνες εφαρμόζονται με τη μορφή γαλακτώματος ή εναιωρήματος ή διασποράς συστατικών ή σε διαδοχικές στρώσεις (επικάλυψη πολλαπλών στρωμάτων ή μεμβρανών, διπλές στρώσεις) ή με τη μορφή διαλύματος σε κοινό διαλύτη (Bourtoom, 2008; B. Hassan et al., 2018). Η μέθοδος εφαρμογής επηρεάζει τις ιδιότητες φραγμού των λαμβανόμενων μεμβρανών. Το κύριο μειονέκτημα των μεμβρανών και των επικαλύψεων δύο στρώσεων είναι ότι η μέθοδος παρασκευής περιλαμβάνει δύο στάδια χύτευσης και δύο στάδια ξήρανσης. Για τον λόγο αυτό, οι πολυστρωματικές μεμβράνες είναι λιγότερο δημοφιλείς στη βιομηχανία τροφίμων, παρά το γεγονός ότι παρέχουν καλές ιδιότητες φραγμού έναντι των υδρατμών. Η έρευνα έχει επίσης δείξει ότι οι μεμβράνες δύο στρωμάτων τείνουν να διαχωρίζονται με την πάροδο του χρόνου, αναπτύσσοντας οπές ή ρωγμές και εμφανίζοντας μία ανώμαλη επιφάνεια (B. Hassan et al., 2018; Ochoa-Velasco et al., 2021; Sandhu et al., 2020).

Τα γαλακτωματοποιημένα συστατικά λαμβάνονται μέσω μίας απλής διαδικασίας χύτευσης και ξήρανσης. Οι λειτουργικές τους ιδιότητες εξαρτώνται από τη μέθοδο παρασκευής, τον τύπο και την ποσότητα των συστατικών (υδροκολλοειδή και λιπίδια) και τη συμβατότητά τους. Για παράδειγμα, οι μεμβράνες και οι επικαλύψεις γαλακτώματος που παρασκευάζονται με χρήση λιπαρών οξέων και μεθυλοκυτταρίνης, έχουν αυξημένες ιδιότητες φραγμού υδρατμών (B. Hassan et al., 2018; Ochoa-Velasco et al., 2021; Sandhu et al., 2020).

Ακολουθεί παρουσίαση αποτελεσμάτων επιλεγμένων μελετών με διάφορα είδη σύνθετων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών:

Στην περίπτωση της πουλλουλάνης, η προσθήκη υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνης (HPMC), σε ποσοστό 30% στην τελική μεμβράνη, έδρασε θετικά τόσο στις θερμικές ιδιότητες μειώνοντας τη θερμοκρασία τήξης κατά 31% και τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης κατά 3,5%, όσο και στις μηχανικές ιδιότητες αυξάνοντας την εφελκυστική τάση κατά 14%, την επιμήκυνση κατά 27% και το μέτρο εφελκυσμού κατά 6% (Prasad, Guru, Shivakumar, & Rai, 2008).

Επίσης, οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών πουλλουλάνης μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά με αλγινικό νάτριο, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη και ζελατίνη, καθώς τα πρόσθετα αυτά συστατικά αυξάνουν την εφελκυστική τάση και την επιμήκυνση %. Ενδεικτικά, η προσθήκη της ζελατίνης, σε ποσοστό 40% στην τελική μεμβράνη, οδήγησε σε πέντε φορές μεγαλύτερη τιμή της εφελκυστικής τάσης σε σχέση με την απλή μεμβράνη πουλλουλάνης.

Πέραν των παραπάνω, η προσθήκη ζελατίνης ή πρωτεΐνης ορού γάλακτος στις μεμβράνες πουλλουλάνης, σε ποσοστό 40 και 50% αντίστοιχα, βελτίωσαν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες φραγμού, μειώνοντας τη διαπερατότητα οξυγόνου έως και 29% και για τις δύο περιπτώσεις και τη διαπερατότητα υδρατμών έως και 34% για τη ζελατίνη και 17% για την πρωτεΐνη ορού γάλακτος (Gounga et al., 2007; Zhu et al., 2013).

Όπως στην περίπτωση των μεμβρανών πουλλουλάνης, έτσι και στις μεμβράνες χιτοζάνης η προσθήκη ζελατίνης οδήγησε σε βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού.

Ειδικότερα με προσθήκη ζελατίνης σε ποσοστό 33% η διαπερατότητα του διοξειδίου του άνθρακα μειώθηκε κατά 35%. Η εφαρμογή των συγκεκριμένων σύνθετων εδώδιμων μεμβρανών σε κόκκινες πιπεριές επιμήκυνε κατά μία επιπλέον εβδομάδα τη διατηρησιμότητά τους σε ψύξη. Μάλιστα, την 21^η ημέρα αποθήκευσης ο δείκτης αλλοίωσης της επικαλυμμένης πιπεριάς ήταν στο 10,62% έναντι του 25,32% της μη επικαλυμμένης (Poverenov et al., 2014).

Επιπλέον, η προσθήκη στη μεμβράνη χιτοζάνης αμύλου κασάβα σε ποσοστό 50% ή ελαίου λεμονόχορτου σε ποσοστό 25% βελτίωσαν την αντιμικροβιακή δράση, μειώνοντας το συνολικό μικροβιακό φορτίο κατά 23% και στις δύο περιπτώσεις (Frazão, Blank, & Santana, 2017; Oh et al., 2016).

Τέλος, η προσθήκη γάμμα-αμινοβουτυρικού οξέος και πρωτεΐνης σόγιας σε συνολικό ποσοστό 50% στη μεμβράνη χιτοζάνης έδρασε θετικά, μειώνοντας τον δείκτη ενζυμικής αμαύρωσης κατά 18% (Zareie, Yazdi, & Mortazavi, 2020).

Ένα άλλο ενδιαφέρον παράδειγμα αφορά στη βελτίωση της αντιμικροβιακής δράσης των μεμβρανών αλγινικού νατρίου με την προσθήκη πηκτίνης. Ειδικότερα, με ποσοστό πηκτίνης 50% επιτεύχθηκε μείωση του συνολικού μικροβιακού φορτίου έως και 50% σε δείγματα φρεσκοτεμαχισμένου μήλου (Guerreiro et al., 2017).

Ακόμη, η προσθήκη καραγενάνης ή αλγινικού νατρίου σε ποσοστό 30% σε μεμβράνες αμύλου έδρασε θετικά στις μηχανικές ιδιότητες και στις ιδιότητες φραγμού, αυξάνοντας την ελαστικότητα και το μέτρο εφελκυσμού κατά 20% και μειώνοντας τη διαπερατότητα υδρατμών κατά 5% (Abdou & Sorour, 2014).

Αντίστοιχα, η προσθήκη αλγινικού νατρίου σε ποσοστό 50% βελτίωσε τις ιδιότητες αυτές στις μεμβράνες κυτταρίνης, αυξάνοντας την εφελκυστική τάση και την επιμήκυνση % κατά 29% και μειώνοντας τη διαπερατότητα υδρατμών κατά 6% (Sirvio, Kolehmainen, Liimatainen, Niinimäki, & Hormi, 2014).

Παρόμοια αποτελέσματα επιτεύχθηκαν με την προσθήκη κόμμεος καραγενάνης σε ποσοστό 40% σε άμυλο κεχριού, όπου η τιμή της εφελκυστικής τάσης διπλασιάστηκε ενώ η διαπερατότητα υδρατμών μειώθηκε κατά 60% (Sandhu et al., 2020).

Αξιοσημείωτες μελέτες έχουν διενεργηθεί επίσης για σύνθετες εδώδιμες μεμβράνες με βασικό υλικό την πηκτίνη. Ενδιαφέρον παράδειγμα αποτελεί ο συνδυασμός της πηκτίνης με LDH-σαλικυλική και πρόσθετα γλυκερίνης σε ποσοστό 5 και 4% αντίστοιχα, με τον οποίο επιτεύχθηκε μείωση της διαπερατότητας υδρατμών κατά 50% (Gorrasi & Bugatti, 2016).

Η πηκτίνη έχει δοκιμαστεί όμως και ως πρόσθετο υλικό σε εδώδιμες μεμβράνες με βασικό υλικό τη ζελατίνη ψαριού. Ειδικότερα, η προσθήκη της πηκτίνης σε ποσοστό 50% αύξησε την αντιοξειδωτική δράση (φτάνοντας την στο 67%), την αντιβακτηριακή δράση (κατά 22%) και τη μικροβιακή σταθερότητα (κατά 78%) (Jridi et al., 2020).

Ένα ακόμη βασικό υλικό που έχει μελετηθεί σε σύνθετες μεμβράνες είναι το κερύ μέλισσας. Ενδεικτικά, με προσθήκη χιτοζάνης σε ποσοστό 10% επιτεύχθηκε αύξηση της διατήρησης χρώματος/γεύσης και της αντιμικροβιακής δράσης και μείωση της απώλειας βάρους (κατά 20%) σε δείγματα φράουλας (Velickova et al., 2013).

Καταλήγοντας, η επικάλυψη δειγμάτων μήλου με σύνθετη μεμβράνη, η οποία περιείχε πρωτεΐνη ορού γάλακτος ως βασικό υλικό και πηκτίνη σε αναλογία 20%, οδήγησε σε πρόσθετη μείωση τόσο της απώλειας βάρους όσο και του ολικού μικροβιακού φορτίου. Συγκεκριμένα, η σύνθετη μεμβράνη μείωσε την απώλεια βάρους κατά 78% σε σύγκριση με τα μη επικαλυμμένα δείγματα, ενώ η απλή μεμβράνη την είχε μειώσει μόνο κατά 22%. Όσον αφορά το ολικό μικροβιακό φορτίο, η σύνθετη μεμβράνη το μείωσε κατά 62% σε σύγκριση με τα μη επικαλυμμένα δείγματα, ενώ η απλή μεμβράνη το είχε μειώσει μόνο κατά 25% (Marquez et al., 2017).

Στον Πίνακα 2 παρατίθενται συνοπτικά αποτελέσματα ερευνών με σύνθετες εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες, στα οποία περιλαμβάνονται και αυτά που παρουσιάστηκαν πιο αναλυτικά παραπάνω.

Πίνακας 2: Παραδείγματα σύνθετων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών.

Βασικό υλικό	Πρόσθετα υλικά	Επίδραση στην εδώδιμη επικαλυπτική μεμβράνη	Βιβλιογραφία
Πηκτίνη	LDH-σαλικυλική, με πρόσθετα γλυκερίνης	Αύξηση ιδιοτήτων φραγμού	(Gorrasi & Bugatti, 2016)
Πρωτεΐνη ορού γάλακτος	Πηκτίνη, με πρόσθετα σορβιτόλης, γαλλικού οξέος και τρανσγλουταμινάσης	Αύξηση αντιμικροβιολογικής και αντιοξειδωτικής δράσης Μείωση απώλειας βάρους	(Marquez et al., 2017)
Αλγινικό νάτριο	Πηκτίνη, με γλωριούχο ασβέστιο, ασκορβικό οξύ και πρόσθετα γλωριούχου νατρίου	Αύξηση αντιμικροβιακής δράσης	(Guerreiro et al., 2017)
Άμυλο κασάβα	Χιτοζάνη, με αιθέρια έλαια myrcia onata cambessedes, οξικό οξύ και πρόσθετα γλυκερόλης	Αύξηση αντιμικροβιακής δράσης	(Frazão et al., 2017)
Χιτοζάνη	Ζελατίνη	Αύξηση μηχανικής σταθερότητας και ιδιοτήτων φραγμού Μείωση απώλειας βάρους	(Poverenov et al., 2014)
Έλαιο λεμονόχορτου	Χιτοζάνη, με πρόσθετα παγόμορφου οξικού οξέος	Αύξηση αντιμικροβιακής δράσης	(Oh et al., 2016)
Άμυλο	Καραγενάνη	Αύξηση μηχανικής σταθερότητας και διαπερατότητας υδρατμών	(Abdou & Sorour, 2014)
Κυτταρίνη	Αλγινικό νάτριο	Αύξηση μηχανικής σταθερότητας και ιδιοτήτων φραγμού	(Sirvio et al., 2014)
Αλγινικό νάτριο	Πηκτίνη	Αύξηση ομοιογένειας και διαφάνειας	(Galus & Lenart, 2013)
Κερί μέλισσας	Χιτοζάνη	Αύξηση διατήρησης χρώματος/γεύσης και αντιμικροβιακής δράσης Μείωση απώλειας βάρους	(Velickova et al., 2013)
Κερί μέλισσας	Μεθυλοκυτταρίνη	Αύξηση διάρκειας ζωής	(Fagundes, Palou, Monteiro, & Pérez-Gago, 2014)
Πουλλουάνη	Ζελατίνη	Αύξηση μηχανικών ιδιοτήτων και ιδιοτήτων φραγμού Μείωση ιξώδους	(Zhu et al., 2013)
Πουλλουάνη	Ζελατίνη	Αύξηση αντοχής σε εφελκυσμό Μείωση ιδιοτήτων φραγμού οξυγόνου και κόστους	(C. Zhang, Gao, Ma, & Zhao, 2013)
Πουλλουάνη	Καρβοξυμεθυλοζελατίνη	Αύξηση επιμήκυνσης σε θραύση Μείωση αντοχής σε εφελκυσμό και διαπερατότητας υδρατμών	(Zhu, Sheng, & Tong, 2014)
Καραγενάνη	Εκχύλισμα τσαγιού Lapacho	Αύξηση αντιοξειδωτικής δράσης και διάρκειας ζωής	(Jancikova et al., 2020)

Καραγενάνη	Αιθέριο έλαιο πορτοκαλιού και τρεχαλόζη	Αύξηση προστασίας φραγμού από UV-VIS ακτινοβολία	(Simona et al., 2021)
Άμυλο	Καρβακρόλη και θυμόλη	Μείωση ρυθμού γήρανσης	(Ochoa-Velasco et al., 2021)
Χιτοζάνη	Γαμμα-αμινοβουτυρικό οξύ και πρωτεΐνη σόγιας	Αύξηση αντοχής σε εφελκυσμό, επιμήκυνσης σε θραύση, αντιοξειδωτικής δράσης και αντιμικροβιακής δράσης	(Zareie et al., 2020)
Ζελατίνη ψαριού	Πηκτίνη φλοιού πορτοκαλιού	Αύξηση αντιοξειδωτικής δράσης, αντιβακτηριακής δράσης και μικροβιακής σταθερότητας	(Jridi et al., 2020)
Άμυλο μαργαριταριού κεχρί	Κόμμι καραγενάνης	Αύξηση διαπερατότητας υδρατμών, διαλυτότητας, διαφάνειας και αντοχής σε εφελκυσμό	(Sandhu et al., 2020)

1.9.2. Νανοϋλικά

Η χρήση των νανοϋλικών διερευνάται για την παροχή είτε νέων, είτε περαιτέρω βελτιωμένων ιδιοτήτων στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες, οι οποίες δεν μπορούν να ληφθούν με τα συμβατικά συστατικά. Η νανοτεχνολογία θεωρείται η πιο πολλά υποσχόμενη καινοτόμος τεχνική, η οποία εισάγει τις τελευταίες βελτιώσεις στη συσκευασία τροφίμων λαμβάνοντας υπόψη τις επιπτώσεις στην ποιότητα και την ασφάλεια αυτών (Carbone, Donia, Sabbatella, & Antiochia, 2016; Majid, Nayik, Dar, & Nanda, 2018; Raval et al., 2022; Seifari & Ahari, 2020).

Τα νανοϋλικά ορίζονται ως υλικά που τουλάχιστον μία διάσταση των σωματιδίων τους είναι 1-100 nm περίπου. Έχουν συγκεκριμένες φυσικές, οπτικές και χημικές ιδιότητες και επιπλέον μπορούν να συντεθούν για να αυξήσουν την απόδοση των συμβατικών υλικών, λόγω του μικρού τους μεγέθους και της μεγαλύτερης επιφάνειας σε σύγκριση με το σχήμα τους. Ειδικότερα, οι βασικές ιδιότητες των συμβατικών υλικών όπως η ευκαμψία, η αντοχή, η αντίσταση στην υψηλή θερμοκρασία, οι ιδιότητες φραγμού ή οι ιδιότητες ανακύκλωσης μπορούν να ενισχυθούν με την προσθήκη νανοϋλικών (Bouwmeester et al., 2014; Bumbudsanpharoke, Choi, & Ko, 2015; He, Deng, & Hwang, 2018). Λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους, τα νανοϋλικά έχουν θεωρηθεί ως εναλλακτικά υλικά σε τομείς όπως η βιομηχανία τροφίμων, η φαρμακευτική βιομηχανία και η ιατρική (Bumbudsanpharoke et al., 2015; Jain, Ranjan, Dasgupta, & Ramalingam, 2016; Seifari & Ahari, 2020).

Η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, η βελτιωμένη ασφάλεια και η υψηλότερη ποιότητα των τροφίμων αποτελούν πολύ σημαντικές απαιτήσεις για τους καταναλωτές. Για την κάλυψη αυτών των αναγκών, η τεχνολογία νανοϋλικών παρέχει καινοτόμες λύσεις στη συσκευασία τροφίμων. Η χρήση συστατικών που προέρχονται από νανοϋλικά έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία χρόνια και αναμένεται να αυξηθεί ακόμη περισσότερο στο εγγύς μέλλον (Hamad, Han, Kim, & Rather, 2018; Jain et al., 2016; Metak, Nabhani, & Connolly, 2015; Mostafavi & Zaeim, 2020).

Συνοπτικά, τα νανοϋλικά μπορούν να προσφέρουν στα τρόφιμα: (i) ενίσχυση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (βελτίωση γεύσης, χρώματος, υφής), (ii) προσθήκη και ενίσχυση θρεπτικών ουσιών και βιοδραστικών ενώσεων, (iii) προστασία από αλλοίωση, (iv) καινοτομία στη συσκευασία και αύξηση της διάρκειας ζωής, (v)

ενίσχυση της ποιότητας και της ασφάλειας, (vi) αντιμικροβιακή προστασία έναντι τροφιμογενών παθογόνων βακτηρίων (Artiga-Artigas et al., 2017; Benbettaïeb et al., 2018; Bizymis & Tzia, 2021; Jain et al., 2016; Seifari & Ahari, 2020). Ανάλογα με τις συνθήκες αποθήκευσης και τη θερμοκρασία, επηρεάζονται κυρίως οι εξής δύο παράγοντες: (i) η σταθερότητα των νανοϋλικών στα τρόφιμα και (ii) η μεταβολή των ιδιοτήτων των βιομορίων των τροφίμων μετά την αλληλεπίδρασή τους με τα νανοϋλικά (Bumbudsanpharoke et al., 2015; Joshi, Adak, & Butola, 2018; Wróblewska-Krepsztul et al., 2018; Youssef & El-Sayed, 2018).

Εν ολίγοις, η προσθήκη νανοϋλικών στοχεύει στην προστασία της γεύσης, του αρώματος, του χρώματος, της υφής και της συνοχής των τροφίμων, μέσω αύξησης των μηχανικών και αντιμικροβιακών ιδιοτήτων των υλικών συσκευασίας (Bumbudsanpharoke et al., 2015; Jain et al., 2016; Martirosyan & Schneider, 2014; Mostafavi & Zaeim, 2020).

Οι συσκευασίες τροφίμων από νανοϋλικά μπορούν να χωριστούν σε δύο βασικές ομάδες: (i) βελτιωμένες εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες, όπου τα νανοϋλικά αναμιγνύονται εντός της μήτρας του πολυμερούς για να ενισχυθούν οι ιδιότητες φραγμού από αέρια και (ii) ενεργές εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες, όπου τα νανοσωματίδια αλληλεπιδρούν άμεσα με τα τρόφιμα ή το περιβάλλον για να επιτρέψουν υψηλότερη προστασία των τροφίμων (Carbone et al., 2016).

Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες θεωρούνται από τις καλύτερες τεχνικές για τη διατήρηση των ιδιοτήτων, της λειτουργικότητας και των χαρακτηριστικών των προϊόντων διατροφής. Τα νανοϋλικά, λόγω του μεγέθους τους, προσφέρουν έναν νέο τρόπο ελέγχου της μεταφοράς αερίων στα φυσικά προϊόντα, αυξάνοντας παράλληλα τη μηχανική αντοχή, τη διαφάνεια, τη λειτουργικότητα και την αντιοξειδωτική και αντιμικροβιακή δράση των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών. Τα νανοσυστήματα είναι πιο σταθερά και βιολογικά ενεργά, επιτρέποντας την ενσωμάτωση υδρόφοβων ή/και δραστικών ουσιών, χωρίς να επηρεάζεται ιδιαίτερα η τελική εμφάνιση ή η διαφάνεια. Η χρήση των νανοϋλικών επιτυγχάνει τον έλεγχο της απελευθέρωσης ενώσεων στο περιβάλλον λειτουργώντας ως φραγμός, σε συνδυασμό με την εδώδιμη μεμβράνη ή την επικάλυψη στην οποία είναι ενσωματωμένα (Basavegowda et al., 2020; Ghosh et al., 2021; Gonzalez-Reza et al., 2018; Hamad et al., 2018; Joshi et al., 2018; Zambrano-Zaragoza et al., 2018).

Αρκετές έρευνες έχουν αναδείξει τη θετική επίδραση των νανοϋλικών στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες. Ακολουθεί παρουσίαση επιλεγμένων ερευνών:

Το πρώτο παράδειγμα αφορά στα νανοσωματίδια τιτανίου (TiO_2), τα οποία ακόμη και σε ποσοστό 1% σε εδώδιμες μεμβράνες γλουτένης σίτου οδήγησαν σε μεγαλύτερη μηχανική σταθερότητα των μεμβρανών, τριπλασιάζοντας τον συντελεστή Young, και σε μείωση της διαπερατότητας υδρατμών κατά 14% (El-Wakil et al., 2015).

Θετική δράση όσον αφορά τη διαπερατότητα υδρατμών έχει επιδείξει και το νανοάμυλο. Συγκεκριμένα, ο συνδυασμός του με γλυκερόλη (με ποσοστό νανοαμύλου 60%) προκάλεσε μείωση της διαπερατότητας υδρατμών κατά 44% σε σχέση με το απλό άμυλο στον αντίστοιχο συνδυασμό (K. Roy, Thory, Sinhmar, Pathera, & Nain, 2020).

Ένα άλλο παράδειγμα δοκιμασμένου νανοϋλικού είναι το νανο-οξειδίο του ψευδαργύρου (Nano-ZnO). Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση του Nano-ZnO σε ποσοστό 4% σε σύνθετη εδώδιμη μεμβράνη χιτοζάνης/πουλλουλάνης (48%/48%) είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του πάχους μεμβράνης κατά 4%, την αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό κατά 24% καθώς και τη βελτίωση των οπτικών ιδιοτήτων και ειδικότερα της μείωσης του δείκτη κίτρινου χρώματος (YI) κατά 10% (S. Roy et al., 2021).

Η προσθήκη νανοπηλού σε εδώδιμες μεμβράνες υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνης (HPMC) έχει επιφέρει επίσης θετικά αποτελέσματα. Ειδικότερα, ο νανοπηλός βοήθησε τόσο στη μηχανική σταθερότητα της μεμβράνης όσο και στη βελτίωση της ιδιότητας του φραγμού έναντι του οξυγόνου. Πιο συγκεκριμένα, προστιθέμενος σε ποσοστό 8%, αύξησε την αντοχή σε εφελκυσμό κατά 17% και μείωσε τη διαπερατότητα οξυγόνου κατά 21% (George, Kumar, Sajeevkumar, Sabapathy, & Siddaramaiah, 2014).

Στον Πίνακα 3 παρατίθενται συνοπτικά αποτελέσματα ερευνών με νανοϋλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες, στα οποία περιλαμβάνονται και αυτά που παρουσιάστηκαν πιο αναλυτικά παραπάνω.

Πίνακας 3: Νανοϋλικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες.

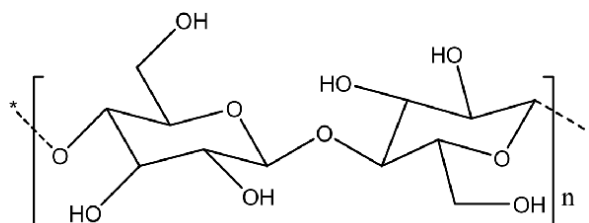
Νανοϋλικό	Επίδραση στην εδώδιμη επικαλυπτική μεμβράνη	Βιβλιογραφία
Νανοδοματίδια αργύρου (AgNPs)	Αύξηση διαφάνειας Μείωση κινδύνου εμφάνισης παθογόνων Αντιμικροβιακή δράση Αύξηση διάρκειας ζωής	(Carbone et al., 2016; Martirosyan & Schneider, 2014; Mostafavi & Zaeim, 2020; Seifari & Ahari, 2020; X.-F. Zhang, Liu, Shen, & Gurnathan, 2016)
Νανοκυτταρίνη	Αύξηση διαφάνειας Ευκολία επεξεργασίας Συμβατότητα με την υγεία Μηχανική σταθερότητα Φράγμα υδρατμών Θερμική σταθερότητα Αύξηση διάρκειας ζωής	(He et al., 2018; Imran et al., 2012; Li et al., 2020; Martirosyan & Schneider, 2014; Otoni et al., 2014)
Νανοπηλός	Φράγμα αερίων Φράγμα υδρατμών Αύξηση διάρκειας ζωής	(Bumbudsanpharoke et al., 2015; Elsabee & Abdou, 2013; Majid et al., 2018; Mostafavi & Zaeim, 2020; Otoni et al., 2014)
Νανοδοματίδια τιτανίου (TiO ₂)	Αντιμικροβιακή δράση Αύξηση διάρκειας ζωής	(El-Wakil et al., 2015; He et al., 2018; Mostafavi & Zaeim, 2020; Souza & Fernando, 2016; Zambrano-Zaragoza et al., 2018)
Νανο-οξειδίο ψευδαργύρου (Nano-ZnO)	Αντιμικροβιακή δράση Βιοκτόνος δραστηριότητα Αύξηση της διάρκειας ζωής	(Malik & Mitra, 2021; Martirosyan & Schneider, 2014; Mostafavi & Zaeim, 2020; X.-F. Zhang et al., 2016)
Νανοάμυλο	Μηχανική σταθερότητα Φράγμα αερίων Φράγμα υδρατμών Αύξηση διάρκειας ζωής	(Carbone et al., 2016; Martirosyan & Schneider, 2014; K. Roy et al., 2019; Umaraw et al., 2020; Zambrano-Zaragoza et al., 2018)
Νανοπυρίτιο (SiO ₂)	Φορέας για αρώματα ή γεύσεις σε προϊόντα διατροφής Αύξηση διάρκειας ζωής	(Bumbudsanpharoke et al., 2015; Di & Villalonga-Santana, 2018; Hubbe et al., 2017; Iline-Vul et al., 2021; Seifari & Ahari, 2020)
Νανοδομήνες άνθρακα (CNTs)	Υψηλός συντελεστής ελαστικότητας και αντοχή σε εφελκυσμό Αύξηση διάρκειας ζωής	(Majid et al., 2018; F. Sun et al., 2011; Umaraw et al., 2020; X.-F. Zhang et al., 2016)

Ακολουθεί αναλυτική αναφορά στη νανοκρυσταλλική κυτταρίνη (cellulose nanocrystals, CNC), δεδομένου ότι θα αποτελέσει μέρος της παρούσας μελέτης.

Νανοκρυσταλλική κυτταρίνη (CNC)

Ένα νανοϋλικό που έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον, λόγω των μικρών διαστάσεων, της σχετικά μεγάλης επιφάνειας, της μοναδικής μορφολογίας, της βιοαποικοδόμησής του και των ισχυρών μηχανικών του ιδιοτήτων, είναι η νανοκρυσταλλική κυτταρίνη (CNC), η χημική δομή της οποίας φαίνεται στην Εικόνα 10. Αποτελεί μαζί με τα νανοσωματίδια χιτοζάνης τα πιο μελετημένα βιονανοσυστατικά που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παρασκευή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών. Επιπλέον είναι μία φθηνή πρώτη ύλη, καθώς παράγεται από την κυτταρίνη, το βιοπολυμερές με τη μεγαλύτερη αφθονία στη φύση. Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της νανοκυτταρικής δομής της (σχήμα, μήκος, διάμετρος), εξαρτώνται κυρίως από την προέλευση της κυτταρίνης και τη μέθοδο παραλαβής της (Nguyet, Lam, & Tuan, 2016; Xu et al., 2021). Η CNC σχηματίζεται κυρίως μετά από όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης, με μηχανική ανάδευση της προκύπτουσας ουσίας σε νερό έως την παραλαβή σταθερών κρυστάλλων. Μία άλλη μέθοδος παραλαβής της CNC είναι με χρήση υπερθεϊκού αμμωνίου (Bumbudsanpharoke et al., 2015; Mascheroni et al., 2016).

Κατά τον σχηματισμό των εδώδιμων μεμβρανών, η CNC σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου με άλλα πολυμερή, με τις αλληλεπιδράσεις αυτές να είναι πιο εμφανείς στα υδατοδιαλυτά και υδρόφιλα πολυμερή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρέχει η CNC στις μεμβράνες ομοιογένεια, μηχανική αντοχή, φράγμα έναντι των υδρατμών και θερμική σταθερότητα (He et al., 2018; Souza & Fernando, 2016; Zambrano-Zaragoza et al., 2018). Οι σύνθετες εδώδιμες μεμβράνες με βάση την καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη, ενισχυμένες με CNC σε ποσοστό 10%, παρουσιάζουν σημαντική αύξηση στην αντοχή εφελκυσμού (οδηγώντας σχεδόν σε τετραπλασιασμό της) και σημαντική μείωση στη διαπερατότητα υδρατμών (υπερβαίνοντας το 55%) (Li et al., 2020).



Εικόνα 10: Χημική δομή νανοκρυσταλλικής κυτταρίνης.

Θέματα ασφάλειας, κανόνες και νομοθεσία για τη χρήση των νανοϋλικών

Η κύρια ανησυχία σχετικά με τα νανοϋλικά αφορά στο κατά πόσον είναι ασφαλή. Οι μεμβράνες και οι επικαλύψεις που είναι κατασκευασμένες από φυσικά εδώδιμα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωρίς κίνδυνο για την ανθρώπινη ασφάλεια. Όμως για τα νανοϋλικά πρέπει να ληφθούν υπόψη πολλοί παράγοντες. Εκτός από τα οφέλη τους, είναι σημαντικό να κατανοηθούν και να ελεγχθούν οι δυσμενείς επιπτώσεις και ο αντίκτυπός τους στο οικοσύστημα (He et al., 2018; Li et al., 2020; Souza & Fernando, 2016; Zambrano-Zaragoza et al., 2018).

Τα νανοϋλικά δύνανται να έχουν διάφορες τοξικές επιδράσεις, ανάλογα με τη χημική τους φύση, την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, το σχήμα των σωματιδίων ή την κατάσταση της επιφάνειας του προϊόντος. Σε πειραματικές μελέτες έχει παρατηρηθεί το φαινόμενο πρόκλησης οξειδωτικού στρες και, σε ορισμένες περιπτώσεις, φλεγμονώδεις ή γονιδιοτοξικές επιδράσεις. Οι δυνητικές επιβλαβείς επιδράσεις των νανοϋλικών εξαρτώνται από τις χρησιμοποιούμενες δόσεις (Malakar, Kanel, Ray, Snow, & Nadagouda, 2020; Vlachogianni & Valavanidis, 2014).

Το μέγεθος και η χημική σύσταση των νανοϋλικών συμβάλλουν κατά κύριο λόγο σε τοξικότητα για τον άνθρωπο. Νανοϋλικά μικρότερα των 100 nm μπορούν εύκολα να διεισδύσουν στα κύτταρα, μικρότερα των 40 nm μπορούν να εισέλθουν στους πυρήνες και κάτω των 35 nm μπορούν να διασχίσουν το αιματοεγκεφαλικό φράγμα. Επιπλέον, η καταλυτική δραστηριότητα μικρότερων νανοϋλικών, η δυνατότητά τους να παράγουν δραστικές ρίζες οξυγόνου (reactive oxygen species, ROS), οι ρυθμοί προσρόφησης και η ικανότητα δέσμευσης είναι δυνατό να αυξηθούν και να επηρεάσουν τους χρόνους παραμονής στο εσωτερικό του σώματος (Bumbudsanpharoke et al., 2015; Vlachogianni & Valavanidis, 2014). Αν και η διαδικασία είναι πολύ περίπλοκη, κοινή άποψη μεταξύ των επιστημόνων είναι ότι η τοξικότητα γενικώς αυξάνεται στην περίπτωση μικρότερου μεγέθους νανοϋλικών (European Commission (EC), 2012a, 2012b; Bumbudsanpharoke et al., 2015).

Η ασφάλεια των τροφίμων είναι ένας πολύ σημαντικός στόχος της νομοθεσίας για τα τρόφιμα. Οι καταναλωτές επιθυμούν να έχουν φυσικά, ελάχιστα επεξεργασμένα και κατάλληλα προϊόντα διατροφής (Majid et al., 2018). Σχετικά με τη νανοτεχνολογία στον τομέα των τροφίμων, υπάρχουν ακόμη πολλές αβεβαιότητες και λίγα τοξικολογικά δεδομένα. Προς το παρόν δεν υπάρχουν αρκετά αξιόπιστα στοιχεία που να αποδεικνύουν ότι τα υλικά νανοτεχνολογίας είναι πιο ασφαλή ή πιο επικίνδυνα από τα συμβατικά. Η πλειοψηφία των επιστημονικών επιτροπών συμφωνεί ότι πρέπει να γίνουν περισσότερα βήματα, ώστε η ασφάλεια των προϊόντων που χρησιμοποιούν νανοτεχνολογία να αξιολογείται σωστά (Martirosyan & Schneider, 2014).

Οι κανονισμοί και η νομοθεσία θα διαδραματίσουν βασικό ρόλο στην εφαρμογή της νανοτεχνολογίας. Καθώς δεν υπάρχουν ειδικοί κανονισμοί σχετικοί με τα νανοϋλικά (π.χ. νανοαργίλος, νανοσωματίδια αργύρου και νανοπυρίτιο), πολλά μέσα ενημέρωσης και μη κυβερνητικές οργανώσεις (ΜΚΟ) ανησυχούν για το θέμα αυτό (Bumbudsanpharoke et al., 2015; He et al., 2018). Η ισχύουσα νομοθεσία αφορά στα

νανοϋλικά και τη νανοτεχνολογία γενικώς, όχι σε συγκεκριμένες περιπτώσεις (He et al., 2018).

Εν τω μεταξύ, νέα προϊόντα νανοτεχνολογίας αναπτύσσονται στη βιομηχανία τροφίμων, κυρίως ως υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα (π.χ. συσκευασίες τροφίμων) αλλά όχι ως προσθήκη στα τρόφιμα για άμεση κατανάλωση από τον άνθρωπο. Προφανώς, τα τρόφιμα πρέπει να είναι απολύτως ασφαλή και να αξιολογούνται αυστηρά, ενώ τα παραπροϊόντα είναι πιο εύκολο να εγκριθούν και να διατεθούν στην αγορά (Bumbudsanpharoke et al., 2015; He et al., 2018).

Όπως σημειώθηκε παραπάνω, υπάρχουν μόνο λίγοι κανονισμοί για τα νανοϋλικά ενώ δεν υπάρχουν ειδικοί κανονισμοί για όλες τις κατηγορίες τροφίμων, κάτι που έχει σημαντικό αντίκτυπο στη βιομηχανία τροφίμων (Seifari & Ahari, 2020; Souza & Fernando, 2016).

Ωστόσο, η συζήτηση σχετικά με το θέμα αυτό οδήγησε στη θέσπιση ενός ήπιου νόμου της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) για το νανορυθμιστικό πλαίσιο (He et al., 2018).

Είναι χρήσιμο να αναφερθεί ότι το 2009 διοργανώθηκε από τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας (Food and Agriculture Organization, FAO) των Ηνωμένων Εθνών και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ) σχετικό συνέδριο με θέμα «Νανοτεχνολογίες στα Τρόφιμα και τη Γεωργία: Πιθανές Επιδράσεις στην Ασφάλεια των Τροφίμων». Κατά τη διάρκεια του συνεδρίου, οι ειδικοί συζήτησαν μεταξύ άλλων για τις εφαρμογές νανοτεχνολογίας, τη χρήση νανοσωματιδίων στις συσκευασίες τροφίμων, τους κινδύνους της νανοτεχνολογίας και τις μεθόδους αξιολόγησης αυτών των κινδύνων. Έκτοτε, ο FAO και ο ΠΟΥ παρακολουθούν τις εξελίξεις στις διάφορες χώρες σχετικά με την αξιολόγηση κινδύνου και τους κανονισμούς για τα τρόφιμα (Bumbudsanpharoke et al., 2015; Joshi et al., 2018; Wróblewska-Krepsztul et al., 2018; Youssef & El-Sayed, 2018).

Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι η νομοθεσία της ΕΕ και της Ελβετίας προβλέπει ειδική ενημέρωση για την αξιολόγηση κινδύνου των νανοϋλικών ή/και νομικά δεσμευτικούς ορισμούς του όρου «νανοϋλικό», καθώς και την υποχρέωση επισήμανσης ή αναφοράς της παρουσίας νανοϋλικών στα προϊόντα. Επιπλέον, όλοι οι ορισμοί της ΕΕ της έννοιας «νανοϋλικό» που προορίζονται για κανονιστικούς σκοπούς χρησιμοποιούν το μέγεθος ως κύριο αναγνωριστικό μέσο (European Commission (EC), 2012a, 2012b; Union, Journal, & Union, 2011). Σύμφωνα με τις Επιστημονικές και Συμβουλευτικές Επιτροπές της ΕΕ και άλλους ανεξάρτητους αξιολογητές κινδύνου, ορισμένα νανοϋλικά μπορεί να είναι τοξικά και άλλα όχι, όπως ισχύει και με τις συνήθεις χημικές ή μη ουσίες. Επομένως, η αξιολόγηση κινδύνου για τα νανοϋλικά πρέπει να πραγματοποιείται κατά περίπτωση, χρησιμοποιώντας αντίστοιχες πληροφορίες. Υπάρχουν διαθέσιμες μέθοδοι εκτίμησης κινδύνου, αλλά χρειάζεται να γίνει ακόμη περισσότερη εργασία πάνω σε συγκεκριμένες περιπτώσεις (Amenta et al., 2015; Seifari & Ahari, 2020).

Άλλες χώρες εκτός ΕΕ εφαρμόζουν μία ευρύτερη προσέγγιση στους κανονισμούς για τα νανοϋλικά στα τρόφιμα. Σε ορισμένες περιπτώσεις ορίζονται προαιρετικά πλαίσια και καταβάλλεται προσπάθεια προσαρμογής των υφιστάμενων ρυθμιστικών πλαισίων

στις ιδιαιτερότητες των νανούλικών (π.χ. ΗΠΑ, Αυστραλία, Νέα Ζηλανδία, Καναδάς, Μαλαισία) (Amenta et al., 2015; Malakar et al., 2020).

Εκτός ΕΕ, εφαρμόζονται κατά περίπτωση ορισμοί για τα νανούλικά, αντί για νομικά δεσμευτικούς ορισμούς. Ορισμένες χώρες (π.χ. ΗΠΑ και Καναδάς) εξετάζουν επίσης άλλες ιδιότητες ή χαρακτηριστικά, πέραν του μεγέθους, για να περιγράψουν τα νανούλικά ή/και τη νανοτεχνολογία και να καθορίσουν το προφίλ ασφάλειας των νανούλικών. Άλλες χώρες, επίσης εκτός ΕΕ (π.χ. Ιράν, Ταϊβάν και Ταϊλάνδη), χρησιμοποιούν μεθόδους για την παρακολούθηση και την επισημάνση προϊόντων που περιέχουν νανούλικά, οι οποίες είναι πολύ διαφορετικές από τις μεθόδους που απαιτούνται στην ΕΕ (Amenta et al., 2015; Zambrano-Zaragoza et al., 2018).

Καθώς ο αριθμός των προϊόντων νανοτεχνολογίας αυξάνεται, οι κανονισμοί και η νομοθεσία αποκτούν όλο και μεγαλύτερη σημασία. Μένει να φανεί αν αυτά τα νέα προϊόντα θα καθιερωθούν στην αγορά τροφίμων. Η αποδοχή των καταναλωτών θα παίξει επίσης πολύ σημαντικό ρόλο στις μελλοντικές εξελίξεις (He et al., 2018; Li et al., 2020; Seifari & Ahari, 2020; Souza & Fernando, 2016; Zambrano-Zaragoza et al., 2018).

1.10. Ενσωμάτωση συστατικών στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες - Επίδραση στις ιδιότητες των μεμβρανών

Οι απλές εδώδιμες μεμβράνες πληρούν βασικές απαιτήσεις, όπως ιδιότητες φραγμού, εξωτερική εμφάνιση προϊόντων, βελτιωμένη διάρκεια ζωής κ.α. Ωστόσο, με την πάροδο του χρόνου και την αλλαγή του τρόπου ζωής, αλλάζουν και οι απαιτήσεις των καταναλωτών. Αυτό έχει ενθαρρύνει την ανάπτυξη καινοτόμων και πιο προηγμένων μεμβρανών, με βελτιωμένες ιδιότητες. Οι ενεργές εδώδιμες μεμβράνες είναι ένας νέος τύπος εδώδιμων μεμβρανών στις οποίες όλα τα συστατικά των μεμβρανών, το προϊόν διατροφής και το περιβάλλον αλληλεπιδρούν. Τα βιοενεργά συστήματα της συσκευασίας τροφίμων στοχεύουν να προσφέρουν στους καταναλωτές όχι μόνο ικανοποίηση, αλλά και οφέλη για την υγεία τους (Chawla, Sivakumar, & Kaur, 2021; Pandhi, Kumar, & Alam, 2019; Pavli, Tassou, Nychas, & Choriantopoulos, 2018; The, Debeaufort, Voilley, & Luu, 2009).

Τα βασικά συστατικά που ενσωματώνονται στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες μπορούν να καταταγούν σε αντιμικροβιακά, αντιοξειδωτικά, προβιοτικά και νανογαλακτώματα.

1.10.1. Αντιμικροβιακά

Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες δύνανται να περιέχουν αντιμικροβιακές ενώσεις για τη βελτίωση της συνολικής προστασίας που παρέχουν (Fontecha-Umaña et al., 2020; Jiménez et al., 2012). Μέσω των αντιμικροβιακών συστατικών αναστέλλεται η αλλοίωση της χλωρίδας και μειώνεται ο κίνδυνος ανάπτυξης παθογόνων παραγόντων.

Η αντιμικροβιακή ενεργή συσκευασία συντελεί στη διατήρηση της ποιότητας του προϊόντος και κατ' επέκταση στην παράταση της διάρκειας ζωής του, με την ελεγχόμενη διάχυση ενός ή περισσότερων αντιμικροβιακών παραγόντων από το υλικό συσκευασίας στο προϊόν (Fontecha-Umaña et al., 2020; Maksym Krepker et al., 2017). Το κύριο πλεονέκτημα των αντιμικροβιακών εδώδιμων μεμβρανών είναι ότι στοχεύουν στα μεταεπεξεργασμένα τροφιμογενή παθογόνα και καταπολεμούν τους μικροοργανισμούς στην επιφάνεια των τροφίμων με τη διάχυση του αντιμικροβιακού παράγοντα πάνω σε αυτήν (Appendini & Hotchkiss, 2002; Cha & Chinnan, 2010).

Οι μεμβράνες και οι επικαλύψεις με αντιμικροβιακές ιδιότητες αποτελούν καινοτομία στην κατηγορία των ενεργών συσκευασιών. Στα περισσότερα νωπά ή επεξεργασμένα προϊόντα, η μεγαλύτερη μικροβιακή μόλυνση εντοπίζεται στην επιφάνειά τους. Η ενσωμάτωση αντιμικροβιακών ενώσεων στις μεμβράνες έχει ως αποτέλεσμα μειωμένους ρυθμούς διάχυσης από το υλικό συσκευασίας προς στο προϊόν, συντελώντας έτσι στη διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων του δραστικού συστατικού, όπου αυτό απαιτείται (Chawla et al., 2021; Correa-Pacheco, Bautista-Baños, Ramos-García, Martínez-González, & Hernández-Romano, 2019; Paula Judith Pérez Espitia, Du, Avena-Bustillos, Soares, & McHugh, 2014; Rocha et al., 2013). Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι τα αντιμικροβιακά μέσα, όταν ενσωματώνονται σε εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες, είναι αποτελεσματικά για τη μείωση των επιπέδων παθογόνων οργανισμών όπως *Escherichia coli* (*E. coli*), *Listeria monocytogenes* (*L. Monocytogenes*), *Salmonella Typhi* (*S. Typhi*) και *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Διάφορες μήτρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ενσωμάτωση αντιμικροβιακών παραγόντων, περιλαμβανομένων πρωτεϊνών, λιπιδίων, πολυσακχαριτών ή σύνθετων υλικών (Bustamante-Torres, Arcentales-Vera, Estrella-Nuñez, Yáñez-Vega, & Bucio, 2022; Campos, Gerschenson, & Flores, 2011; Pittol et al., 2017; Reyna et al., 2022; Rocha et al., 2013).

Τα αντιμικροβιακά που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση εδώδιμων μεμβρανών και επικαλύψεων πρέπει να ταξινομούνται ως πρόσθετα για τρόφιμα ή ενώσεις, τα οποία αναγνωρίζονται γενικώς ως ασφαλή (GRAS) από τους σχετικούς κανονισμούς (Bustamante-Torres et al., 2022; Chawla et al., 2021; Valencia-Chamorro et al., 2011). Οι διεθνείς ρυθμιστικοί φορείς είναι υπεύθυνοι για την έγκριση αντιμικροβιακών για χρήση σε τρόφιμα, π.χ. Οδηγία Πλαίσιο της ΕΕ 89/107 (European Union (EU), 1989), Κώδικας Τροφίμων από τον Οργανισμό Τροφίμων και Φαρμάκων (Food and Drug Administration (FDA), 2022).

Τα πιο συνήθη αντιμικροβιακά που ενσωματώνονται σε μεμβράνες συσκευασίας τροφίμων είναι οργανικά οξέα (π.χ. σορβικό, βενζοϊκό, κιτρικό και προπιονικό οξύ), ένζυμα (π.χ. λυσοζύμη), και βακτηριοσίνες (π.χ. σιτρονέλλα, γαρούφαλλο, τζίντζερ, ρίγανη, πιμέντο και δεντρολίβανο). Για την επιλογή ενός αντιμικροβιακού πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η αποτελεσματικότητά του έναντι του μικροοργανισμού-στόχου και οι πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του αντιμικροβιακού, του βιοπολυμερούς που σχηματίζει τη μεμβράνη και των άλλων συστατικών του τροφίμου. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να επηρεάσουν την αντιμικροβιακή δράση και τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης (Appendini & Hotchkiss, 2002; Cha & Chinnan, 2010; Chawla et al., 2021; Flak et al., 2021; Millo et al., 2021; Plati & Paraskevopoulou, 2022; Rocha et al., 2013).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αποτελέσματα από επιλεγμένες έρευνες ενσωμάτωσης αντιμικροβιακών συστατικών σε εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες.

Το πρώτο παράδειγμα αφορά στη λεβοφλοξασίνη. Μελετήθηκε η ενσωμάτωση λεβοφλοξασίνης κατά 5% w/v σε μεμβράνες κυτταρίνης και διαπιστώθηκε αύξηση της αντιμικροβιακής τους δράσης κατά 35% (Cacicedo et al., 2018).

Το αιθέριο έλαιο γαρύφαλλου είναι άλλο ένα συστατικό με αντιμικροβιακή ικανότητα. Με ενσωμάτωσή του κατά 12% v/v σε σύνθετες μεμβράνες κυτταρίνης/πρωτεΐνης σόγιας (80/20) επιτεύχθηκε 80% αντιμικροβιακή δράση των τελικών μεμβρανών (Ortiz, Salgado, Dufresne, & Mauri, 2018).

Αξιοσημείωτη είναι και η επιρροή που είχε η ενσωμάτωση καστορέλαιου 3% v/v σε μεμβράνες αλγινικού νατρίου καθώς έφερε αύξηση της αντιμικροβιακής τους δράσης κατά 24% (Aziz, Salama, & Sabaa, 2018).

Η ενσωμάτωση αιθέριου ελαίου ρίγανης κατά 26% w/v σε μεμβράνες πηκτίνης οδήγησε επίσης σε αύξηση κατά 16% της αντιμικροβιακής τους δράσης (Alvarez et al., 2014).

Ακόμη ένα ενδιαφέρον παράδειγμα είναι το εκχύλισμα *Tricholoma terreum*. Μελετήθηκε η ενσωμάτωση 5% w/v του εκχυλίσματος σε μεμβράνες χιτοζάνης και διαπιστώθηκε αύξηση της αντιμικροβιακής τους δράσης κατά 22% (Koc et al., 2020).

Τέλος, με ενσωμάτωση 6% w/v λυσοζύμης σε μεμβράνες ζεΐνης επιτεύχθηκε 90% αντιμικροβιακή δράση των τελικών μεμβρανών (Wei, Huo, Li, Xie, & Jiang, 2018).

Ακολουθεί αναλυτική αναφορά στον άργυρο (Ag) και τα νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs), δεδομένου ότι τα AgNPs θα αποτελέσουν μέρος της παρούσας μελέτης.

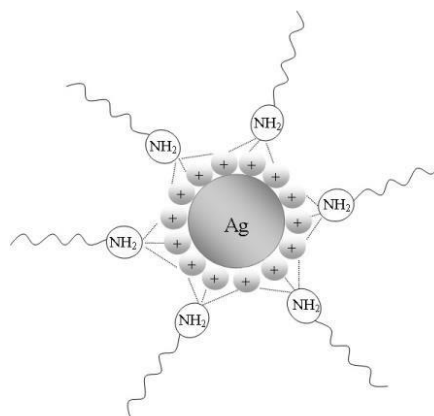
Άργυρος (Ag) και νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs)

Ένα υλικό με υψηλή αντιμικροβιακή δράση, το οποίο έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των αντιβακτηριακών και φαρμακευτικών του εφαρμογών, είναι ο άργυρος (Ag). Η ανάπτυξη ανθεκτικών στα αντιβιοτικά βακτηρίων οδηγεί στην τάση αναβίωσης των γνωστών αντιβακτηριακών ιδιοτήτων του αργύρου και των ιόντων αργύρου. Ο αντιβακτηριακός μηχανισμός του αργύρου και των ιόντων του περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση με τις ομάδες θειόλης των πρωτεϊνικών μορίων που υπάρχουν μέσα ή έξω από την κυτταρική μεμβράνη, δεσμεύοντας τα βακτήρια που περιέχει και αναστέλλοντας την ικανότητα αναπαραγωγής του μορίου DNA αυτών, και επηρεάζοντας έτσι τη βιωσιμότητά τους (Arulmoorthy & Srinivasan, 2015; Kanmani & Rhim, 2014; Vimala et al., 2010).

Τα τελευταία χρόνια, εκτός από τον άργυρο, έχει μελετηθεί και η χρήση νανοσωματιδίων αργύρου (AgNPs), των οποίων μία προτεινόμενη χημική δομή για αντιμικροβιακή δράση παρουσιάζεται στην Εικόνα 11. Τα AgNPs είναι μεταλλικές ενώσεις με αντιμικροβιακές ιδιότητες που εφαρμόστηκαν σχετικά πρόσφατα σε συσκευασίες τροφίμων (Tankhiwale & Bajpai, 2009; Z. Wu, Huang, Li, Xiao, & Wang,

2018). Τα στοιχεία δείχνουν ότι μεταξύ των νανοσωματιδίων, τα οξειδία μετάλλων όπως τα AgNPs παρουσιάζουν καλές επιδόσεις στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων φραγμού των βιοαποικοδομήσιμων μεμβρανών. Σε πολυάριθμες μελέτες έχει αναδειχθεί μάλιστα η επιτυχής χρήση των AgNPs στη βελτίωση των λειτουργικών ιδιοτήτων των βιοσύνθετων υλικών, όπως είναι οι αντιμικροβιακές δραστηριότητες. Παράλληλα, πέραν του ότι είναι πιο σταθερά, τα AgNPs διαθέτουν υψηλή αναλογία επιφάνειας προς όγκο, η οποία αυξάνει την επιφανειακή τους δραστηριότητα. Έτσι παρέχεται ισχυρότερη επαφή με τον μικροοργανισμό και κατά συνέπεια μεγαλύτερη αντιμικροβιακή δράση (Bahrami, Mokarram, Khiabani, Ghanbarzadeh, & Salehi, 2019; Bumbudsanpharoke et al., 2015; Marchiore et al., 2017; Senthilkumar et al., 2019; Zimoch-Korzycka & Jarmoluk, 2015).

Η ασφάλεια των τροφίμων είναι μία πολύ σημαντική παράμετρος της νομοθεσίας. Οι καταναλωτές επιθυμούν να έχουν φυσικά, ελάχιστα επεξεργασμένα και εύκολα χρησιμοποιούμενα προϊόντα διατροφής. Όσον αφορά τη νανοτεχνολογία στον τομέα των τροφίμων, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, υπάρχουν ακόμη πολλές αβεβαιότητες και λίγα τοξικολογικά δεδομένα. Η πλειοψηφία των επιστημονικών επιτροπών συμφωνεί ότι πρέπει να γίνουν πολλά βήματα ακόμη για να διασφαλιστεί ότι η ασφάλεια των προϊόντων νανοτεχνολογίας αξιολογείται σωστά, καθώς δεν υπάρχουν ακόμη ειδικοί κανονισμοί για τα επιτρεπτά όρια χρήσης των νανοϋλικών (π.χ. νανοάργιλος, AgNPs και νανοπυρίτιο) (Bizymis & Tzia, 2021; Bumbudsanpharoke et al., 2015; Carbone et al., 2016; X.-F. Zhang et al., 2016). Ωστόσο, τα AgNPs μπορούν να θεωρηθούν ως μη τοξικά υλικά όταν συντίθενται με χρήση μη τοξικών ενώσεων, οπότε είναι ασφαλέστερα σε σύγκριση με τα καρκινογόνα μυκητοκτόνα (Carbone et al., 2016; Vieira, Fonseca, Menezes, Monteiro, & Valencia, 2020). Σημειώνεται ότι ως όριο πάνω από το οποίο δύνανται να παρατηρηθούν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία έχουν προταθεί τα 125 mg/kg (ppm) νανοσωματιδίων αργύρου (T. Garcia et al., 2016; McClements & Xiao, 2017).



Εικόνα 11: Προτεινόμενη χημική δομή νανοσωματιδίων αργύρου.

1.10.2. Αντιοξειδωτικά

Ένα από τα προβλήματα που παρατηρούνται στα τρόφιμα είναι οι αλληλεπιδράσεις κατά την οξείδωση των λιπιδίων οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε δημιουργία οσμών, ανεπιθύμητης υφής και αλλαγών χρώματος (προκαλούμενος αποχρωματισμός λόγω της οξείδωσης της μυοσφαιρίνης) (Domínguez et al., 2018; Teixeira, Macedo, Macedo, da Silva, & Rodrigues, 2013). Πέραν όμως των οργανοληπτικών αλλαγών, σημαντικές επιπτώσεις της οξείδωσης των λιπιδίων είναι ο σχηματισμός τοξικών ενώσεων όπως οι αλδεϋδες, η απώλεια βιταμινών και θρεπτικών στοιχείων και προφανώς η μείωση του χρόνου ζωής των προϊόντων (Domínguez et al., 2018; Jiménez et al., 2012; Teixeira et al., 2013).

Η ενσωμάτωση αντιοξειδωτικών ουσιών στις εδώδιμες μεμβράνες έχει ως κύριο σκοπό την καθυστέρηση της οξείδωσης των λιπιδίων. Η μέθοδος αυτή είναι πιο αποτελεσματική από την απευθείας προσθήκη αντιοξειδωτικών στο προϊόν, αφού αυτά προστίθενται στην ευαίσθητη επιφάνειά του μαζί με τη μεμβράνη, και επιπλέον είναι πιο οικονομική αφού απαιτεί πολύ λιγότερη ποσότητα αντιοξειδωτικών (Jridi et al., 2020; Nasreddine, Frédéric, & Thomas, 2018).

Η ενεργή αντιοξειδωτική συσκευασία είναι μία έκδοση της ενεργής συσκευασίας που περιέχει αντιοξειδωτικά, τα οποία αλληλοεπιδρούν με το περιβάλλον και με το συσκευασμένο τρόφιμο και αποτρέπουν την οξείδωση των λιπιδίων και την ανάγκη για προσθήκη άλλων ενεργών χημικών ενώσεων στο τρόφιμο. Μάλιστα, καθώς οι καταναλωτές επιζητούν τα φυσικά προϊόντα, παρατηρείται μία αυξανόμενη τάση για χρήση φυσικών αντιοξειδωτικών ως υποκατάστατων των παραδοσιακών συνθετικών (Benbettaïeb et al., 2018; Domínguez et al., 2018; Janjarasskul & Suprakul, 2018).

Τα συνθετικά αντιοξειδωτικά που έχουν λάβει έγκριση για χρήση σε τρόφιμα περιλαμβάνουν τα εξής: βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο (BHT), βουτυλιωμένη υδροξυανισόλη (BHA), γαλλικό προπυλεστέρα (PG), γαλλικό οκτύλιο (OG), γαλλικό δωδεκύλιο (DG), αιθοξυκίνη, παλμιτικό ασκορβυλεστέρα (AP) και τριτογενή βουτυλυδροκινόνη (TBHQ) (Nasreddine et al., 2018; Pandey & Rizvi, 2009). Τα κύρια φυσικά αντιοξειδωτικά είναι οργανικά οξέα όπως ασκορβικό και κιτρικό οξύ, φαινολικές ενώσεις όπως φαινολικά οξέα, κουμαρίνες, φλαβονοειδή, τανίνες, ενώσεις αιθέριων ελαίων και πτητικές φαινόλες (π.χ. θυμόλη, καρβακρόλη, ευγενόλη, κινναμαλδεϋδη), φωσφολιποειδή (α, β, γ ή δ) και καροτενοειδή (β-καροτένιο, β-κρυπτοξανθίνη και λυκοπένιο). Αυτά τα αντιοξειδωτικά έχουν ενσωματωθεί σε ενεργά συστήματα συσκευασίας σε διάφορες μορφές (Domínguez et al., 2018; Xu et al., 2021).

Συμπερασματικά, η ενσωμάτωση αντιοξειδωτικών σε εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες στοχεύει στην αύξηση της διάρκειας ζωής του τροφίμου, προστατεύοντάς το από τον οξειδωτικό ταγγισμό, την αποικοδόμηση και τον αποχρωματισμό. Η κατάλληλη επιλογή του δραστικού παράγοντα αποτελεί κρίσιμο βήμα στην παρασκευή μίας αντιοξειδωτικής μεμβράνης (Jridi et al., 2020; Noori, Zeinali, & Almasi, 2018; Rosenbloom & Zhao, 2021). Οι αντιοξειδωτικές ενώσεις και το υλικό της μεμβράνης θα πρέπει να είναι συμβατά, ώστε να επιτυγχάνεται ομοιογενής κατανομή των αντιοξειδωτικών και να διευκολύνεται έτσι η απελευθέρωσή τους σε όλες τις επιφάνειες επαφής με το τρόφιμο. Την τελευταία δεκαετία, πολλά εδώδιμα υλικά που

περιέχουν αντιοξειδωτικά έχουν δοκιμαστεί τόσο σε φρέσκα τεμαχισμένα λαχανικά ή φρούτα όσο και σε τριμμένα ή κομμένα σε φέτες προϊόντα όπως τυρί, κρέας και ψάρι (Benbettaieb et al., 2018; Domínguez et al., 2018; Hashemi et al., 2020; Janjarasskul & Suprakul, 2018; Zareie et al., 2020).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αποτελέσματα από επιλεγμένες έρευνες ενσωμάτωσης αντιοξειδωτικών συστατικών σε εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες.

Το πρώτο παράδειγμα αφορά στο εκχύλισμα *Tricholoma terreum*, το οποίο έχει ήδη αναφερθεί για την αντιμικροβιακή του δράση. Με ενσωμάτωση 5% w/v του εκχυλίσματος σε μεμβράνες χιτοζάνης η αντιοξειδωτική τους δράση έφτασε στο 84% (Koc et al., 2020).

Η σκόνη φλοιού φραγκόσυκου είναι άλλο ένα συστατικό με αντιοξειδωτική ικανότητα. Η ενσωμάτωσή του κατά 4% v/v σε μεμβράνες καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης οδήγησε σε αύξηση της αντιοξειδωτικής τους δράσης κατά 33% (Aparicio-Fernández et al., 2018).

Αξιοσημείωτο παράδειγμα είναι και η ενσωμάτωση β-καροτένιου καρότου 8% v/v σε μεμβράνες αμύλου κασάβα, μετά από την οποία η αντιοξειδωτική τους δράση έφθασε στο 95% (Assis, Pagno, Costa, Flôres, & Rios, 2018).

Ενδιαφέρον είναι επίσης ότι η ενσωμάτωση ελαίου κανέλας μόλις κατά 0,8% w/v σε μεμβράνες πρωτεΐνης σόγιας οδήγησε σε αύξηση κατά 10% της αντιοξειδωτικής τους δράσης (Ghani, Barzegar, Noshad, & Hojjati, 2018).

Το αιθέριο έλαιο γαρύφαλλου είναι ένα ακόμη συστατικό με αντιοξειδωτική ικανότητα, πέραν της αντιμικροβιακής που αναφέρθηκε ήδη παραπάνω. Με ενσωμάτωσή του κατά 12% v/v σε σύνθετες μεμβράνες κυτταρίνης/πρωτεΐνης σόγιας (80/20) επιτεύχθηκε αύξηση της αντιοξειδωτικής τους δράσης κατά 50% (Ortiz et al., 2018).

Τέλος, και η λυσοζύμη διαθέτει αντιοξειδωτική ικανότητα, πέραν της αντιμικροβιακής που έχει ήδη αναφερθεί. Με ενσωμάτωση 6% w/v λυσοζύμης σε μεμβράνες ζεΐνης, η αντιοξειδωτική τους δράση αυξήθηκε κατά 61% (Wei et al., 2018).

Ακολουθεί αναλυτική αναφορά στην καφεΐνη, δεδομένου ότι θα αποτελέσει μέρος της παρούσας μελέτης.

Καφεΐνη

Ένα υλικό που δύναται να παρέχει αντιοξειδωτική δράση στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες είναι η καφεΐνη, της οποίας η χημική δομή παρουσιάζεται στην Εικόνα 12. Η καφεΐνη είναι ένα αλκαλοειδές της ξανθίνης, που βρίσκεται σε διάφορα φυτά, όπως στους σπόρους του καφέ και του κακάο, στα φύλλα τσαγιού, στους καρπούς γκουαράνα κ.α. Στα φυτά δρα ως φυσικό φυτοφάρμακο, προστατεύοντάς τα από τα έντομα που τρέφονται από αυτά, ενώ στον άνθρωπο δρα ως διεγερτική ουσία του κεντρικού νευρικού συστήματος αυξάνοντας τα επίπεδα της ντοπαμίνης (Mirón-Mérida, Yáñez-Fernández, Montañez-Barragán, & Huerta, 2018; Pérez-Flores et al., 2019).

Η καφεΐνη χρησιμοποιείται και καταναλώνεται ευρέως ως προσθετικό τροφίμων και ποτών. Ποτά που περιέχουν καφεΐνη, όπως ο καφές, το τσάι, ορισμένα αναψυκτικά και ενεργειακά ποτά, είναι πολύ δημοφιλή. Επίσης αρκετά φάρμακα περιέχουν καφεΐνη. Καθώς η καφεΐνη δρα διεγερτικά στο κεντρικό νευρικό σύστημα, βοηθά στη διατήρηση της εγρήγορσης (Jiang, Zhang, & Jiang, 2014; Wadhawan & Anand, 2016). Είναι η πιο ευρείας κατανάλωσης ψυχοδραστική ουσία στον κόσμο, αλλά, σε αντίθεση με πολλές άλλες ψυχοδραστικές ουσίες, η χρήση της είναι νόμιμη και ελεύθερη σε όλες σχεδόν τις χώρες. Επίσης ως συστατικό, η καφεΐνη δεν χαρακτηρίζεται ως εθιστική ουσία. Στη Βόρεια Αμερική το 90% των ενηλίκων καταναλώνει καφεΐνη σε καθημερινή βάση (Larsson & Orsini, 2011). Ο οργανισμός FDA χαρακτηρίζει την καφεΐνη ως «πολλαπλών σκοπών γενικώς αναγνωριζόμενη ως ασφαλής ουσία τροφίμων» (Food and Drug Administration (FDA), 2022). Η ασφαλής πρόσληψη καφεΐνης ορίζεται από την Ευρωπαϊκή Αρχή Ασφάλειας Τροφίμων (European Food Safety Authority) στα 400 mg/ημέρα.

Πέραν της αντιοξειδωτικής της δράσης, η λελογισμένη χρήση της καφεΐνης μπορεί να προσφέρει αρκετά οφέλη στον ανθρώπινο οργανισμό, αφού μπορεί να βελτιώσει τη διάθεση, τα αντανακλαστικά, τη μνήμη και την εγρήγορση. Αυτό συμβαίνει επειδή η καφεΐνη έχει την ικανότητα να φράζει το μόριο της αδενοσίνης που σηματοδοτεί τον εγκέφαλο. Έτσι προκαλείται μία σχετική αύξηση σε άλλα μόρια σηματοδότησης, όπως η ντοπαμίνη και η νορεπινεφρίνη. Αυτή η αλλαγή στα μηνύματα του εγκεφάλου πιστεύεται ότι ωφελεί τη διάθεση και τη λειτουργία του εγκεφάλου (Flaten et al., 2015; Mirón-Mérida et al., 2018; Pérez-Flores et al., 2019).

Η καφεΐνη έχει συσχετιστεί και με άλλους τομείς:

➤ Χρόνια νοσήματα

Φαίνεται να έχει ευεργετική δράση στη λειτουργία των αρτηριών. Η διεγερτική της δράση μπορεί να αυξήσει παροδικά την αρτηριακή πίεση σε άτομα που δεν είναι συνηθισμένα στην κατανάλωση καφεΐνης, ωστόσο αυτό δεν αιτιολογεί την υπέρταση ως νόσο. Φαίνεται επίσης να βελτιώνει την ευαισθησία των κυττάρων στην ινσουλίνη και συνεπώς να βοηθά στη διαχείριση του διαβήτη (Jiang et al., 2014).

➤ Ημικρανίες

Η καφεΐνη μπορεί να βοηθήσει, είτε πρόκειται για έντονο πονοκέφαλο είτε για ημικρανία. Για τον λόγο αυτό αποτελεί ένα από τα συστατικά σε πολλά δημοφιλή αναλγητικά. Δύναται να τα κάνει έως και 40% πιο αποτελεσματικά (Larsson & Orsini, 2011).

➤ Διαβήτης

Η κατανάλωση καφεΐνης μέσα στα επιτρεπτά όρια μπορεί να βοηθήσει στην πρόληψη του διαβήτη και να μειώσει την εμφάνιση καρδιακών παθήσεων. Πιο συγκεκριμένα, ορισμένες μελέτες έχουν αποδείξει ότι η τακτική κατανάλωση καφέ μπορεί να συσχετιστεί με μειωμένη εμφάνιση διαβήτη τύπου 2 (Jiang et al., 2014; J.-N. Wu et al., 2009).

➤ Ήπαρ και καρκίνος

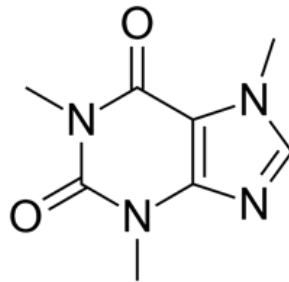
Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι η καφεΐνη μπορεί να συμβάλει στην υγεία του ήπατος και να το προστατεύσει από διάφορες ασθένειες. Πρόσφατες μελέτες προτείνουν ότι η καφεΐνη μπορεί να έχει προστατευτική δράση ενάντια στην ανάπτυξη ορισμένων μορφών καρκίνου, όπως του παχέος εντέρου και του ήπατος (Heath, Brahmhatt, Tahan, Ibdah, & Tahan, 2017; Wadhawan & Anand, 2016).

➤ Νόσος Alzheimer

Ορισμένες πρόσφατες έρευνες υποστηρίζουν ότι πιθανότατα η καφεΐνη βοηθά στη διατήρηση των γνωσιακών λειτουργιών κατά τη γήρανση και κατ' επέκταση έχει προστατευτική δράση ενάντια στην ανάπτυξη της νόσου Alzheimer (Arendash & Cao, 2010; Flaten et al., 2015).

➤ Αθλητικές επιδόσεις

Η λήψη καφεΐνης φαίνεται ότι αυξάνει τη σωματική δύναμη και την αντοχή και μπορεί να καθυστερήσει την κόπωση κατά τη διάρκεια της άσκησης. Χρησιμοποιείται από αθλητές ως βοήθημα για βελτίωση της απόδοσης και αύξηση των επιπέδων ενέργειας (Irwin et al., 2011; Pruscino, Ross, Gregory, Savage, & Flanagan, 2008).



Εικόνα 12: Χημική δομή της καφεΐνης.

1.10.3. Προβιοτικά

Μία από τις πιο πρόσφατες εξελίξεις είναι η ενσωμάτωση στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες προβιοτικών στελεχών. Τα προβιοτικά είναι ζωντανοί μικροοργανισμοί που, όταν χορηγούνται σε επαρκείς ποσότητες, συμβάλλουν στην ανθρώπινη υγεία (Pandhi et al., 2019). Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα προβιοτικά ανήκουν στα γένη *Bifidobacterium* και *Lactobacillus*. Επίσης η μαγιά, όπως το *Saccharomyces boulardii*, είναι γενικώς αποδεκτή για χρήση ως προβιοτικό. Οι προβιοτικοί μικροοργανισμοί προσφέρουν πολλά οφέλη, όπως παραγωγή βιταμινών, μείωση της χοληστερόλης, ανακούφιση από τη δυσανεξία στη λακτόζη, πρόληψη του καρκίνου, ενίσχυση του ανοσοποιητικού συστήματος, ρύθμιση των κινήσεων του εντέρου και μείωση της διάρροιας που σχετίζεται με τα αντιβιοτικά (De Bellis, Valerio, Sisto, Lonigro, &

Lavermicocca, 2010; Paula J P Espitia, Batista, Azeredo, & Otoni, 2016; Pavli et al., 2018).

Τα προβιοτικά ενσωματώνονται σε εδώδιμες πολυμερείς μήτρες από διάφορες εφαρμογές ενεργών συστημάτων συσκευασίας τροφίμων, με σκοπό τον έλεγχο της ανάπτυξης παθογόνων μικροοργανισμών, τη μεγαλύτερη σταθερότητα και ασφάλεια των τροφίμων και την προαγωγή της υγείας των καταναλωτών (De Bellis et al., 2010; Pavli et al., 2018).

Ως φορέας του προβιοτικού, η εδώδιμη μήτρα διασφαλίζει καλύτερα ποσοστά επιβιώσής του κατά την αποθήκευση και κατά την κατανάλωση. Γενικότερα, η χρήση εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών καθιστά την ενσωμάτωση των προβιοτικών στα τρόφιμα πιο εύκολη και πιο οικονομική (Paula J P Espitia et al., 2016; Pech-Canul, Ortega, Garcia-Triana, Gonzalez-Silva, & Solis-Oviedo, 2020).

Ακολούθως παρουσιάζονται αποτελέσματα από επιλεγμένες έρευνες ενσωμάτωσης προβιοτικών σε εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες.

Το πρώτο παράδειγμα αφορά στο *Bifidobacterium bifidum*. Μελετήθηκε η ενσωμάτωση 5% v/v σε μεμβράνες ζελατίνης, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη συντήρηση ψαριού. Το *Bifidobacterium bifidum* παρέμεινε βιώσιμο καθόλη τη διάρκεια της αποθήκευσης (13 ημέρες) και οι μικροοργανισμοί που παράγουν H₂S μειώθηκαν σε 2 log κύκλους (Lacey, López-Caballero, Gómez-Estaca, Gómez-Guillén, & Montero, 2012).

Αξιοσημείωτη περίπτωση είναι και η ενσωμάτωση 10% v/v μαγιάς μύρας σε σύνθετες μεμβράνες καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης/αλγινικού νατρίου (60/40), οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη συντήρηση σταφυλιών. Ακόμη και την τελευταία ημέρα αποθήκευσης (13^η) παρατηρήθηκε κατά 24% χαμηλότερος ρυθμός απώλειας βάρους και κατά 21% υψηλότερα ολικά διαλυτά στερεά από ότι στα τυφλά δείγματα ελέγχου (Yinzhe & Shaoying, 2013).

Ενδιαφέρον παράδειγμα αποτελεί επίσης η ενσωμάτωση 2% v/v του *Asparagus racemosus* σε μεμβράνες αλγινικού νατρίου, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη συντήρηση λουκάνικων. Το *Asparagus racemosus* πρόσθεσε αντιοξειδωτική και αντιμικροβιακή δράση στις μεμβράνες, οπότε βελτιώθηκε η οξειδωτική σταθερότητα των λιπιδίων και η ποιότητα αποθήκευσης των υπόψη αλλαντικών. Συγκεκριμένα, ακόμη και την τελευταία ημέρα αποθήκευσης (21^η) παρατηρήθηκε κατά 14% χαμηλότερη οξύτητα και κατά 7% χαμηλότερο ολικό μικροβιακό φορτίο από ότι στα τυφλά δείγματα ελέγχου (Noor, Bhat, Kumar, & Mudiyansele, 2018).

1.10.4. Νανογαλακτώματα

Η σύνθεση ενός νανογαλακτώματος απαιτεί τη χρήση δύο μη αναμίξιμων υγρών και ενός σταθεροποιητή. Το ένα από τα μη αναμίξιμα υγρά πρέπει να είναι ελαιώδες (o) και το άλλο υδατικής φύσης (w). Το νανογαλακτώμα o/w και w/o διαθέτει δομή πυρήνα-κελύφους. Για παράδειγμα, σε ένα σύστημα νανογαλακτώματος o/w το αμφίφιλο κέλυφος αποτελείται από επιφανειοδραστικά μόρια, ενώ ο λιπόφιλος πυρήνας περιέχει μη πολικά μόρια. Η ελαιώδης φάση αποτελείται από

τριακυλογλυκερόλες, διακυλογλυκερόλες, μονοακυλογλυκερόλες και ελεύθερα λιπαρά οξέα. Για τη δημιουργία της φάσης αυτής χρησιμοποιούνται μη πολικά αιθέρια έλαια, ορυκτέλαια, υποκατάστατα λιπιδίων, κηροί, σταθεροποιητικοί παράγοντες, ελαιοδιαλυτές βιταμίνες και διάφορα λιπόφιλα συστατικά (Aswathanarayan & Vittal, 2019; Tastan, Ferrari, Baysal, & Donsi, 2016).

Το ιξώδες, ο δείκτης διάθλασης, η πυκνότητα και η διεπιφανειακή τάση των συστατικών της ελαιώδους φάσης επηρεάζουν τον σχηματισμό, τη σταθερότητα και τις λειτουργικές ιδιότητες του νανογαλακτώματος. Ωστόσο, οι τριακυλογλυκερόλες μακράς αλυσίδας προτιμώνται για τη σύνθεση νανογαλακτώματος λόγω του χαμηλού κόστους, της διαθεσιμότητας και των λειτουργικών και θρεπτικών ιδιοτήτων τους (Aswathanarayan & Vittal, 2019; Frank, Garcia, Shin, & Kim, 2018).

Η υδατική (συνεχής) φάση ενός νανογαλακτώματος αποτελείται από έναν πολικό διαλύτη και έναν συνδιαλύτη. Η φάση αυτή καθορίζει την πολικότητα, τη ρεολογία, τη διεπιφανειακή τάση και την ιοντική ισχύ του νανογαλακτώματος. Ο πολικός διαλύτης που χρησιμοποιείται γενικώς είναι το νερό, ενώ ως συνδιαλύτες χρησιμοποιούνται υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, αλκοόλες και πολυόλες (Frank et al., 2018; Robledo et al., 2018).

Η υδατική φάση και η ελαιώδης φάση μπορούν να διασπαστούν λόγω της ωρίμανσης Ostwald (αύξηση του μέσου μεγέθους σταγονιδίων με την πάροδο του χρόνου), της κροκίδωσης, της συνένωσης και του βαρυτικού διαχωρισμού. Αυτό δύναται να αποφευχθεί με την προσθήκη στο νανογαλακτώμα ενός σταθεροποιητικού παράγοντα. Οι σταθεροποιητές μπορούν να σχηματίσουν μονοστιβαδικά, πολυστρωματικά και στερεά σωματιδιακά νανογαλακτώματα. Μερικοί από τους σταθεροποιητές που χρησιμοποιούνται είναι γαλακτωματοποιητές, επιβραδυντές ωρίμανσης και τροποποιητές υφής (Aswathanarayan & Vittal, 2019; Filho et al., 2020; Frank et al., 2018; Robledo et al., 2018).

Τα νανογαλακτώματα είναι δυνατό να ενσωματωθούν σε εδώδιμες μεμβράνες και επικαλύψεις. Οι μεμβράνες και οι επικαλύψεις που αποτελούνται από μήτρα βιοπολυμερούς αποτελούν τη συνεχή φάση, καθώς παρέχουν μονοδιασπορά και σταθερότητα στα σταγονίδια νανογαλακτώματος. Η αύξηση του ιξώδους της συνεχούς φάσης μειώνει τη συνένωση των σταγονιδίων (Artiga-Artigas et al., 2017). Τα βιοπολυμερή που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των μεμβρανών παίζουν σημαντικό ρόλο στη διατήρηση των λειτουργικών ιδιοτήτων των διασπαρμένων νανογαλακτωμάτων.

Η χρήση νανογαλακτωμάτων σε διαλύματα επικάλυψης παρέχει πρόσθετα οφέλη όπως μεγαλύτερη ομοιογένεια, βελτιωμένη αντιμικροβιακή δράση και μειωμένες αλληλεπιδράσεις με άλλα συστατικά της θρεπτικής ουσίας (Kong et al., 2022; Sathiyaseelan et al., 2021). Τα νανοσωματίδια είναι γνωστό ότι περιέχουν αντιμικροβιακούς παράγοντες, οι οποίοι είναι πιο αποτελεσματικοί στα θετικά κατά Gram βακτήρια (Cerqueira et al., 2011; Hamad et al., 2018).

Οι εδώδιμες μεμβράνες με νανογαλακτώματα παρουσιάζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες που σχετίζονται με την αυξανόμενη συγκέντρωση λιπιδίων, υψηλή διαφάνεια και μεγαλύτερη ομοιογένεια στη δομή τους (Fuenmayor & Otoni, 2019; Prakash,

Baskaran, Paramasivam, & Vadivel, 2018). Επιπλέον, με τη χρήση των νανογαλακτωμάτων η διαπερατότητα υδρατμών μειώνεται και η διαπερατότητα οξυγόνου αυξάνεται ελαφρώς σε χαμηλή σχετική υγρασία, αλλά μειώνεται απότομα σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας (>0,75%) (Gahruie, Ziaee, & Eskandari, 2017; Galus & Kadzinska, 2015; Noori et al., 2018; Oh et al., 2016; Otoni et al., 2014; Saffarionpour, 2020; Salvia-Trujillo, Rojas-Graü, Soliva-Fortuny, & Martín-Belloso, 2015).

Τα νανογαλακτώματα έχουν την ικανότητα να ενθυλακώνουν λειτουργικές ενώσεις και δραστικά συστατικά, συμπεριλαμβανομένων αντιοξειδωτικών και θρεπτικών ουσιών. Χρησιμεύουν επίσης στην ελεγχόμενη απελευθέρωση ενώσεων που προσφέρουν επιπλέον γεύση ή άρωμα στα τρόφιμα (Aswathanarayan & Vittal, 2019; Filho et al., 2020). Η ενθυλάκωση βιοδραστικών ενώσεων σε ένα νανογαλάκτωμα αυξάνει τη διαλυτότητά του και την ελεγχόμενη απελευθέρωση και απορρόφησή του στη γαστρεντερική οδό. Οι εδώδιμες νανοεπικαλύψεις με βάση τα νανογαλακτώματα που περιέχουν άρωμα και χρωστικές ουσίες, αντιοξειδωτικά, ένζυμα, αντιμικροβιακά και παράγοντες αναστολής της ενζυμικής αμάυρωσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επικάλυψη τροφίμων όπως είναι κρέατα, γαλακτοκομικά προϊόντα, φρέσκα προϊόντα και τεμάχια φρέσκων προϊόντων, συμπεριλαμβανομένων φρούτων και λαχανικών και ειδών ζαχαροπλαστικής. Οι επικαλύψεις νανογαλακτώματος μπορούν επίσης να αποτρέψουν την ανταλλαγή υγρασίας και αερίων και να ελαχιστοποιήσουν την οξείδωση των τροφίμων (Frank et al., 2018; Robledo et al., 2018; Tastan et al., 2016).

Ακολούθως παρουσιάζονται αποτελέσματα από επιλεγμένες έρευνες ενσωμάτωσης νανογαλακτωμάτων σε εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες.

Το πρώτο παράδειγμα αφορά σε νανογαλάκτωμα με βάση την κανέλα. Μελετήθηκε η ενσωμάτωση 8% v/v σε μεμβράνες πουλλουλάνης, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη συντήρηση φράουλας. Μετά από έξι ημέρες αποθήκευσης, τα δείγματα με το νανογαλάκτωμα εμφάνισαν σημαντικά μικρότερες απώλειες στη μάζα (κατά 29%), τη σφριγηλότητα (κατά 17%) και τα ολικά διαλυτά στερεά (κατά 33%). Επιπλέον έδειξαν ισχυρότερη αντιμικροβιακή δράση έναντι βακτηρίων και μούχλας σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (υψηλότερες κατά 31 και 59% αντίστοιχα) (Chu et al., 2020).

Η επόμενη περίπτωση αφορά σε νανογαλάκτωμα με βάση το τζίντζερ. Μελετήθηκε η ενσωμάτωση 8% v/v σε μεμβράνες καζεΐνης, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη συντήρηση φιλέτων κοτόπουλου. Κατά τη διάρκεια 12 ημερών σε ψύξη, οι εδώδιμες μεμβράνες με το νανογαλάκτωμα προκάλεσαν μείωση κατά 62% των ολικών αερόβιων ψυχρόφιλων βακτηρίων των δειγμάτων. Επίσης, τα δείγματα με το νανογαλάκτωμα παρουσίασαν μειωμένη κατά 67% διαφορά χρώματος σε σχέση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (Noori et al., 2018).

Αξιοσημείωτα είναι και τα αποτελέσματα της ενσωμάτωσης 25% v/v νανογαλακτώματος με βάση τη ρίγανη σε μεμβράνες πηκτίνης, οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τη συντήρηση χοιρινού φιλέτου. Κατά τις 20 ημέρες αποθήκευσης, η επικάλυψη με ενσωμάτωση νανογαλακτώματος επιβράδυνε την οξείδωση των λιπιδίων και των πρωτεϊνών (κατά 75 και 50% αντίστοιχα καλύτερα αποτελέσματα από τα τυφλά δείγματα ελέγχου) και ανέστειλε τη μικροβιακή ανάπτυξη

(κατά 39% καλύτερο αποτέλεσμα από τα τυφλά δείγματα ελέγχου), παρατείνοντας έτσι σημαντικά τη διάρκεια ζωής του εν λόγω τροφίμου (Xiong, Li, Warner, & Fang, 2020).

Στον Πίνακα 4 παρατίθενται συνοπτικά παραδείγματα αντιμικροβιακών, αντιοξειδωτικών, προβιοτικών και νανογαλακτωμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες, ορισμένα από τα οποία παρουσιάστηκαν πιο αναλυτικά παραπάνω.

Πίνακας 4: Παραδείγματα αντιμικροβιακών, αντιοξειδωτικών, προβιοτικών και νανογαλακτωμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες.

Κατηγορίες συστατικών	Συστατικά	Βιβλιογραφία
Αντιμικροβιακά	Εκχύλισμα πρόπολης	(Pérez-Vergara, Cifuentes, Franco, Pérez-Cervera, & Andrade-Pizarro, 2020)
	Εκχύλισμα από ζαχαροκάλαμο σταφυλιού	(Díaz-Galindo et al., 2020)
	Εκχύλισμα <i>Tricholoma terreum</i>	(Koc et al., 2020)
	Λυσοζύμη	(Wei et al., 2018)
	Αιθέριο έλαιο γαρύφαλλου	(Ortiz et al., 2018)
	Έλαιο κανέλας	(Ghani et al., 2018)
	Λεβοφλοξασίνη	(Cacicedo et al., 2018)
	Καστορέλαιο	(Aziz et al., 2018)
	Νισαπλίνη	(E. A. Hassan, Fadel, & Hassan, 2018)
	Νανοϊνες λυσοζύμης	(N. H. C. S. Silva, Vilela, Almeida, Marrucho, & Freire, 2018)
	Καρβακρόλη	(Max Krepker et al., 2018)
	Πρωτεΐνη πικρού βίκου	(Fernandez-Bats, Pierro, Villalonga-Santana, Garcia-Almendarez, & Porta, 2018)
	Πολυ [2-(ακρυλοϋλοξυ) αιθυλοτριμεθυλαμμώνιο χλωρίδιο]	(M. M. Hassan, 2018)
	Αιθέριο έλαιο ρίγανης	(Alvarez et al., 2014)
Αντιοξειδωτικά	Εκχύλισμα <i>Tricholoma terreum</i>	(Koc et al., 2020)
	Εκχύλισμα <i>Eriobotrya japonica</i>	(V. D. M. Silva et al., 2020)
	Σκόνη βατόμουρου	(Nogueira, Fakhouri, & Oliveira, 2019)
	Νερό καρύδας	(Rodsamran & Sothornvit, 2018a)
	Μικροενθλακωμένη μαλτοδεξτρίνη	(Rodsamran & Sothornvit, 2018b)
	Σκόνη φλοιού φραγκόσκου	(Aparicio-Fernández et al., 2018)
	β-καροτένια καρότου	(Assis et al., 2018)
	Εκχύλισμα λιπιδίων από γαρίδες	(Gómez-Guillén, Montero, López-Caballero, Baccan, & Gómez-Estaca, 2018)
	Λυσοζύμη	(Wei et al., 2018)
	Αιθέριο έλαιο γαρύφαλλου	(Ortiz et al., 2018)
Έλαιο κανέλας	(Ghani et al., 2018)	
Προβιοτικά	<i>Saccharomyces boulardii</i>	(Khodaei, Hamidi-Esfahani, & Lacroix, 2020)
	<i>Asparagus racemosus</i>	(Noor et al., 2018)

	<i>Candida sake</i>	(Marín, Atares, Chafer, & Chiralt, 2017)
	<i>Lactobacillus plantarum</i>	(Tavera-Quiroz et al., 2015)
	<i>Lactobacillus rhamnosus</i>	(Soukoulis et al., 2014)
	Μαγιά μύρας	(Yinzhe & Shaoying, 2013)
	<i>Bifidobacterium bifidum</i>	(Lacey et al., 2012)
	<i>Lactobacillus acidophilus</i>	(Altamirano-Fortoul, Moreno-Terrazas, Quezada-Gallo, & Rosell, 2012)
Νανογαλακτώματα	Νανογαλάκτωμα με βάση τζίντζερ	(Noori et al., 2018)
	Νανογαλάκτωμα με βάση λιναλοόλη	(Prakash, Vadivel, Rubini, & Nithyanand, 2019)
	Νανογαλάκτωμα με βάση αιθέριο έλαιο θυμαριού	(Ed-Dra et al., 2021)
	Νανογαλάκτωμα με βάση κανέλα	(Chu et al., 2020)
	Νανογαλάκτωμα με βάση ρίγανη	(Xiong et al., 2020)
	Νανογαλάκτωμα με βάση μοσχολέμονο (λάιμ)	(Liew et al., 2020)
	Νανογαλάκτωμα με βάση λεμονόχορτο	(Saada, Abdel-Maksoud, El-Aziz, & Youssef, 2020)
	Νανογαλάκτωμα με βάση φασκόμηλο	(Yazgan, 2020)
	Νανογαλάκτωμα με βάση μέντα	(Q. Liu et al., 2021)
	Νανογαλάκτωμα με βάση <i>minthostachys verticillata</i> (peperina)	(Cecchini et al., 2021)

1.10.5. Μεταβολή των ιδιοτήτων των μεμβρανών όταν γίνεται ενσωμάτωση συστατικών

Η ενσωμάτωση βιοενεργών ή άλλων πρόσθετων υλικών στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες αποσκοπεί κατά κύριο λόγο στη βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων των μεμβρανών, βάσει των ειδικών χαρακτηριστικών των ενσωματούμενων συστατικών. Ωστόσο, είναι προφανές ότι πρέπει να ελέγχεται και η μεταβολή των υπόλοιπων ιδιοτήτων των μεμβρανών, ώστε να διαπιστώνεται εάν και κατά πόσον επηρεάζονται θετικά ή αρνητικά από την ενσωμάτωση των νέων υλικών. Το είδος και ο βαθμός των προκαλούμενων μεταβολών θα καθορίσουν τις προϋποθέσεις χρήσης του εκάστοτε πρόσθετου συστατικού. Ίδανικά, η προσθήκη ενός ή περισσότερων υλικών θα πρέπει να συντελεί στην ενίσχυση των περισσότερων ή και όλων των ιδιοτήτων της μεμβράνης. Στην περίπτωση όμως που κάποιες ιδιότητες επηρεάζονται αρνητικά, οι μεταβολές θα πρέπει να περιορίζονται εντός των αποδεκτών για τη λειτουργικότητα της μεμβράνης ορίων.

Περιπτώσεις μεταβολής ιδιοτήτων των επικαλυπτικών μεμβρανών (πέραν των αντιμικροβιακών και αντιοξειδωτικών που έχουν ήδη περιγραφεί εκτενώς παραπάνω), συνοψίζονται ως ακολούθως:

Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού

Τα πρόσθετα συστατικά με βάση πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες προσφέρουν αποτελεσματικούς φραγμούς οξυγόνου, αλλά η αντίστασή τους στη μεταφορά υδρατμών είναι περιορισμένη, λόγω της υδρόφιλης φύσης των πρωτεϊνών και των πολυσακχαριτών (Cha & Chinnan, 2010; Sandhu et al., 2020). Αντίθετα, τα λιπίδια είναι εξαιρετικά φράγματα κατά της μεταφοράς της υγρασίας λόγω της υδρόφοβης φύσης τους. Κατά συνέπεια, μειώνουν την υψηλή διαπερατότητα υγρασίας των πολυσακχαριτών (Arnon-Rips & Poverenov, 2018). Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η

προσθήκη του κηρού από πίτουρο ρυζιού στη εδώδιμη μεμβράνη πουλλουλάνης, που μειώνει σημαντικά τη διαπερατότητα υδρατμών (Shih et al., 2011).

Οι ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού μπορούν να ενισχυθούν επίσης με την προσθήκη νανοϋλικών (Bouwmeester et al., 2014; Bumbudsanpharoke et al., 2015; He et al., 2018).

Με προσθήκη νανογαλακτωμάτων, η διαπερατότητα υδρατμών έχει παρατηρηθεί να μειώνεται και η διαπερατότητα οξυγόνου να αυξάνεται ελαφρώς σε χαμηλή σχετική υγρασία, αλλά να μειώνεται απότομα σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας (>0,75%) (Gahruie et al., 2017; Galus & Kadzinska, 2015; Noori et al., 2018; Oh et al., 2016; Otoni et al., 2014; Saffarionpour, 2020; Salvia-Trujillo et al., 2015).

Μηχανικές ιδιότητες

Τα λιπίδια έχουν χαμηλή μηχανική αντοχή. Αναμεμειγμένα όμως με πρωτεΐνες και πολυσακχαρίτες παράγουν μεμβράνες με καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και ιδιότητες φραγμού (Bourtoom, 2008; B. Hassan et al., 2018; Khwaldia et al., 2010).

Μεγαλύτερη σταθερότητα, πέραν του ελέγχου ανάπτυξης παθογόνων μικροοργανισμών, προσφέρουν επίσης τα προβιοτικά, όταν ενσωματώνονται σε εδώδιμες πολυμερείς μήτρες από διάφορες εφαρμογές ενεργών συστημάτων συσκευασίας τροφίμων (De Bellis et al., 2010; Pavli et al., 2018).

Οι βασικές ιδιότητες των συμβατικών υλικών, μεταξύ των οποίων η ευκαμψία και η μηχανική αντοχή, μπορούν να ενισχυθούν ακόμη με την προσθήκη νανοϋλικών (Bouwmeester et al., 2014; Bumbudsanpharoke et al., 2015; He et al., 2018).

Οι εδώδιμες μεμβράνες με προσθήκη νανογαλακτωμάτων, πέραν της βελτιωμένης αντιμικροβιακής δράσης, παρουσιάζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, που σχετίζονται με την αυξανόμενη συγκέντρωση λιπιδίων και την ομοιογένεια στη δομή τους (Kong et al., 2022; Sathiyaseelan et al., 2021). Ωστόσο, η υδατική φάση και η ελαιώδης φάση μπορούν να διασπαστούν με την πάροδο του χρόνου, το οποίο αντιμετωπίζεται με την προσθήκη στο νανογαλάκτωμα ενός σταθεροποιητικού παράγοντα (Aswathanarayan & Vittal, 2019; Filho et al., 2020; Frank et al., 2018; Robledo et al., 2018).

Οπτικές ιδιότητες

Οι περιεχόμενες στις επικαλυπτικές μεμβράνες λιπιδικές ενώσεις μπορούν να προσθέσουν ελκυστική λάμψη στην επιφάνεια των επικαλυμμένων προϊόντων (Arnon-Rips & Poverenov, 2018; Millo et al., 2021).

Η προσθήκη νανοϋλικών, όπως νανοκυτταρίνη και νανοσωματίδια αργύρου, συντελεί επίσης στην αύξηση της διαφάνειας των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών.

Οι εδώδιμες μεμβράνες με ενσωματωμένα νανογαλακτώματα παρουσιάζουν γενικώς υψηλή διαφάνεια και βελτιωμένες οπτικές ιδιότητες. Στις οπτικές ιδιότητες μπορούν να συνεισφέρουν ιδιαίτερα τα νανογαλακτώματα που περιέχουν χρωστικές ουσίες, αντιοξειδωτικά και παράγοντες αναστολής της ενζυμικής αμαύρωσης (Frank et al., 2018; Robledo et al., 2018; Tastan et al., 2016).

Ιξώδες διαλύματος/Πάχος μεμβράνης

Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα ενσωματούμενα συστατικά συνεισφέρουν στη διατήρηση ή τη μείωση του ιξώδους του πρωτογενούς διαλύματος και στην παραγωγή μεμβράνης χαμηλού πάχους.

Ορισμένα νανογαλακτώματα τείνουν ωστόσο να επιφέρουν αύξηση του ιξώδους των πρωτογενών διαλυμάτων. Η αύξηση του ιξώδους των διαλυμάτων οδηγεί σε πιο δυσχερή διαχείρισή τους και σε αύξηση του πάχους των τελικών μεμβρανών, όχι όμως σε βαθμό αποτρεπτικό για τη δημιουργία λειτουργικής επικάλυψης (Fuenmayor & Otoni, 2019; Prakash et al., 2018).

1.11. Κατηγορίες τροφίμων στις οποίες μπορούν να εφαρμοστούν οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες - Απαιτήσεις για συγκεκριμένες ιδιότητες ανά προϊόν διατροφής

Τα τρόφιμα είναι πολύ σημαντικά για την ανθρώπινη υγεία και την επιβίωση. Στη σύγχρονη εποχή οι καταναλωτές απαιτούν όλο και περισσότερο φρέσκα και φυσικά προϊόντα με υψηλή θρεπτική αξία (Domínguez et al., 2018). Ωστόσο, η μικροβιακή αλλοίωση που προκαλείται από παθογόνους μικροοργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων των βακτηρίων και των μυκήτων, μειώνει τη διάρκεια ζωής των τροφίμων και αυξάνει τον κίνδυνο τροφιμογενών ασθενειών (Maksym Krepker et al., 2017). Η αλλοίωση των τροφίμων μπορεί να οριστεί ως η διαδικασία μόλυνσης αυτών, που οδηγεί σε απώλεια υφής, χρώματος και θρεπτικής αξίας, επιτρέποντας την ανάπτυξη παθογόνων μικροβίων, υποβαθμίζοντας την ποιότητά τους και καθιστώντας τα τελικώς ακατάλληλα για κατανάλωση. Η μόλυνση μπορεί να οφείλεται σε βακτήρια, μούχλες και ζυμομύκητες, δηλαδή μικροοργανισμούς που είναι γνωστοί για την επιβλαβή δράση τους στα τρόφιμα. Η δράση τους εξαρτάται από παράγοντες όπως η ενεργότητα νερού, το pH, η θερμοκρασία και το οξυγόνο (Chawla et al., 2021; Maksym Krepker et al., 2017; Valencia-Chamorro et al., 2011). Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα υποβάθμισης τροφίμου αποτελεί η αποσύνθεση στα φρούτα και τα λαχανικά λόγω της απώλειας των θρεπτικών συστατικών και της εξάπλωσης επιβλαβών μικροοργανισμών. Αποτέλεσμα των υψηλών ποσοστών αποσύνθεσης είναι να προκύπτουν τεράστιες απώλειες φρέσκων προϊόντων ετησίως σε όλο τον κόσμο (Raghav et al., 2016; Xing et al., 2019).

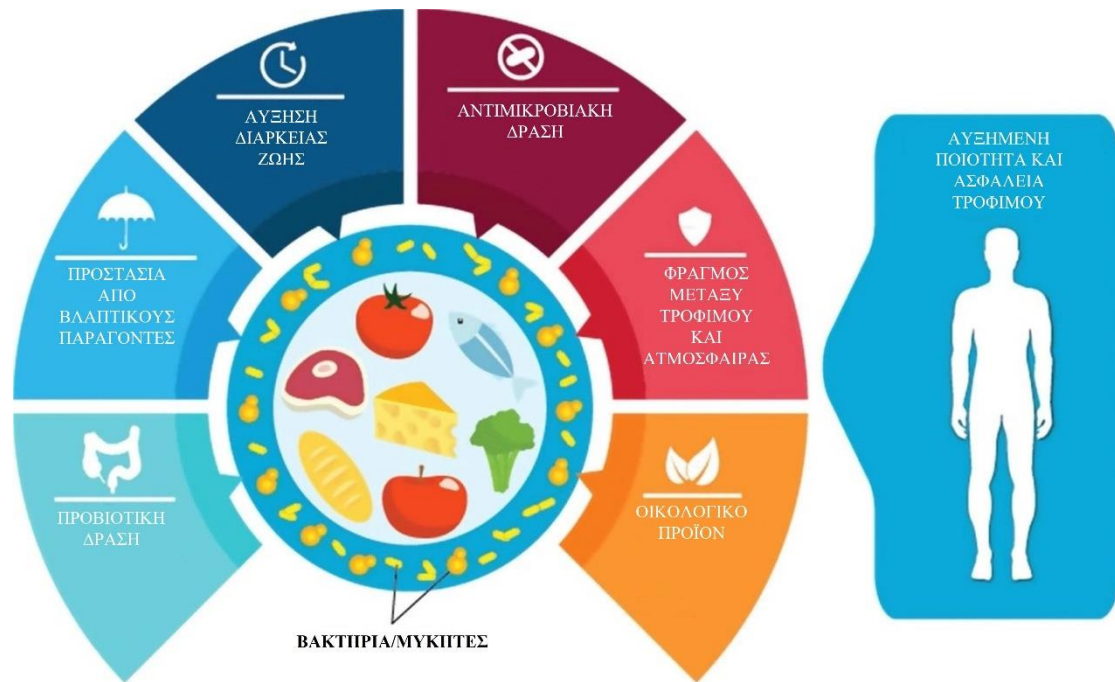
Η αλλοίωση των τροφίμων ξεκινά συνήθως από την επιφάνειά τους και στη συνέχεια επεκτείνεται στο εσωτερικό τους. Επομένως η επιφανειακή επεξεργασία και η συσκευασία μετά την επεξεργασία αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους (M. Guo, Yadav, & Jin, 2017; Rocha et al., 2013).

Για την ικανοποίηση της συνεχώς αυξανόμενης ζήτησης για ποιότητα και ασφάλεια τροφίμων και για την πρόληψη της μικροβιακής μόλυνσης, διερευνώνται νέες παρεμβάσεις συσκευασίας τροφίμων με υψηλότερη βιωσιμότητα (Campos et al., 2011; Chawla et al., 2021). Ειδικότερα, η αντιμικροβιακή συσκευασία αλληλεπιδρά με τα συσκευασμένα τρόφιμα και με το περιβάλλον της συσκευασίας προκειμένου να

μειώσει, να επιβραδύνει ή ακόμη και να αναστείλει την ανάπτυξη αλλοιώσεων και παθογόνων μικροοργανισμών (Appendini & Hotchkiss, 2002; Otoni, Espitia, Avena-Bustillos, & McHugh, 2016). Ένας τύπος αντιμικροβιακής συσκευασίας είναι οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες. Όπως έχει αναφερθεί, η εφαρμογή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών είναι μία φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία. Παρέχοντας ένα ημιπερατό φράγμα στην επιφάνεια των τροφίμων, οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες προστατεύουν τα αρχικά συστατικά αυτών και φράζουν τις εξωτερικές πηγές μικροοργανισμών. Παρατείνουν τη διάρκεια ζωής των προϊόντων διατροφής μειώνοντας την υγρασία, τη μετανάστευση των διαλυμένων συστατικών, την ανταλλαγή αερίων, τις οξειδωτικές αντιδράσεις και τους ρυθμούς αναπνοής. Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως φορείς αντιοξειδωτικών, αρωματικών παραγόντων, χρωστικών παραγόντων, ρυθμιστών ανάπτυξης και αντιμικροβιακών. Δηλαδή μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προσθέσουν ή να αλλάξουν μία ή περισσότερες ιδιότητες των προϊόντων διατροφής (Artiga-Artigas et al., 2017; Bizymis & Tzia, 2021; Bustamante-Torres et al., 2022; Davoodbasha, Kim, Lee, & Kim, 2016; Fontecha-Umaña et al., 2020; Lin et al., 2015; Raghav et al., 2016; Valencia-Chamorro et al., 2011).

Οι κύριες κατηγορίες τροφίμων στις οποίες έχει μελετηθεί η χρήση εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών είναι: φρούτα και λαχανικά, κρέας και προϊόντα κρέατος, θαλασσινά και προϊόντα θαλασσινών, τυριά, προϊόντα αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής και τηγανητά προϊόντα.

Λόγω της εξωτερικής δομής και της χημικής του σύστασης, κάθε τρόφιμο διαθέτει συγκεκριμένες ιδιότητες που πρέπει να ενισχυθούν, να αποδυναμωθούν ή να προστατευθούν προκειμένου να παραμείνει αναλλοίωτο. Η Εικόνα 13 συνοψίζει οπτικά το πεδίο δράσης των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών στην επεξεργασία τροφίμων, ενώ ακολουθεί αναλυτική περιγραφή με παραδείγματα από σχετικές μελέτες.



Εικόνα 13: Λειτουργία και χρησιμότητα των εδώδιμων επικαλυπτικών στον κλάδο παραγωγής και επεξεργασίας τροφίμων.

1.11.1. Φρούτα και λαχανικά

Σημαντικές ιδιότητες φραγμού που απαιτούνται στην περίπτωση των φρούτων και των λαχανικών σχετίζονται με την πρόληψη της απώλειας βάρους (κατακράτηση υγρασίας), την αναστολή της ανάπτυξης μικροοργανισμών, την επιβράδυνση της αερόβιας αναπνοής και τη βελτίωση της εμφάνισης. Ειδικότερα στα φρέσκα φρούτα, οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες βοηθούν στον έλεγχο της ωρίμανσης μέσω μείωσης της διείδυσης οξυγόνου, εμποδίζοντας έτσι τη μεταβολική δραστηριότητα και διατηρώντας τη σκληρότητα των καρπών (Chiumarelli & Hubinger, 2012; Marquez et al., 2017; Pandhi et al., 2019; Raghav et al., 2016).

Όταν χρησιμοποιούνται εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες σε ελαφρώς επεξεργασμένα φρούτα και λαχανικά, μπορεί να δημιουργηθεί μία τροποποιημένη ατμόσφαιρα γύρω από αυτά, μειώνοντας τον ρυθμό αναπνοής και, ως αποτέλεσμα, τον ρυθμό των μεταβολικών διεργασιών. Σε τέτοιες περιπτώσεις εφαρμόζονται ειδικές επικαλύψεις με βάση πρωτεΐνες και άλλα συστατικά τα οποία, ως υδρόφιλα, προσφέρουν υψηλό φράγμα έναντι μη πολικών συστατικών όπως το οξυγόνο ή το διοξείδιο του άνθρακα (Galus & Kadzinska, 2015; Kadzinska et al., 2019; Pavinatto et al., 2020; Raghav et al., 2016; Salvia-Trujillo et al., 2015).

Οι λειτουργικές ιδιότητες των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε φρέσκα φρούτα και λαχανικά ενισχύονται συνήθως με την προσθήκη δραστικών συστατικών όπως αντιοξειδωτικά, ενισχυτικά υφής και αντιμικροβιακά, προκειμένου να μειωθεί η ενζυμική αμαύρωση, η απώλεια υφής και ο κίνδυνος ανάπτυξης παθογόνων στην επιφάνειά τους (Ghidelli & Perez-Gago, 2016; Goulao & Oliveira, 2008; Valencia-Chamorro et al., 2011).

Ακολουθούν αποτελέσματα από επιλεγμένες έρευνες εφαρμογής εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε φρούτα και λαχανικά.

Το πρώτο παράδειγμα αφορά στη συντήρηση ανανά για 12 ημέρες υπό ψύξη. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες αλγινικού νατρίου με ενσωμάτωση αντιμικροβιακού συστατικού 1% v/v και συγκεκριμένα νανογαλακτώματος με βάση την κιτράλη. Μετά τις 12 ημέρες, τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν καλύτερη διατήρηση του χρώματος (κατά 14%), χαμηλότερο ρυθμό αναπνοής (κατά 44%), καλύτερη διατήρηση της βιταμίνης C (κατά 59%) και μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης (κατά 71%) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (Prakash, Baskaran, & Vadivel, 2020).

Επόμενο παράδειγμα είναι η συντήρηση μήλου για 10 ημέρες υπό ψύξη με επικάλυψη από σύνθετες μεμβράνες αλγινικού νατρίου/χλωριούχου ασβεστίου (60/40), όπου το χλωριούχο ασβέστιο επιλέχθηκε ως αντιοξειδωτικό συστατικό. Μετά τις 10 ημέρες, τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν σημαντική μείωση του ρυθμού αναπνοής (5 φορές μικρότερος) και της απώλειας βάρους (4 φορές μικρότερη), βελτίωση της συνολικής περιεκτικότητας σε φαινολικά (2 φορές μεγαλύτερη) και ενίσχυση της αντιοξειδωτικής δράσης (2 φορές μεγαλύτερη) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (Duong, Uthairatanakij, Laohakunjit, Jitareerat, & Kaisangsri, 2022).

Μία άλλη μελέτη αφορούσε συντήρηση πράσινης πιπεριάς για 18 ημέρες υπό ψύξη, κατά την οποία χρησιμοποιήθηκαν σύνθετες μεμβράνες χιτοζάνης/πουλλουλάνης (50/50) με ενσωμάτωση εκχυλίσματος φλοιού ροδιού 5% v/v ως αντιοξειδωτικό συστατικό. Μετά τις 18 ημέρες, τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν μείωση της απώλειας βάρους (κατά 38%) και του καφέ χρώματος (κατά 4%), καθώς και καλύτερη διατήρηση της σταθερότητας (κατά 33%), των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (κατά 46%), της περιεκτικότητας σε φαινολικές ενώσεις (κατά 20%), της περιεκτικότητας σε φλαβονοειδή (κατά 20%) και της αντιοξειδωτικής δράσης (κατά 29%) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (N. Kumar et al., 2020).

Αξιοσημείωτα αποτελέσματα προέκυψαν τέλος κατά τη συντήρηση αγγουριού για 16 ημέρες υπό ψύξη με επικάλυψη από σύνθετες μεμβράνες χιτοζάνης/αιθέριου ελαίου κανέλας (50/50), όπου το αιθέριο έλαιο κανέλας επιλέχθηκε ως αντιμικροβιακό συστατικό. Μετά τις 16 ημέρες, τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν μείωση της απώλειας βάρους (κατά 72%), μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χλωροφύλλη (σχεδόν 2 φορές περισσότερη) και πρόσθετη αντιμικροβιακή δράση (92%) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (Istúriz-Zapata, Hernández-López, Correa-Pacheco, & Barrera-Necha, 2020).

1.11.2. Κρέας και προϊόντα κρέατος

Το κρέας χαρακτηρίζεται από μικροβιολογικά ευαίσθητη δομή του ιστού του, συνέπεια της οποίας αποτελεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών (Galus & Kadzinska, 2015; Umaraw et al., 2020).

Η υφή είναι ένα από τα κύρια κριτήρια των καταναλωτών για την αξιολόγηση της φρεσκότητας και της ποιότητας του κρέατος. Η υφή του κρέατος επηρεάζεται όχι μόνο από την παρουσία διαφορετικών τύπων πρωτεϊνών, αλλά και από την περιεκτικότητα σε νερό. Επομένως υπάρχει η ανάγκη περιορισμού της απώλειας νερού κατά την αποθήκευσή του (Galus & Kadzinska, 2015; Hashemi et al., 2020).

Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες είναι πολλά υποσχόμενα εργαλεία για τη μείωση του κινδύνου ανάπτυξης παθογόνων βακτηρίων και για την παράταση της ζωής των προϊόντων κρέατος (Noori et al., 2018; Pandhi et al., 2019). Οι μεμβράνες που βασίζονται σε πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες και λιπίδια παρουσιάζουν μία σειρά πλεονεκτημάτων όπως βιοδιασπασιμότητα, ευελιξία, βιοσυμβατότητα, αισθητική εμφάνιση και καλές ιδιότητες φραγμού έναντι του οξυγόνου και της φυσικής φθοράς (Domínguez et al., 2018; Kerry, O'Grady, & Hogan, 2006).

Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες μπορούν όχι μόνο να παρέχουν αντιμικροβιακή προστασία στο κρέας αλλά επίσης: (i) να μειώνουν την απώλεια υγρασίας κατά την αποθήκευση φρέσκου ή κατεψυγμένου κρέατος, (ii) να διατηρούν τους χυμούς των τεμαχίων φρέσκου κρέατος κατά τη συσκευασία σε πλαστικούς δίσκους λιανικής πώλησης, (iii) να μειώνουν τον ρυθμό των αντιδράσεων που προκαλούνται από την οξείδωση των λιπιδίων και την οξείδωση της μυοσφαιρίνης, (iv) να μειώνουν το μέγεθος της αλλοίωσης και τον αριθμό των παθογόνων μικροοργανισμών στην επιφάνεια του επικαλυμμένου κρέατος και (v) να περιορίζουν την απώλεια της γεύσης και τις ξένες οσμές (Campos et al., 2011; Gahrue et al., 2017; Hashemi et al., 2020; Kerry et al., 2006; S. Roy et al., 2021).

Τέλος, εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες που φέρουν αντιοξειδωτικούς ή αντιμικροβιακούς παράγοντες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενεργός συσκευασία για την άμεση καταπολέμηση των παθογόνων στην επιφάνεια του κρέατος (Q. Guo, Sun, Cheng, & Han, 2017; Kerry et al., 2006; Umaraw et al., 2020).

Ακολουθούν αποτελέσματα από επιλεγμένες έρευνες εφαρμογής εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε προϊόντα κρέατος.

Το πρώτο παράδειγμα αφορά στη συντήρηση μαγειρεμένου χοιρινού αλλαντικού (λουκάνικου) για 12 ημέρες υπό ψύξη. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκαν σύνθετες μεμβράνες χιτοζάνης/πολυφαινόλων τσαγιού (50/50), όπου οι πολυφαινόλες τσαγιού επιλέχθηκαν ως αντιοξειδωτικό συστατικό. Μετά τις 12 ημέρες, τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν μείωση της οξείδωσης των λιπιδίων (κατά 50%), της μικροβιακής ανάπτυξης (κατά 21%) και του αποχρωματισμού (κατά 29%) και βελτίωση των οργανοληπτικών ιδιοτήτων (κατά 50%) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (Qin et al., 2013).

Επόμενο παράδειγμα είναι η συντήρηση βοδινού κρέατος για 10 ημέρες υπό ψύξη, κατά την οποία χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες αμύλου με ενσωμάτωση εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού 5% v/v ως αντιοξειδωτικό συστατικό. Μετά τις 10 ημέρες, τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν μείωση της οξείδωσης των λιπιδίων (κατά 26%) και του αποχρωματισμού (κατά 28%) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (Nisa et al., 2015).

Τέλος, αξιοσημείωτα αποτελέσματα προέκυψαν κατά τη συντήρηση χοιρινού κρέατος για 12 ημέρες υπό ψύξη με επικάλυψη από μεμβράνες πρωτεΐνης ορού γάλακτος στις οποίες είχε ενσωματωθεί 1,5% w/w αιθέριο έλαιο ρίγανης ως αντιμικροβιακό συστατικό. Μετά τις 12 ημέρες, τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν μείωση της μεταβολής χρώματος (κατά 53%) και της μικροβιακής ανάπτυξης (κατά 22%) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (Ribeiro-Santos, Andrade, Melo, & Sanches-Silva, 2017).

1.11.3. Θαλασσινά και προϊόντα θαλασσινών

Η ποιότητα των θαλασσινών μειώνεται ραγδαία κατά την αποθήκευση, καθώς οι χημικές και ενζυμικές αντιδράσεις προκαλούν απώλεια της φρεσκότητας, ενώ η μικροβιακή αλλοίωση επισπεύδει το τέλος της διάρκειας ζωής τους.

Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες διατηρούν την ποιότητα των θαλασσινών, καθώς αποτρέπουν τη μικροβιακή ανάπτυξη, μειώνουν την οξείδωση των λιπιδίων και ενισχύουν τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά (Dehghani et al., 2018; Ribeiro et al., 2021). Μάλιστα, σύμφωνα με *in vitro* δοκιμές, η επεξεργασία με εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες που περιέχουν ενώσεις από φυσικές πηγές, όπως το πράσινο τσάι και το σκόρδο, μπορεί να αναστείλει τη μη επιθυμητή δραστηριότητα των ενζύμων (Campos et al., 2011; Dehghani et al., 2018; D. Yu et al., 2018).

Ο κύριος στόχος της χρήσης εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών στα θαλασσινά είναι η αποφυγή της μικροβιακής μόλυνσης. Σε πολλές περιπτώσεις, ο στόχος αφορά στην αναστολή της ανάπτυξης του βακτηρίου *Listeria monocytogenes*, το οποίο για παράδειγμα αποτελεί τον μεγαλύτερο κίνδυνο για τον σολομό ψυχρής επεξεργασίας.

Σημαντικοί στόχοι είναι όμως και η πρόληψη της απώλειας υγρασίας καθώς και η αποφυγή οξειδωτικής βλάβης (Campos et al., 2011; Mohamed et al., 2020). Η οξείδωση των λιπιδίων στα θαλασσινά οδηγεί σε ανάπτυξη δυσχρωμιών, δυσάρεστης γεύσης και πιθανόν σε παραγωγή τοξικών ενώσεων. Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες επιβραδύνουν την οξείδωση των λιπιδίων στα κατεψυγμένα προϊόντα κατά την αποθήκευση, λειτουργώντας κυρίως ως φράγμα έναντι του οξυγόνου. Οι αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες παρέχονται από τα ενσωματωμένα τους συστατικά. Επιπλέον, φυτικά εκχυλίσματα μπορούν να βοηθήσουν στη διατήρηση της δραστηριότητας των αντιοξειδωτικών ενζύμων εντός των τροφίμων, όπως είναι το υπεροξειδίο της δισμουτάσης και το υπεροξειδίο της γλουταθειόνης (Dehghani et al., 2018; Q. Guo et al., 2017; D. Yu et al., 2018).

Η νουκλεοτιδική αποδόμηση της τριφωσφορικής αδενοσίνης (adenosine triphosphate, ATP) σε υποξανθίνη (hypoxanthine, Hx) είναι επίσης μία σημαντική βιοχημική διαδικασία στα θαλασσινά κατά την αποθήκευση μετά την αλίευση. Περιλαμβάνει τόσο την αυτολυτική αλλοίωση και τη βακτηριακή δράση όσο και μεταβολές σε ενώσεις που σχετίζονται με την ATP, οι οποίες επηρεάζουν τη φρεσκότητα και την ποιότητα των θαλασσινών. Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες μπορούν να συμβάλλουν στην αναστολή της διαδικασίας αποδόμησης της ATP μέσω της

αδρανοποίησης των ενζύμων και των βακτηρίων που εμπλέκονται σε αυτήν (D. Yu et al., 2018).

Τέλος, η υποβάθμιση των φυσικών ιδιοτήτων των θαλασσινών (συμπεριλαμβανομένης της υφής, της υγρασίας και του χρώματος) αποτελεί σημαντικό αρνητικό παράγοντα με αντίστοιχο οικονομικό αντίκτυπο. Η αλλοίωση της υφής των ψυγμένων προϊόντων μπορεί να επιβραδυνθεί σημαντικά με τη χρήση εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών. Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες μπορούν επίσης να βοηθήσουν στη διατήρηση της υγρασίας των θαλασσινών μέσω της αναστολής της μετουσίωσης των πρωτεϊνών. Επιπλέον, οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες μειώνουν τη διαπερατότητα σε υδρατμούς. Καταλήγοντας, η οξείδωση των λιπιδίων αποτελεί το κύριο αίτιο των χρωματικών μεταβολών των θαλασσινών. Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες μειώνουν τον αποχρωματισμό κατά την αποθήκευση σε ψύξη. Βέβαια το αποτέλεσμα ποικίλλει ανάλογα με το είδος του προϊόντος. Γενικώς, οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες αποτρέπουν το κιτρίνισμα και τη μείωση της φωτεινότητας μέσω της αναστολής της οξείδωσης (Campos et al., 2011; Dehghani et al., 2018; Jridi et al., 2020; Ribeiro et al., 2021; C. Wang et al., 2021).

Ακολουθούν αποτελέσματα από επιλεγμένες έρευνες εφαρμογής εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε προϊόντα θαλασσινών.

Το πρώτο παράδειγμα αφορά στη συντήρηση φιλέτου κυπρίνου για 8 ημέρες υπό ψύξη. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες χιτοζάνης με ενσωμάτωση εκχυλίσματος μήλου 1% w/w ως αντιοξειδωτικό συστατικό. Μετά τις 8 ημέρες, τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν μείωση του αριθμού υπεροξειδίων (κατά 50%) και της μικροβιακής ανάπτυξης (κατά 36%), καλύτερη διατήρηση της ικανότητας συγκράτησης νερού (κατά 58%) και βελτίωση των οργανοληπτικών ιδιοτήτων (κατά 67%) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (L. Sun et al., 2018).

Επόμενο παράδειγμα είναι η συντήρηση φιλέτου ψαριού Sierra για 15 ημέρες υπό ψύξη, κατά την οποία χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες χιτοζάνης με ενσωμάτωση φυτικού αιθανολικού εκχυλίσματος τομάτας 0,3% v/v ως αντιμικροβιακό συστατικό. Μετά τις 15 ημέρες, τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης (κατά 36%) και καλύτερη διατήρηση του χρώματος (κατά 90%) και της ικανότητας συγκράτησης νερού (κατά 86%) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (Ramírez-Guerra et al., 2018).

Τέλος, κατά τη συντήρηση φιλέτου σολομού για 28 ημέρες υπό ψύξη χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες χιτοζάνης με ενσωμάτωση εκχυλίσματος υπολειμμάτων ροζ πιπεριού 0,6% v/v ως αντιοξειδωτικό συστατικό. Μετά τις 28 ημέρες, τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν μείωση του ολικού αριθμού βιώσιμων ψυχρότροφων (κατά 28%), αύξηση της οξειδωτικής σταθερότητας (κατά 13%) και καλύτερη διατήρηση της ικανότητας συγκράτησης νερού (κατά 47%) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (Merlo et al., 2019).

1.11.4. Τυρί

Το τυρί είναι η πιο ποικιλόμορφη ομάδα γαλακτοκομικών προϊόντων που χαρακτηρίζεται από διάφορα σχήματα, υφές, αρώματα και γεύσεις, με πολύπλοκη σύνθεση. Η διάρκεια ζωής των τυριών μειώνεται από τη μη ελεγχόμενη και εκτεταμένη ανάπτυξη μυκήτων και βακτηρίων στην επιφάνειά τους. Οι αντιμικροβιακές επικαλύψεις που εφαρμόζονται στην επιφάνεια των τυριών παρέχουν ένα μέσο περιορισμού των αρνητικών μεταβολών κατά τη μεταχείριση και την αποθήκευσή τους (Galus & Kadzinska, 2015; Guimarães et al., 2020). Η αποτελεσματικότητα των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών εξαρτάται από τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τους και από τα κύρια χαρακτηριστικά τους (π.χ. διαλυτότητα, πυκνότητα, ιξώδες, επιφανειακή τάση), τα οποία επηρεάζουν τις ιδιότητες φραγμού και τις μηχανικές και οπτικές ιδιότητες των επικαλύψεων. Τα υλικά για την παρασκευή των επικαλυπτικών μεμβρανών πρέπει να επιλέγονται ανάλογα με τον τύπο του τυριού (π.χ. περιεκτικότητα σε υγρασία, ωριμασμένο ή φρέσκο) και με τις συνθήκες αποθήκευσης (π.χ. θερμοκρασία και σχετική υγρασία) (Artiga-Artigas et al., 2017; Costa et al., 2018; Kouser et al., 2023).

Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες δύνανται να αντικαταστήσουν τις μη εδώδιμες εμπορικές επικαλύψεις όπως την παραφίνη ή το οξικό πολυβινύλιο. Η εφαρμογή των εδώδιμων μεμβρανών μπορεί να περιορίσει την ανάπτυξη παθογόνων ή μολυσματικών μικροοργανισμών, την απώλεια νερού, τη σκλήρυνση και τον αποχρωματισμό κατά την αποθήκευση. Επιπλέον, η εφαρμοζόμενη επικάλυψη πρέπει να επιτρέπει την ανταλλαγή αερίων με το περιβάλλον, προκειμένου να διατηρείται η ποιότητα του τυριού. Τέλος, στα ημίσκληρα τυριά, οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες μειώνουν σημαντικά τον ρυθμό κατανάλωσης O₂ και τον ρυθμό παραγωγής CO₂ (Campos et al., 2011; Galus & Kadzinska, 2015; Guimarães et al., 2020).

Ακολουθούν αποτελέσματα από επιλεγμένες έρευνες εφαρμογής εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε τυριά.

Το πρώτο παράδειγμα αφορά στη συντήρηση τυριού χαμηλών λιπαρών για 24 ημέρες υπό ψύξη. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες αλγινικού νατρίου με ενσωμάτωση νανογαλακτώματος με αιθέριο έλαιο ρίγανης 2,5% w/w ως αντιμικροβιακό συστατικό. Μετά τις 24 ημέρες, τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης (κατά 80%), του ρυθμού κατανάλωσης O₂ (κατά 25%) και του ρυθμού παραγωγής CO₂ (κατά 15%) και αύξηση της σκληρότητας (3 φορές μεγαλύτερη) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (Artiga-Artigas et al., 2017).

Ένα ακόμη παράδειγμα αφορά στη συντήρηση τυριού ρικότα (ricotta) για 6 ημέρες υπό ψύξη, κατά την οποία χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες ζελατίνης με ενσωμάτωση εκχυλίσματος *Moringa oleifera* 20% w/v ως αντιοξειδωτικό συστατικό. Μετά τις 6 ημέρες, τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν μείωση της απώλειας βάρους (κατά 67%) της υπεροξειδωσης λιπιδίων (κατά 35%), καθώς και της περιεκτικότητας σε ψυχρόφιλα βακτήρια (κατά 55%), σε μεσόφιλα βακτήρια (κατά 38%) και σε ζυμομύκητες και μούχλες (κατά 40%) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (Mezhoudi et al., 2022).

1.11.5. Προϊόντα αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής

Τα αρτοσκευάσματα και τα προϊόντα ζαχαροπλαστικής όπως μπισκότα, σνακ και δημητριακά χαρακτηρίζονται από τραγανή υφή λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε υγρασία. Η απώλεια της τραγανότητας κατά την αποθήκευση υπό συνθήκες υψηλότερης σχετικής υγρασίας προκαλείται από την αύξηση της περιεχόμενης υγρασίας (Galus & Kadzinska, 2015).

Οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες χρησιμοποιούνται σε προϊόντα αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής, καθώς μπορούν να συμβάλλουν σε: (i) μείωση διαπερατότητας οξυγόνου, (ii) μείωση διαπερατότητας υδρατμών, (iii) διατήρηση αρώματος, (iv) αντοχή στη διαρροή λιπών και ελαίων, (v) προστασία από το φως, (vi) φυσική και μηχανική προστασία και (vii) ικανοποιητική διάρκεια ζωής (Bravin, Peressini, & Sensidoni, 2006; Pandhi et al., 2019).

Ακολουθούν αποτελέσματα από επιλεγμένες έρευνες εφαρμογής εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε προϊόντα αρτοποιίας και ζαχαροπλαστικής.

Το πρώτο παράδειγμα αφορά στη συντήρηση ψημένου ψωμιού για μία ημέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και υπό συνθήκες υψηλότερης σχετικής υγρασίας, κατά την οποία χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες αμύλου με ενσωμάτωση *Lactobacillus acidophilus* 2% w/w ως προβιοτικού συστατικού. Η επικάλυψη πραγματοποιήθηκε πριν από το ψήσιμο (στους 180°C για 16 min) και ακολούθησε αποθήκευση. Μετά την παρέλευση της ημέρας, τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν μείωση της υγρασίας της κρούστας (κατά 18%) και αύξηση της δύναμης θραύσης (κατά 29%), της σκληρότητας της κρούστας (κατά 31%) και της διατήρησης του αρώματος (κατά 5%) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (Altamirano-Fortoul et al., 2012).

Το δεύτερο παράδειγμα αφορά επίσης στη συντήρηση ψημένου ψωμιού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και υπό συνθήκες υψηλότερης σχετικής υγρασίας, για 7 όμως ημέρες. Στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκαν σύνθετες μεμβράνες πρωτεΐνης ορού γάλακτος/αλγινικού νατρίου (80/20) με ενσωμάτωση *Lactobacillus rhamnosus* GG 6% v/v ως προβιοτικό συστατικό. Η επικάλυψη πραγματοποιήθηκε πάλι πριν από το ψήσιμο (στους 180°C για 10 min) και ακολούθησε αποθήκευση. Μετά τις 7 ημέρες, τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν μείωση της υγρασίας της κρούστας (κατά 6%) και της υγρασίας της ψίχας (κατά 11%) και αύξηση της δύναμης θραύσης (κατά 15%) και της μέσης δύναμης διάτρησης (κατά 17%) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (Soukoulis et al., 2014).

1.11.6. Τηγανητά προϊόντα

Η απορρόφηση του ελαίου στα τηγανητά τρόφιμα συνδέεται με τη διαφυγή του νερού μέσω των πόρων και την επακόλουθη πρόσληψη ελαίου στα κενά που δημιουργούνται. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών που χρησιμοποιούνται σε τέτοιου είδους τρόφιμα είναι η ικανότητά τους να λειτουργούν ως φραγμοί έναντι της διαρροής του νερού, αποτρέποντας έτσι την απορρόφηση του

ελαίου. Αυτό το χαρακτηριστικό βοηθά στην αύξηση της θρεπτικής αξίας των συγκεκριμένων προϊόντων διατροφής (Kurek et al., 2017). Επιπλέον, οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες βελτιώνουν τις οργανοληπτικές ιδιότητες των τροφίμων, ενώ σε αυτές μπορούν να ενσωματωθούν και άλλα χρήσιμα συστατικά όπως αντιμικροβιακά και αντιοξειδωτικά (Ananey-Obiri et al., 2018).

Ακολουθούν αποτελέσματα από επιλεγμένες έρευνες εφαρμογής εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε τηγανητά προϊόντα.

Το πρώτο παράδειγμα αφορά στη βελτίωση της ποιότητας των τσιπς πατάτας, για τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σύνθετες μεμβράνες καρβοξυμεθυλοκυτταρίνης/γλυκερόλης (70/30). Η επικάλυψη πραγματοποιήθηκε πριν από το τηγάνισμα (στους 180°C για 10 s). Τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν μείωση της πρόσληψης ελαίου κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος (κατά 54%) και βελτίωση των οργανοληπτικών τους ιδιοτήτων (κατά 23%) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (Angor, 2016).

Το δεύτερο παράδειγμα αφορά επίσης στη βελτίωση της ποιότητας των τσιπς πατάτας, μέσω όμως σύνθετων μεμβρανών κόμμεος Guar/γλυκερόλης (70/30). Η επικάλυψη έγινε και στην περίπτωση αυτή πριν από το τηγάνισμα (στους 180°C για 12 min). Τα επικαλυμμένα δείγματα εμφάνισαν μείωση της πρόσληψης ελαίου κατά τη διάρκεια του τηγανίσματος (κατά 60%), μείωση της ολικής περιεκτικότητας σε έλαιο σε σχέση με την περιεκτικότητα σε μη λιπαρά στερεά πατάτας (κατά 34%) και γενικώς σε σχέση με την περιεκτικότητα σε ολικά μη λιπαρά στερεά (κατά 52%), και αύξηση της δύναμης θραύσης (κατά 28%) σε σύγκριση με τα τυφλά δείγματα ελέγχου (L. Yu, Li, Ding, Hang, & Fan, 2016).

Στον Πίνακα 5 παρατίθενται συνοπτικά αποτελέσματα επιλεγμένων ερευνών εφαρμογής εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε τυπικά παραδείγματα τροφίμων, στα οποία περιλαμβάνονται και αυτά που παρουσιάστηκαν πιο αναλυτικά παραπάνω.

Πίνακας 5: Αποτελέσματα εφαρμογής εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε τυπικά παραδείγματα τροφίμων

Τρόφιμο	Εδώδιμη επικαλυπτική μεμβράνη		Επίδραση της εδώδιμης επικαλυπτικής μεμβράνης στο τρόφιμο	Βιβλιογραφία
	Βασικό υλικό	Πρόσθετα υλικά		
Φρεσκοτεμαχισμένο πεπόνι	Χιτοζάνη	Βανιλίνη, τρανς-κινναμαλδεϋδη και εκχύλισμα μανταρινιού	Μείωση μικροβιακού φορτίου, αύξηση διάρκειας αποθήκευσης και διατήρηση οργανοληπτικών ιδιοτήτων	(Arnon-Rips, Cohen, Saidi, Porat, & Poverenov, 2021)
Πράσινη πιπεριά	Χιτοζάνη	Πουλλουλάνη και εκχύλισμα φλοιού ροδιού	Μείωση απώλειας βάρους και καφέ χρώματος και διατήρηση της σταθερότητας και των οργανοληπτικών ιδιοτήτων	(N. Kumar et al., 2020)
Φράουλα	Χιτοζάνη	Αλγινικό νάτριο και αιθανολικό εκχύλισμα <i>Flourensia cernua</i>	Μείωση απώλειας βάρους και αλλαγών χρώματος και σημαντική παράταση διάρκειας ζωής	(Muley & Singhal, 2020)
Τομάτα	Χιτοζάνη	Χιτοζάνη, με αιθέρια έλαια <i>Myrcia ovata</i>	Μείωση απώλειας βάρους, μικροβιακής ανάπτυξης και	(Salas-Méndez et al., 2019)

		Cambessedes, οξικό οξύ και πρόσθετα γλυκερόλης	παραγωγής αιθυλενίου και διατήρηση σταθερότητας και χρώματος	
Αγγούρι	Χιτοζάνη	Αιθέριο έλαιο κανέλας	Μείωση απώλειας βάρους και προσθήκη αντιμικροβιακής δράσης	(Istúriz-Zapata et al., 2020)
Ανανάς	Αλγινικό νάτριο	Νανογαλάκτωμα κιτράλης	Καλύτερη διατήρηση χρώματος, χαμηλός ρυθμός αναπνοής και μείωση μικροβιακής ανάπτυξης	(Prakash et al., 2020)
Μήλο	Αλγινικό νάτριο	Χλωριούχο ασβέστιο	Σημαντική μείωση ρυθμού αναπνοής και απώλειας βάρους, βελτίωση συνολικής περιεκτικότητας σε φαινολικά και προσθήκη αντιοξειδωτικής δράσης	(Duong et al., 2022)
Δαμάσκηνο	Άμυλο	Πρωτεΐνη ορού γάλακτος	Αύξηση συνολικής αντίστασης σε διαπερατότητα υδρατμών	(Basiak, Linke, Debeaufort, Lenart, & Geyer, 2019)
Φιστίκι	Πηκτίνη	Πουλλουλάνη και εκχύλισμα σπόρων σταφυλιού <i>Vitis vinifera</i>	Μείωση οξείδωσης λιπιδίων και προσθήκη αντιβακτηριακής δράσης	(Priyadarshi et al., 2022)
Βοδινό κρέας	Άμυλο	Εκχύλισμα πράσινου τσαγιού	Μείωση οξείδωσης λιπιδίων και αποχρωματισμού	(Nisa et al., 2015)
Χοιρινό κρέας	Πρωτεΐνη ορού γάλακτος	Αιθέριο έλαιο ρίγανης	Μείωση μεταβολής χρώματος και μικροβιακής ανάπτυξης	(Ribeiro-Santos et al., 2017)
Μαγειρεμένο χοιρινό λουκάνικο	Χιτοζάνη	Πολυφαινόλες τσαγιού	Μείωση οξείδωσης λιπιδίων, μικροβιακής ανάπτυξης και αποχρωματισμού και αύξηση οργανοληπτικών ιδιοτήτων	(Qin et al., 2013)
Φιλέτο κυπρίνου	Χιτοζάνη	Εκχύλισμα μήλου	Μείωση αριθμού υπεροξειδίων και μικροβιακής ανάπτυξης, καλύτερη διατήρηση ικανότητας συγκράτησης νερού και αύξηση οργανοληπτικών ιδιοτήτων	(L. Sun et al., 2018)
Φιλέτο ψαριού Sierra	Χιτοζάνη	Φυτικό αιθανολικό εκχύλισμα τομάτας	Μείωση μικροβιακής ανάπτυξης και καλύτερη διατήρηση χρώματος και ικανότητας συγκράτησης νερού	(Ramírez-Guerra et al., 2018)
Φιλέτο σολομού	Χιτοζάνη	Εκχύλισμα υπολειμμάτων ροζ πιπεριού	Μείωση ψυχρότροφων, αύξηση οξειδωτικής σταθερότητας και καλύτερη διατήρηση ικανότητας συγκράτησης νερού	(Merlo et al., 2019)
Τυρί χαμηλών λιπαρών	Αλγινικό νάτριο	Νανογαλάκτωμα με αιθέριο έλαιο ρίγανης	Μείωση μικροβιακής ανάπτυξης, ρυθμού κατανάλωσης O ₂ και ρυθμού παραγωγής CO ₂ και αύξηση σκληρότητας	(Artiga-Artigas et al., 2017)
Τυρί ρικότα (ricotta)	Ζελατίνη	Εκχύλισμα <i>Moringa oleifera</i>	Μείωση απώλειας βάρους, υπεροξειδωσης λιπιδίων και περιεκτικότητας σε ψυχρόφιλα και μεσόφιλα βακτήρια και σε ζυμομύκητες και μούχλες	(Mezhoudi et al., 2022)

Ψημένο ψωμί	Άμυλο	<i>Lactobacillus acidophilus</i>	Μείωση υγρασίας κρούστας και αύξηση δύναμης θραύσης, σκληρότητας κρούστας και αρώματος	(Altamirano-Fortoul et al., 2012)
	Πρωτεΐνη ορού γάλακτος	Αλγινικό νάτριο και <i>Lactobacillus rhamnosus</i> GG	Μείωση υγρασίας κρούστας και υγρασίας ψίχας και αύξηση δύναμης θραύσης και μέσης δύναμης διάτρησης	(Soukoulis et al., 2014)
Τσιπς πατάτας	Καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη	Γλυκερόλη	Μείωση πρόσληψης ελαίου κατά το τηγάνισμα και αύξηση των οργανοληπτικών ιδιοτήτων	(Angor, 2016)
	Κόμμι Guar	Γλυκερόλη	Μείωση πρόσληψης ελαίου κατά το τηγάνισμα και ολικής περιεκτικότητας πατάτας σε έλαιο και αύξηση της δύναμης θραύσης	(L. Yu et al., 2016)
	Πρωτεΐνη ορού γάλακτος	Γλυκερόλη	Μείωση πρόσληψης ελαίου κατά το τηγάνισμα και αύξηση οργανοληπτικών ιδιοτήτων	(Angor, 2014)

*Παραγωγή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών με χρήση βιοπολυμερών:
Μελέτη ιδιοτήτων και εφαρμογή σε ενεργό συσκευασία τροφίμων*

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Σκοπός

Η παρούσα διατριβή έχει ως στόχο να συνεισφέρει στον τομέα της τεχνολογίας τροφίμων και ειδικότερα στην εξέλιξη των φυσικών μεθόδων συντήρησης και ενίσχυσης της ποιότητας των προϊόντων διατροφής με χρήση εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών. Συγκεκριμένα, η έρευνα επικεντρώνεται στη δημιουργία καινοτόμων σύνθετων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών, αφενός για τη συντήρηση των τροφίμων και αφετέρου για την προσθήκη σε αυτά ωφέλιμων στοιχείων τα οποία δεν διέθεταν προηγουμένως. Οι εδώδιμες μεμβράνες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην προστασία των τροφίμων από διάφορους εξωτερικούς παράγοντες. Ωστόσο, η εφαρμογή τους θα πρέπει να γίνεται μετά από διεξοδική διερεύνηση των ιδιοτήτων τους και των βέλτιστων αναλογιών των συστατικών τους, ξεκινώντας από τις ιδιότητες των διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό τους. Καθένα συστατικό δύναται να προσφέρει διαφορετικά χαρακτηριστικά στη μεμβράνη και κατ' επέκταση στο τρόφιμο για το οποίο προορίζεται. Για αυτόν τον λόγο είναι σημαντικό να επιλέγονται τα κατάλληλα κάθε φορά συστατικά και στις βέλτιστες αναλογίες τους.

Η επιλογή της διαδικασίας και των υλικών για τη δημιουργία των υπό μελέτη μεμβρανών βασίστηκε σε μία σειρά από κριτήρια τα οποία περιελάμβαναν ως προϋπόθεση τη χρήση μίας φυσικής μεθόδου, το κόστος, τον βαθμό δυσκολίας της διαδικασίας, τις συνθήκες παραγωγής/εφαρμογής στο τρόφιμο και το επιθυμητό αποτέλεσμα. Προφανώς ήταν επιθυμητό να συνδυάζονται κατά το δυνατόν το χαμηλό κόστος, η ευκολία της διαδικασίας, οι ήπιες συνθήκες παρασκευής και εφαρμογής και η βέλτιστη ποιότητα της επικάλυψης. Με βάση τα υπόψη κριτήρια επιλέχθηκε η μέθοδος της χύτευσης με βασικό υλικό αρχικά τη χιτοζάνη (CH) κυρίως λόγω της υψηλής μηχανικής αντοχής που μπορεί να προσφέρει στις μεμβράνες, και ακολούθως την υδροξυπροπιλομεθυλοκυτταρίνη (HPMC) λόγω της υψηλής διαφάνειάς της και της ιδιότητας του υψηλού φραγμού που παρέχει έναντι του οξυγόνου και του νερού. Αναφορικά με τη μηχανική αντοχή του βασικού υλικού, είναι επιθυμητό να είναι υψηλή καθώς ευνοεί τη δημιουργία σύνθετης μεμβράνης που θα περιλαμβάνει το συγκεκριμένο υλικό.

Το πρώτο μέρος της διατριβής αφορά στη διερεύνηση της επίδρασης της ποσότητας της CH στις ιδιότητες απλών μεμβρανών, αλλά και των αρχικών διαλυμάτων από τα οποία προκύπτουν. Η αξιολόγηση έγινε με βάση φυσικοχημικές, μηχανικές, οπτικές ιδιότητες και ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού. Επιπλέον μελετήθηκε η χρήση των υπερήχων (high power ultrasounds, HPU) κατά την παρασκευή των διαλυμάτων από τα οποία θα δημιουργηθούν οι μεμβράνες.

Το δεύτερο μέρος της διατριβής περιλαμβάνει τη δημιουργία και μελέτη δύο ειδών σύνθετων μεμβρανών που έχουν ως βασικό υλικό τη CH και ως δεύτερο υλικό τη ναοκρυσταλλική κυτταρίνη (CNC) για το ένα είδος και τη β-κυκλοδεξτρίνη (CD) για το άλλο. Τα δύο αυτά υλικά έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται στις εδώδιμες μεμβράνες τα τελευταία χρόνια. Ιδιαίτερα η μελέτη της περίπτωσης της προσθήκης

CNC αναδεικνύει επίσης τη σημαντικότητα των νανοϋλικών στις εδώδιμες μεμβράνες. Η μελέτη περιλαμβάνει τη διερεύνηση της προσθήκης των υλικών CNC και CD στις μεμβράνες CH χωριστά για κάθε περίπτωση, την εύρεση των βέλτιστων αναλογιών CH/CNC και CH/CD στις αντίστοιχες μεμβράνες, καθώς και τη σύγκριση μεταξύ των δύο υπόψη ειδών των σύνθετων μεμβρανών. Η αξιολόγηση έγινε με βάση τις ίδιες ιδιότητες με αυτές που μελετώνται και στο πρώτο μέρος και επιπρόσθετα με τη μελέτη των μικροδομικών ιδιοτήτων.

Το τρίτο και τέταρτο μέρος της διατριβής έχουν κύριο στόχο να αναδείξουν τη σημασία της επιλογής του βασικού υλικού, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες της δημιουργούμενης εδώδιμης μεμβράνης.

Συγκεκριμένα, το τρίτο μέρος αφορά στη σύγκριση των βασικών υλικών CH και HPMC. Στο πλαίσιο αυτό δημιουργήθηκαν σε πρώτη φάση απλές μεμβράνες HPMC ίδιας συγκέντρωσης με τις απλές μεμβράνες CH και σύνθετες μεμβράνες HPMC/CNC και HPMC/CD ίδιων αναλογιών με τις αναλογίες που είχαν ευρεθεί ως βέλτιστες για τις σύνθετες μεμβράνες με βασικό υλικό τη CH. Η αξιολόγηση διενεργήθηκε και πάλι με βάση τις ιδιότητες που είχαν μελετηθεί στο πρώτο και το δεύτερο μέρος. Τα αποτελέσματα οδήγησαν σε χρήσιμα συμπεράσματα όσον αφορά την επιλογή της CH ή της HPMC ως βασικό υλικό, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες της δημιουργούμενης μεμβράνης. Πέραν των προηγούμενων μεμβρανών, σε δεύτερη φάση επιλέχθηκε να παρασκευαστούν και να μελετηθούν σύνθετες μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD, ως καινοτόμα μείγματα που δεν έχουν μελετηθεί έως τώρα, σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τα δείγματα με βασικό υλικό HPMC (απλές και σύνθετες μεμβράνες) έγινε επιπλέον μελέτη των μικροδομικών ιδιοτήτων τους. Τέλος προσδιορίστηκε η αναλογία των συστατικών του τριαδικού μείγματος HPMC-CNC-CD που με το χαμηλότερο δυνατό ιξώδες επέτρεψε τη δημιουργία ομοιόμορφης μεμβράνης.

Το τέταρτο μέρος περιλαμβάνει τη σύγκριση της CH και της HPMC με την πουλλουράνη (P) για τα απλά και για τα τριαδικά δείγματα. Η P επιλέχθηκε διότι αποτελεί ένα εύχρηστο υλικό με υψηλή διαφάνεια. Η αξιολόγηση έγινε με βάση τις ίδιες ιδιότητες όπως και στα προηγούμενα μέρη. Και σε αυτήν την περίπτωση προσδιορίστηκε η αναλογία των συστατικών του επίσης καινοτόμου τριαδικού μείγματος P-CNC-CD (το οποίο δεν έχει μελετηθεί, σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία) που με το χαμηλότερο δυνατό ιξώδες επέτρεψε τη δημιουργία ομοιόμορφης μεμβράνης.

Το πέμπτο, το έκτο και το έβδομο μέρος της διατριβής εξετάζουν την ενσωμάτωση νέων συστατικών στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με στόχο τόσο την επιπλέον βελτίωση ορισμένων ιδιοτήτων όσο και την προθήκη νέων ιδιοτήτων στις μεμβράνες. Έτσι διερευνήθηκαν τόσο ο βαθμός που η ενσωμάτωση συγκεκριμένων συστατικών επηρεάζει θετικά ή αρνητικά σημαντικές προϋπάρχουσες ιδιότητες των μεμβρανών, όσο και ο βαθμός στον οποίο τους προσθέτει νέες ιδιότητες, επιθυμητές ή μη.

Συγκεκριμένα, το πέμπτο μέρος αφορά στην ενσωμάτωση νανογαλακτώματος με βάση το πυρηνέλαιο (NE) στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με

κύριο στόχο την βελτίωση των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού. Μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές ποσότητες ενσωμάτωσης.

Το έκτο μέρος περιλαμβάνει διερεύνηση της δυνατότητας προσθήκης αντιοξειδωτικής δράσης στις τριαδικές μεμβράνες. Για τον σκοπό αυτό και επιλέχθηκε ένα υλικό, η κατανάλωση του οποίου εντός ορισμένων ορίων θεωρείται επωφελής για τον ανθρώπινο οργανισμό. Το υλικό αυτό ήταν η καφεΐνη (C) της οποίας η χρήση σε εδώδιμες μεμβράνες δεν έχει γενικώς μελετηθεί, σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία. Η λελογισμένη λήψη μέσω της επικάλυψης τροφίμου μπορεί να παρέχει τις θετικές επιδράσεις της καφεΐνης (τόνωση, εγρήγορση, βελτίωση διάθεσης, μνήμης, αντανακλαστικών) στον καταναλωτή, μειώνοντας παράλληλα την επιθυμία για άλλα καφεϊνούχα προϊόντα όπως ο καφές που περιέχουν πρόσθετες βλαβερές ουσίες. Όπως και στο πέμπτο μέρος, μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές ποσότητες ενσωμάτωσης και διερευνήθηκε η αντιοξειδωτική δράση κάθε ποσότητας για κάθε είδος τριαδικής μεμβράνης.

Το έβδομο μέρος αφορά στη μελέτη της προσθήκης ενός υλικού που θα έχει τη δυνατότητα να λειτουργήσει ως αντιμικροβιακός παράγοντας. Η προσθήκη αντιμικροβιακής δράσης στις εδώδιμες μεμβράνες είναι πολύ σημαντική για την αποτελεσματικότητά τους. Για τον σκοπό αυτό μελετήθηκε η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων αργύρου (AgNPs), των οποίων οι αντιμικροβιακές ιδιότητες έχουν αναδειχθεί σε προηγούμενες μελέτες, σε διαφορετικά όμως πεδία έρευνας. Και πάλι μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές ποσότητες ενσωμάτωσης και αξιολογήθηκε η αντιμικροβιακή δράση έναντι του βακτηρίου *E. coli* για κάθε ποσότητα και για κάθε είδος μεμβράνης.

Τα παραπάνω επτά μέρη της διατριβής αφορούν μελέτες για τις ίδιες τις μεμβράνες, ενώ τα τρία επόμενα (και τελευταία) μέρη της διατριβής επικεντρώνονται στη δοκιμή των τριαδικών επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ενσωματωμένα τα συστατικά NE, C και AgNPs πάνω σε επιλεγμένα τρόφιμα και στη διερεύνηση της αποτελεσματικότητας στην προστασία συγκεκριμένων ιδιοτήτων των τροφίμων.

Συγκεκριμένα, το όγδοο μέρος αφορά στην εφαρμογή των επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ενσωματωμένο NE σε φράουλες. Η φράουλα επιλέχθηκε επειδή οι πόροι της ευνοούν τη μεταφορά του οξυγόνου (O_2) από το περιβάλλον προς το εσωτερικό της μέσω της διαδικασίας της αναπνοής και τη μεταφορά του νερού (H_2O) από το εσωτερικό της προς το περιβάλλον, με συνέπεια τη γρήγορη υποβάθμιση της ποιότητάς της. Κύριος σκοπός της εφαρμογής των συγκεκριμένων επικαλύψεων ήταν η μείωση τόσο της διαπερατότητας του O_2 όσο και του H_2O . Ο υπολογισμός της μείωσης της διαπερατότητας O_2 βασίστηκε στη μεταβολή της ποσότητας των αερίων μέσα στη συσκευασία που περιείχε τα δείγματα κατά το διάστημα της αποθήκευσης, ενώ ο υπολογισμός της μείωσης της διαπερατότητας H_2O βασίστηκε στη μεταβολή της υγρασίας στα δείγματα κατά το ίδιο διάστημα.

Το ένατο μέρος περιλαμβάνει τη μελέτη της εφαρμογής των επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ενσωματωμένη C σε αβοκάντο, στο οποίο παρατηρείται έντονα το φαινόμενο της οξείδωσης λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε λιπαρά (περίπου 15-20%). Για την εύρεση της αποτελεσματικότητας της

αντιοξειδωτικής δράσης των συγκεκριμένων επικαλύψεων υπολογίστηκε η μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων στα δείγματα κατά το διάστημα της αποθήκευσης.

Το δέκατο και τελευταίο μέρος της διατριβής αφορά στην εφαρμογή των επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ενσωματωμένο AgNPs σε κεράσια, με κύριο στόχο τη μελέτη της αντιμικροβιακής προστασίας που μπορούν να παρέχουν. Λόγω του φλοιού που διαθέτουν, τα κεράσια δεν παρουσιάζουν πρόβλημα διαπερατότητας O₂ ή H₂O. Ωστόσο, η ποιότητά τους μπορεί να υποβαθμιστεί λόγω πρόσληψης ουσιών στην επιφάνειά τους που θα επηρεάσουν το μικροβιακό φορτίο τους. Η αποτελεσματικότητα της αντιμικροβιακής δράσης των συγκεκριμένων επικαλύψεων μελετήθηκε μέσω της μεταβολής του ολικού μικροβιακού φορτίου των κερασιών κατά το διάστημα της αποθήκευσης.

Σημειώνεται τέλος ότι, μετά την εφαρμογή των επικαλύψεων, τα δείγματα των παραπάνω τριών ειδών τροφίμων (φράουλες, αβοκάντο, κεράσια) τοποθετήθηκαν σε συσκευασίες υλικού PET/AL/PE, σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (82% άζωτο και 18% οξυγόνο). Οι συσκευασίες σφραγίστηκαν και αποθηκεύτηκαν υπό ψύξη (0°C). Κατά το διάστημα της αποθήκευσης μάλιστα, μελετήθηκαν ακόμη τρεις βασικές μεταβολές: του βάρους, του χρώματος και της σκληρότητας.

Η εκπόνηση των πειραμάτων της παρούσας διατριβής, πλην αυτών της αντιμικροβιακής δράσης μετά από ενσωμάτωση AgNPs, υλοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Τα πειράματα μελέτης αντιμικροβιακής δράσης πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Βιοτεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

2.2. Υλικά & Συσκευές

2.2.1. Υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των μεμβρανών ήταν:

- CH υψηλού μοριακού βάρους (Αποακετυλιωμένη χιτίνη, $\geq 75\%$ αποακετυλιωμένη, μοριακό βάρος 310000-375000 Da, Πολυ[D- γλυκοζαμίνη]), από τη Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA).
- Οξικό οξύ (παγόμορφο 99-100% a.r.), από τη Chem-Lab NV (Zedelgem, Belgium).
- CNC {μοριακός τύπος: [(C₆O₅H₁₀)₂₂₋₂₈SO₃Na]₄₋₆, ειδική επιφάνεια: 400 m²/g, μοριακό βάρος (g/mol): 14700-27850, μέγεθος σωματιδίων: 1-50 μm, διάμετρος σωματιδίου (κρυσταλλίτη): 2,3-4,5 nm [μέσω μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (atomic force microscopy, AFM)], μήκος σωματιδίων (κρυσταλλίτη): 44-108 nm (μέσω AFM), κρυσταλλικό κλάσμα: 0,88 (μέσω XRD) και πυκνότητα κρυσταλλίτη: 1,5 g/cm³}, από τη CelluForce (Montreal, Quebec, Canada).
- CD [μοριακός τύπος: C₄₂H₇₀O₃₅, μοριακό βάρος (g/mol): 1134,99, διαλυτότητα στο νερό: διαλυτό, ειδική κατάσταση περιστροφής: +150,00 (25°C c=1,5, σε νερό) και καθαρότητα: 98%], από την Acros Organics (Geel, Belgium).

- HPMC (μεθοξύλιο 28-30% and υδροξυπροπύλιο 7-12%), από την Alfa Aesar (Ward Hill, Massachusetts, USA).
- P (IP 20), από το Εργαστήριο Σχεδιασμού και Ανάλυσης Διεργασιών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, προέλευσης από Hayashibara Biochemical Lab. Inc. (Okayama, Japan).
- Εξευγενισμένο πυρηνέλαιο (OPO), από τη Μινέρβα Α.Ε. (Αθήνα, Ελλάδα).
- Γαλακτωματοποιητής πολυοξυαιθυλένιο (40) μονοπαλμιτική σορβιτάνη [Tween 40 (T40), PubChem: 87560417], από την Acros Organics (Geel, Belgium).
- C (καθαρότητα 98,5%, μοριακός τύπος: $C_8H_{10}N_4O_2$, PubChem CID: 2519, μοριακό βάρος: 194,19 g/mol), από την Acros Organics (Geel, Belgium).
- AgNPs (50 ppm), από τη Full Health (Αθήνα, Ελλάδα).

Τα τρόφιμα που χρησιμοποιήθηκαν για την εφαρμογή των μεμβρανών προέρχονταν από την τοπική αγορά και συγκεκριμένα ήταν:

- Φράουλες (ποικιλία Victory), από το Κτήμα Ψώνη (Ktima Psoni) Strawberries Extra Quality (Νέα Μανωλάδα, Ελλάδα).
- Αβοκάντο (ποικιλία Bacon), από τη Μιναράκης Εκλεκτά Avocado Κρήτης (Χανιά, Ελλάδα).
- Κεράσια (ποικιλία Early Lory Cherry), από τη Bourakis Super Fruits (Θεσσαλονίκη, Ελλάδα).

2.2.2. Συσκευές & Όργανα

Για την παρασκευή των μεμβρανών, τη μελέτη των ιδιοτήτων τους, τη μελέτη των ιδιοτήτων των διαλυμάτων από τα οποία προέκυψαν, καθώς και για τη μελέτη της διατηρησιμότητας των δειγμάτων των φρούτων, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω εργαστηριακές συσκευές και όργανα:

- Συσκευή υπερήχων Elmasonic S30H (Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Germany).
- Ηλεκτρικό ψηφιακό pH-μετρο 3310 (Willis Towers Watson, London, United Kingdom).
- Ψηφιακό Τενσιόμετρο δύναμης Sigma 700 (Attention, Biolin Scientific AB, Västra Frölunda, Sweden).
- Περιστροφικό ρεόμετρο RC1 (Rheotec GmbH, Radeburg, Germany).
- Μικρόμετρο χειρός (Kalibr Instrument Plant, Moscow, Russia).
- Χρωματόμετρο CR-200 (Konica Minolta, United Kingdom).
- Φασματοφωτόμετρο U-2900 UV-Vis (Hitachi, Tokyo, Japan).
- Αναλυτής υφής TA-XT2i (Stable Micro Systems, United Kingdom).
- Όργανο FTIR/ATR-4200 (Jasco, Easton, MD, USA).
- Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) (Edwards Sputter Coater, Crawley, United Kingdom).
- Ηλεκτρονικός ζυγός (620C, Precisa Instruments, Switzerland).

- Υδατόλουτρο (GFL 1083, Labortechnik GmbH, Burgwedel, Germany).
- Ομογενοποιητής υψηλής ταχύτητας (High intensity ultrasonic processor, Microprocessor controlled, CAT Unidrive 1000, CAT Scientific, Paso Robles, Ca., USA).
- Συσκευή υπερήχων υψηλής έντασης [High intensity ultrasonic processor (400 W), VC 400, Sonic & Materials, Newtown, CT, USA].
- Μετρητής Zetasizer Nano ZS 2000 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, United Kingdom).
- Αναδευτήρες (IKA – WERKE EURO – ST PVC, GmbH & CO.KG, Staufen, Germany).
- Συσκευή μέτρησης σύστασης αερίων PBI Dansensor (Antylia Scientific, Vernon Hills, Illinois, USA).
- Συσκευή ομογενοποίησης Stomacher (BagMixer® Interscience, France).

2.3. Παρασκευή μεμβρανών

2.3.1. Παρασκευή μεμβρανών CH με και χωρίς τη χρήση HPU κατά τη διαδικασία

Αρχικά παρασκευάστηκαν διαλύματα CH 1%, 1,5% και 2% w/v με προσθήκη CH και οξικού οξέος σε απιονισμένο νερό (1, 1,5 και 2 g CH αντίστοιχα ανά 100 mL νερού και 1 mL οξικό οξύ ανά 100 mL νερού και για τις τρεις συγκεντρώσεις CH) και ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για 2 h στους 80°C και μετά για 24 h σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια ακολουθήθηκαν δύο διαδικασίες και για τις τρεις συγκεντρώσεις CH:

- 1^η περίπτωση (χωρίς χρήση HPU): Τα διαλύματα CH απλώθηκαν κατευθείαν σε τρυβλία Petri διαμέτρου 9 cm (20 mL ανά τρυβλίο) και αφέθηκαν να ξηραθούν σε φούρνο κενού στους 50°C για 24 h. Τέλος, οι ξηραμένες μεμβράνες διατηρήθηκαν σε περιβάλλον με 20% σχετική υγρασία και θερμοκρασία δωματίου.
- 2^η περίπτωση (με χρήση HPU): Τα διαλύματα CH υποβλήθηκαν πρώτα σε απαέρωση εντός μίας συσκευής υπερήχων Elmasonic S30H (Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Germany) (280 W/60 Hz) για 15 min στους 30°C και στη συνέχεια τα τελικά διαλύματα απλώθηκαν επίσης σε τρυβλία Petri διαμέτρου 9 cm (20 mL ανά τρυβλίο) και αφέθηκαν να ξηραθούν σε φούρνο κενού στους 50°C για 24 h. Τέλος, και σε αυτήν την περίπτωση, οι ξηραμένες μεμβράνες διατηρήθηκαν σε περιβάλλον με 20% σχετική υγρασία και θερμοκρασία δωματίου.

2.3.2. Παρασκευή μεμβρανών CH/CNC και CH/CD

Αρχικά παρασκευάστηκαν τα διαλύματα CH, CNC και CD. Τα διαλύματα CH 1% w/v με διασπορά CH και οξικού οξέος σε απιονισμένο νερό, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 2.3.1., ενώ τα διαλύματα CNC και CD με διασπορά νανοκρυστάλλων CNC και σκόνης CD αντίστοιχα σε απιονισμένο νερό και ανάδευση μέχρι την πλήρη διάλυση

των στερεών υλικών (και για τα δύο διαλύματα 1 g/100 mL νερού). Ακολούθως, μέρος των διαλυμάτων CH 1% w/v αναμίχθηκε με τα διαλύματα CNC 1% w/v ή CD 1% w/v σε αναλογίες 75/25, 50/50 και 25/75. Τα διαλύματα CH/CNC και CH/CD υποβλήθηκαν σε απαέρωση εντός της συσκευής υπερήχων Elmasonic S30H (280 W/60 Hz) για 15 min στους 30°C. Στη συνέχεια, τα τελικά διαλύματα απλώθηκαν σε τρυβλία Petri διαμέτρου 9 cm (20 mL ανά τρυβλίο) και αφέθηκαν να ξηραθούν σε φούρνο κενού στους 50°C για 24 h. Τέλος, οι ξηραμένες μεμβράνες διατηρήθηκαν σε περιβάλλον με 20% σχετική υγρασία και θερμοκρασία δωματίου.

2.3.3. Παρασκευή μεμβρανών HPMC, HPMC/CNC και HPMC/CD

Αρχικά παρασκευάστηκαν τρία διαλύματα HPMC 1% w/v με διάλυση HPMC σε απιονισμένο νερό με τεχνική θερμού/ψυχρού. Συγκεκριμένα, για κάθε διάλυμα η απαιτούμενη ποσότητα HPMC (1 g HPMC/100 mL νερού) αναμίχθηκε καλά με το 1/3 του συνολικού όγκου νερού και πραγματοποιήθηκε ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για 1 h στους 90°C. Κατόπιν σταμάτησε η θέρμανση και προστέθηκε το υπόλοιπο νερό, οπότε μειώθηκε η θερμοκρασία διασποράς, και η ανάδευση συνεχίστηκε για άλλη 1 h σε θερμοκρασία δωματίου. Τα διαλύματα CNC και CD παρασκευάστηκαν όπως περιγράφεται στην παράγραφο 2.3.2. με διασπορά νανοκρυστάλλων CNC και σκόνης CD αντίστοιχα σε απιονισμένο νερό (και για τα δύο διαλύματα 1 g/100 mL νερού). Ακολούθως, από τα τρία διαλύματα HPMC 1% w/v, το πρώτο παρέμεινε ως είχε, το δεύτερο αναμίχθηκε σε αναλογία 50/50 με το διάλυμα CNC 1% w/v και το τρίτο αναμίχθηκε σε αναλογία 50/50 με το διάλυμα CD 1% w/v. Όλα τα διαλύματα που προέκυψαν υποβλήθηκαν σε απαέρωση εντός της συσκευής υπερήχων Elmasonic S30H (280 W/60 Hz) για 15 min στους 30°C. Στη συνέχεια, τα τελικά διαλύματα απλώθηκαν σε τρυβλία Petri διαμέτρου 9 cm (20 mL ανά τρυβλίο) και αφέθηκαν να ξηραθούν σε φούρνο κενού στους 50°C για 24 h. Τέλος, οι ξηραμένες μεμβράνες διατηρήθηκαν σε περιβάλλον με 20% σχετική υγρασία και θερμοκρασία δωματίου.

2.3.4. Παρασκευή τριαδικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD

Αρχικά παρασκευάστηκαν (i) διάλυμα CH 1% w/v με διασπορά CH και οξικού οξέος σε απιονισμένο νερό, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 2.3.1. και (ii) διάλυμα HPMC 1% w/v με διάλυση HPMC σε απιονισμένο νερό με τεχνική θερμού/ψυχρού, όπως περιγράφεται στην παράγραφο 2.3.3. Τα διαλύματα CNC και CD παρασκευάστηκαν όπως περιγράφεται στην παράγραφο 2.3.2. με διασπορά νανοκρυστάλλων CNC και σκόνης CD αντίστοιχα σε απιονισμένο νερό (και για τα δύο διαλύματα 1 g/100 mL νερού). Ακολούθως, καθένα από τα διαλύματα CH 1% w/v ή HPMC 1% w/v αναμίχθηκε χωριστά με τα διαλύματα CNC 1% w/v και CD 1% w/v σε αναλογίες 100-0-0, 50-37,5-12,5, 50-25-25 και 50-12,5-37,5. Όλα τα διαλύματα CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD που προέκυψαν υποβλήθηκαν σε απαέρωση εντός της συσκευής υπερήχων Elmasonic S30H (280 W/60 Hz) για 15 min στους 30°C. Στη

συνέχεια, τα τελικά διαλύματα απλώθηκαν σε τρυβλία Petri διαμέτρου 9 cm (20 mL ανά τρυβλίο) και αφέθηκαν να ξηραθούν σε φούρνο κενού στους 50°C για 24 h. Τέλος, οι ξηραμένες μεμβράνες διατηρήθηκαν σε περιβάλλον με 20% σχετική υγρασία και θερμοκρασία δωματίου.

2.3.5. Παρασκευή μεμβρανών P-CNC-CD

Αρχικά παρασκευάστηκαν τα διαλύματα P, CNC και CD με διασπορά σε απιονισμένο νερό και ανάδευση μέχρι την πλήρη διάλυση των στερεών υλικών (και για τα τρία διαλύματα 1 g/100 mL νερού). Ακολούθως, το διάλυμα P 1% w/v αναμίχθηκε με τα διαλύματα CNC 1% w/v και CD 1% w/v σε αναλογίες 100-0-0, 50-37,5-12,5, 50-25-25 και 50-12,5-37,5. Όλα τα διαλύματα P-CNC-CD που προέκυψαν υποβλήθηκαν σε απαέρωση εντός της συσκευής υπερήχων Elmasonic S30H (280 W/60 Hz) για 15 min στους 30°C. Στη συνέχεια, τα τελικά διαλύματα απλώθηκαν σε τρυβλία Petri διαμέτρου 9 cm (20 mL ανά τρυβλίο) και αφέθηκαν να ξηραθούν σε φούρνο κενού στους 50°C για 24 h. Τέλος, οι ξηραμένες μεμβράνες διατηρήθηκαν σε περιβάλλον με 20% σχετική υγρασία και θερμοκρασία δωματίου.

2.3.6. Παρασκευή τριαδικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ενσωμάτωση NE ή C ή AgNPs

Αρχικά παρασκευάστηκαν σε υγρή μορφή το NE και το διάλυμα C (τα AgNPs βρίσκονταν ήδη σε υγρή μορφή σε συγκέντρωση 50 ppm):

- NE: Το νανογαλάκτωμα παρασκευάστηκε με 10% w/w πυρηνέλαιο, 6% Tween 40 και 84% H₂O. Αρχικά, για την παρασκευή της υδατικής φάσης αναμίχθηκε ο γαλακτωματοποιητής (Tween 40) με το H₂O και πραγματοποιήθηκε ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα για 1 h. Στην συνέχεια προστέθηκε η λιπιδική φάση (πυρηνέλαιο) και το τελικό μείγμα ομογενοποιήθηκε με χρήση ομογενοποιητή υψηλής ταχύτητας (High intensity ultrasonic processor, Microprocessor controlled, CAT Unidrive 1000, CAT Scientific, Paso Robles, Ca., USA) για 10 min σε ταχύτητα 10000 rpm. Τέλος, το γαλάκτωμα υποβλήθηκε σε υπερήχους για 10 min σε εύρος 45% με συσκευή υπερήχων υψηλής έντασης 20 kHz [High intensity ultrasonic processor (400 W), VC 400, Sonic & Materials, Newtown, CT, USA].
- C: Το διάλυμα C παρασκευάστηκε με διάλυση σκόνης καφεΐνης σε απιονισμένο νερό σε συγκέντρωση 1% w/v.

Ακολούθως επιλέχθηκαν τα διαλύματα CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD αναλογίας 50-37,5-12,5 (που είχαν παρασκευαστεί όπως περιγράφεται στην παράγραφο 2.3.4.). Καθένα από τα παραπάνω συστατικά υγρής μορφής (NE, C, AgNPs) προστέθηκε σε χωριστή ποσότητα διαλύματος CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD σε αναλογίες 5, 10 και 15% v/v. Όλα τα διαλύματα που προέκυψαν υποβλήθηκαν σε ομογενοποίηση με ομογενοποιητή υψηλής ταχύτητας (High intensity ultrasonic processor, Microprocessor controlled, CAT Unidrive 1000, CAT Scientific, Paso Robles, Ca.,

USA) για 10 min σε ταχύτητα 8000 rpm και κατόπιν σε απαέρωση εντός της συσκευής υπερήχων Elmasonic S30H (280 W/60 Hz) για 15 min στους 30°C. Στη συνέχεια, τα τελικά διαλύματα απλώθηκαν σε τρυβλία Petri διαμέτρου 9 cm (20 mL ανά τρυβλίο) και αφήθηκαν να ξηραθούν σε φούρνο κενού στους 50°C για 24 h. Τέλος, οι ξηραμένες μεμβράνες διατηρήθηκαν σε περιβάλλον με 20% σχετική υγρασία και θερμοκρασία δωματίου.

2.4. Αναλύσεις στα διαλύματα από τα οποία προκύπτουν οι μεμβράνες

2.4.1. Πυκνότητα διαλυμάτων στους 25°C

Για τον προσδιορισμό της πυκνότητας ελήφθησαν δείγματα 20 mL με εργαστηριακό σιφώνιο μέτρησης (επτά δείγματα για κάθε διάλυμα). Στη συνέχεια μετρήθηκε το βάρος των δειγμάτων στους 25°C και κάθε τιμή μέτρησης διαιρέθηκε με 20 mL. Τέλος, υπολογίστηκε η μέση πυκνότητα για κάθε διάλυμα (g/mL).

2.4.2. pH διαλυμάτων στους 25°C

Το pH των διαλυμάτων μετρήθηκε τρεις φορές στους 25°C για κάθε διάλυμα, με ψηφιακό pH-μετρο WTW 3310 (Willis Towers Watson, London, United Kingdom). Στη συνέχεια υπολογίστηκε η μέση τιμή του pH για κάθε διάλυμα.

2.4.3. Επιφανειακή τάση διαλυμάτων στους 25°C

Η επιφανειακή τάση των διαλυμάτων μετρήθηκε με ψηφιακό τενσιόμετρο δύναμης Sigma 700 (Attention, Biolin Scientific AB, Västra Frölunda, Sweden), με την εφαρμογή της μεθόδου πλάκας Wihelmy. Από κάθε διάλυμα ελήφθη ένα δείγμα στο οποίο έγιναν δέκα μετρήσεις στους 25°C. Τέλος, υπολογίστηκε η μέση τιμή για κάθε διάλυμα.

2.4.4. Ιξώδες και ρεολογικές παράμετροι διαλυμάτων στους 25°C

Οι ρεολογικές παράμετροι δείκτης συνοχής (k) και δείκτης συμπεριφοράς ροής (n) υπολογίστηκαν μέσω ενός περιστροφικού ρεόμετρου RC1 (Rheotec GmbH, Radeburg, Germany) ως εξής:

Οι ρεολογικές καμπύλες διατμητική τάση (τ) και ρυθμός διάτμησης ($\dot{\gamma}$) ελήφθησαν μετά από χρόνο σταθεροποίησης 5 min στους 25°C. Η διατμητική τάση προσδιορίστηκε ως συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης μεταξύ 0 και 300 s⁻¹ με την

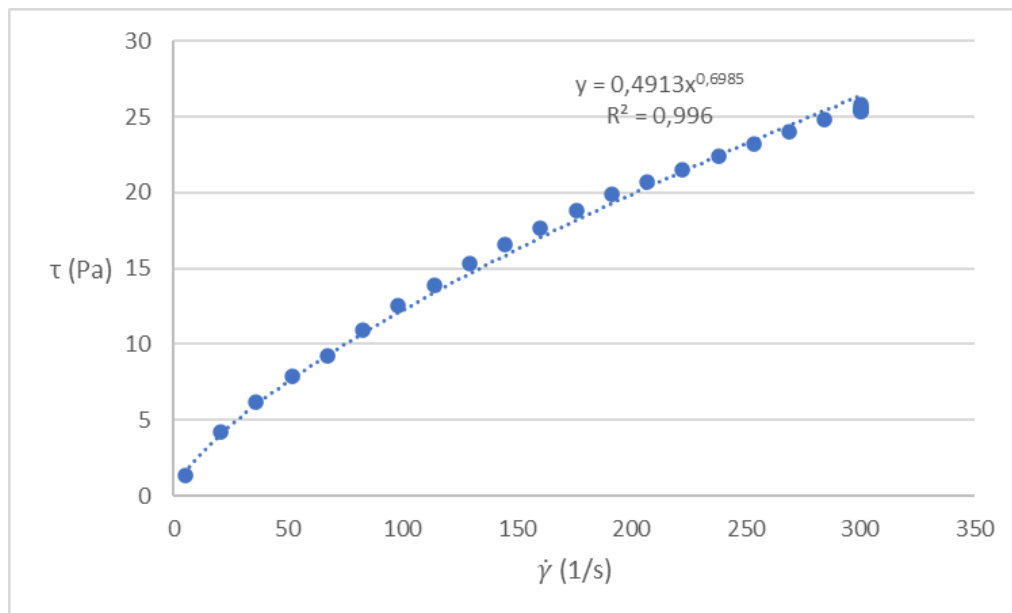
ακόλουθη διαδικασία: 3 min για να επιτευχθεί η μέγιστη ταχύτητα διάτμησης και 2 min στη μέγιστη ταχύτητα διάτμησης.

Τέλος, οι δείκτες k και n εξήχθησαν εφαρμόζοντας την ακόλουθη εξίσωση στις ρεολογικές καμπύλες (Διάγραμμα 1) που ελήφθησαν μέσω του λογισμικού του ρεόμετρου:

$$\tau = k \cdot \gamma^n \quad (1)$$

όπου τ είναι η διατμητική τάση, γ είναι ο ρυθμός διάτμησης, k είναι ο δείκτης συνοχής και n ο δείκτης συμπεριφοράς ροής.

Η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές για κάθε περίπτωση διαλύματος στους 25°C και οι τελικές τιμές των k και n υπολογίστηκαν ως μέσος όρος των επιμέρους τιμών. Το φαινόμενο ιξώδες υπολογίστηκε στα 256 s⁻¹.



Διάγραμμα 1: Παράδειγμα διαγράμματος ρεολογικής καμπύλης.

2.5. Αναλύσεις στις στερεές μεμβράνες

2.5.1. Πάχος

Το πάχος (mm) των μεμβρανών μετρήθηκε με ένα μικρόμετρο χειρός (Kalibr Instrument Plant, Μόσχα, Russia) με ικανότητα μέτρησης 0,01 mm και επιτρεπτό σφάλμα $\pm 0,004$ mm. Συγκεκριμένα, μετρήθηκε το πάχος 7 μεμβρανών από κάθε είδος. Για τον σκοπό αυτό, διενεργήθηκαν μετρήσεις σε 5 διαφορετικά σημεία κάθε μεμβράνης, από τις οποίες υπολογίστηκε το μέσο πάχος ανά μεμβράνη.

2.5.2. Χρώμα

Το χρώμα των μεμβρανών προσδιορίστηκε με χρωματόμετρο CR-200 (Konica Minolta, United Kingdom). Για τους υπολογισμούς ελήφθησαν οι χρωματικές παράμετροι L , a και b της κλίμακας Cielab. Το L αντιστοιχεί στη φωτεινότητα, το a στην ερυθρότητα και το b στο κίτρινο χρώμα. Οι χρωματικές παράμετροι a και b λαμβάνουν τόσο θετικές όσο και αρνητικές τιμές. Για το a οι αρνητικές τιμές αντιστοιχούν στο πράσινο χρώμα και οι θετικές στο κόκκινο, ενώ για το b οι αρνητικές τιμές αντιστοιχούν στο μπλε και οι θετικές στο κίτρινο. Επίσης ελήφθησαν οι παράμετροι L_0 , a_0 και b_0 μίας λευκής πλάκας που χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο.

Στη συνέχεια έγιναν οι ακόλουθοι υπολογισμοί (Pathare et al., 2012; Tracton, 2006):

Διαφορά χρώματος:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (2)$$

Χρώμα:

$$C^* = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (3)$$

Δείκτης λευκότητας:

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L)^2 + a^2 + b^2} \quad (4)$$

Δείκτης κίτρινου χρώματος:

$$YI = (142,86 \cdot b)/L \quad (5)$$

όπου $\Delta L = L - L_0$, $\Delta a = a - a_0$ and $\Delta b = b - b_0$.

Η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές για κάθε περίπτωση μεμβράνης και οι τελικές τιμές υπολογίστηκαν ως μέσος όρος των επιμέρους τιμών.

2.5.3. Διαφάνεια

Η διαφάνεια των μεμβρανών προσδιορίστηκε μετρώντας την απορρόφηση του φωτός με φασματοφωτόμετρο U-2900 UV-Vis (Hitachi, Tokyo, Japan) στα 550 nm και εφαρμόζοντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$\text{Διαφάνεια} = Abs_{550}/l \quad (6)$$

όπου Abs_{550} είναι η τιμή απορρόφησης στα 550 nm και l είναι το πάχος της μεμβράνης (mm).

Η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές για κάθε περίπτωση μεμβράνης και η τελική τιμή υπολογίστηκε ως μέσος όρος των επιμέρους τιμών.

2.5.4. Υγρασία νωπής βάσης

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας των μεμβρανών μετρήθηκε η απώλεια βάρους τριών δειγμάτων διαστάσεων 2 cm x 2 cm, μετά από ξήρανση σε φούρνο στους 110°C για 24 h. Η υγρασία (g H₂O/100 g μεμβράνης) υπολογίστηκε με την ακόλουθη εξίσωση (M. A. Garcia et al., 2004):

$$\text{Υγρασία} = \left(\frac{\text{Αρχικό βάρος δείγματος}}{\text{Βάρος ξηρού δείγματος}} - 1 \right) \cdot 100 \quad (7)$$

Η τελική τιμή υπολογίστηκε ως μέσος όρος των επιμέρους τιμών.

2.5.5. Μηχανικές ιδιότητες

Για τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκε ένας αναλυτής υφής TA-XT2i (Stable Micro Systems, United Kingdom), με κυλινδρικό στέλεχος διαμέτρου 5 mm. Ο αρχικός διαχωρισμός λαβής και η ταχύτητα σταυροκεφαλής ορίστηκαν στα 20 mm και 10 mm/s, αντίστοιχα. Οι μετρήσεις έγιναν σε τρία κυκλικά δείγματα με διάμετρο 5 cm το καθένα. Το λογισμικό του αναλυτή υφής παρείχε τις καμπύλες δύναμης (N) έναντι παραμόρφωσης (mm).

Με βάση το πρότυπο ASTM D882-10 (2010), οι ακόλουθες παράμετροι μπορούν να ληφθούν από τις καμπύλες δύναμης έναντι παραμόρφωσης:

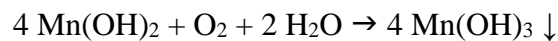
- Μέγιστη δύναμη θραύσης (N),
- Συντελεστής θραύσης (μέγιστη δύναμη θραύσης διαιρούμενη με το πάχος της μεμβράνης, N·mm⁻¹),
- Παραμόρφωση στη θραύση (επιμήκυνση τη στιγμή της ρήξης, mm),
- Ποσοστό επιμήκυνσης στη θραύση (παραμόρφωση διαιρούμενη με το αρχικό μήκος του ανιχνευτή και πολλαπλασιασμένη επί 100%) και
- Μέτρο ελαστικότητας (κλίση καμπύλης δύναμης-παραμόρφωσης, N·mm⁻¹).

Η τάση θραύσης (MPa) υπολογίστηκε διαιρώντας τη μέγιστη δύναμη θραύσης με τη διατομή της μεμβράνης (πάχος x πλάτος).

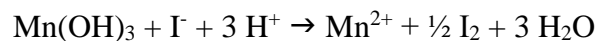
Οι τελικές τιμές υπολογίστηκαν ως μέσος όρος των επιμέρους τιμών.

2.5.6. Διαπερατότητα οξυγόνου

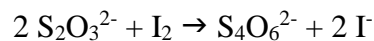
Η διαπερατότητα οξυγόνου μετρήθηκε με τη χρήση ενός συστήματος υγρής ανάλυσης: Αρχικά, η μεμβράνη σφραγίζεται ανάμεσα σε δύο ειδικά σχεδιασμένα μεταλλικά δοχεία (Εικόνα 14), το καθένα με διάμετρο 6 cm και βάθος 3 cm, που διαθέτουν μία είσοδο και μία έξοδο. Το οξυγόνο εισέρχεται στο ένα δοχείο και εξέρχεται από την έξοδο του ίδιου δοχείου (Εικόνα 15). Το ίδιο γίνεται και στο άλλο δοχείο με χρήση αζώτου. Το άζωτο ενεργεί ως φορέας μεταφοράς του οξυγόνου που διεισδύει μέσω της μεμβράνης (από τη μία πλευρά στην άλλη) στο σύστημα υγρής ανάλυσης (Εικόνα 14). Ο σχεδιασμός αυτού του συστήματος βασίζεται στην ιωδιομετρία, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D3985-05 (2013). Το σύστημα αποτελείται από μία κωνική φιάλη που περιέχει ένα υδατικό διάλυμα θειικού μαγγανίου II και αλκαλικού ιωδίου. Το μείγμα αερίων (N₂ και μεταφερόμενο O₂) περνά στο υγρό σύστημα για 15 min και λόγω της παρουσίας του οξυγόνου, το υδροξείδιο του μαγγανίου II μετατρέπεται σε υδροξείδιο του μαγγανίου III με την ακόλουθη αντίδραση:



Το καφέ ίζημα που σχηματίζεται διαλύεται, προκαλώντας την οξείδωση των ιόντων ιωδίου που υπάρχουν σε ιώδιο:



Το απελευθερούμενο ιώδιο τιτλοδοτείται στη συνέχεια με ένα πρότυπο διάλυμα θειοθειικού νατρίου:



Τέλος, η διαπερατότητα οξυγόνου (OP) υπολογίζεται με την ακόλουθη εξίσωση:

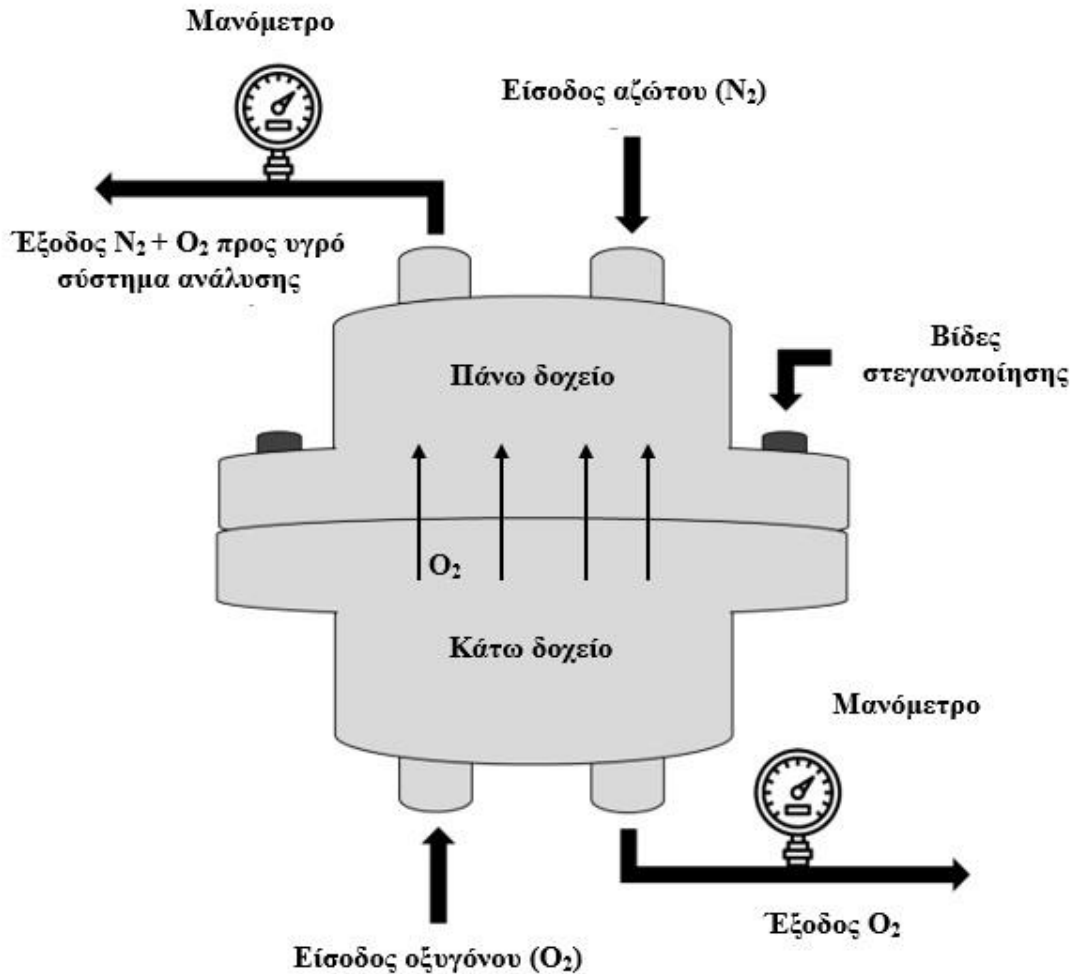
$$OP = \frac{m \cdot d}{A \cdot t \cdot \Delta P} \quad (8)$$

όπου m είναι η μάζα του O₂ που διαπερνά τη μεμβράνη πάχους d και εμβαδού A , κατά το χρονικό διάστημα t , και ΔP είναι η διαφορά στην πίεση του O₂ μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης.

Η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές για κάθε περίπτωση μεμβράνης και οι τελικές τιμές υπολογίστηκαν ως μέσος όρος των επιμέρους τιμών.



Εικόνα 14: Συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της διαπερατότητας οξυγόνου εδώδιμων μεμβρανών.



Εικόνα 15: Μετακινήσεις των αερίων στα δύο δοχεία της συσκευής μέτρησης διαπερατότητας οξυγόνου εδώδιμων μεμβρανών.

2.5.7. Διαπερατότητα υδρατμών

Για τον προσδιορισμό της διαπερατότητας υδρατμών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Bertuzzi et al. (2007): Γυάλινα δοχεία γεμίζονται με 10 mL απιονισμένου νερού και ακολούθως σφραγίζονται με τις μεμβράνες. Κάθε γυάλινο δοχείο τοποθετείται σε ξηραντήρα, που περιέχει κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου νατρίου (NaCl) με 75% σχετική υγρασία, και διατηρείται στους 40°C. Η μεταβολή του βάρους των γυάλινων δοχείων καταγράφεται περιοδικά για 24 h. Οι μεταβολές του βάρους των γυάλινων δοχείων σε σχέση με τον χρόνο αποτυπώθηκαν σε διάγραμμα. Ακολούθως χρησιμοποιήθηκε γραμμική παλινδρόμηση για τον υπολογισμό της κλίσης της προσαρμοσμένης ευθείας που αντιπροσωπεύει τον λόγο $\Delta m/\Delta t$.

Η διαπερατότητα υδρατμών (WVP) υπολογίστηκε με την ακόλουθη εξίσωση:

$$WVP = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{l}{A \cdot \Delta P} \quad (9)$$

όπου Δm είναι η ποσότητα νερού που μεταφέρεται μέσω μίας μεμβράνης εμβαδού A και πάχους l κατά τη χρονική διάρκεια Δt , και ΔP είναι η διαφορά πίεσης ατμών μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης.

Η διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές για κάθε περίπτωση μεμβράνης και οι τελικές τιμές υπολογίστηκαν ως μέσος όρος των επιμέρους τιμών.

2.5.8. Ανάλυση υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier (FTIR)

Οι δομικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών των μεμβρανών εξετάστηκαν μέσω μετρήσεων FTIR. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα όργανο FTIR/ATR-4200 (Jasco, Easton, MD, USA), σε εύρος κυμάτων $700-4000 \text{ cm}^{-1}$ και ανάλυση 1 cm^{-1} .

2.5.9. Ανάλυση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM)

Η μορφολογία της επιφάνειας και η διατομή των μεμβρανών απεικονίστηκαν μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) (Edwards Sputter Coater, Crawley, United Kingdom) σε επιταχυνόμενη ενέργεια ηλεκτρονίων 20 kV. Πριν από τη σάρωση, οι μεμβράνες επικαλύφθηκαν με ένα λεπτό στρώμα χρυσού.

2.5.10. Αντιοξειδωτική δράση μεμβρανών με ενσωματωμένη C

Για τη μέτρηση της αντιοξειδωτικής δράσης των μεμβρανών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος DPPH: Αρχικά διαλύονται 25 mg της μεμβράνης σε 3 mL απιονισμένου νερού. Ακολούθως, 1 mL από αυτό αναμιγνύεται με 1 mL διαλύματος DPPH και πραγματοποιείται ανάδευση με χρήση συσκευής Vortex. Το τελικό δείγμα αφήνεται στο σκοτάδι για 30 min. Στη συνέχεια καταγράφεται η απορρόφηση (Abs) του δείγματος σε μήκος κύματος 515 nm, καθώς και η απορρόφηση (Abs) του διαλύματος DPPH στο ίδιο μήκος κύματος. Η αντιοξειδωτική δράση υπολογίζεται ως εξής:

$$\text{Αντιοξειδωτική δράση} = \frac{Abs_{DPPH} - Abs_{\text{δείγματος}}}{Abs_{DPPH}} \cdot 100 \quad (10)$$

2.5.11. Αντιμικροβιακή δράση μεμβρανών έναντι *Escherichia coli* (*E. coli*) με ενσωματωμένα AgNPs - Υπολογισμός μείωσης μικροβιακής ανάπτυξης και δείκτη αντιμικροβιακής δραστηριότητας (R)

Η μέτρηση της αντιμικροβιακής δράσης των μεμβρανών βασίστηκε στο πρότυπο ISO 22196:2011. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, δείγματα των μεμβρανών, τόσο αυτών που περιείχαν AgNPs όσο και αυτών που δεν περιείχαν (τυφλά δείγματα), κόπηκαν σε

μέγεθος 5 cm x 5 cm, αποστειρώθηκαν με λάμπα UV για 30 min από κάθε πλευρά και τοποθετήθηκαν σε αποστειρωμένα τρυβλία Petri. Επίσης παρασκευάστηκε ένα υγρό θρεπτικό μέσο καλλιέργειας (εκχύλισμα κρέατος 3,0 g/L, πεπτόνη 10,0 g/L και χλωριούχο νάτριο 5,0 g/L), στο οποίο προστέθηκε *Escherichia coli* (*E. coli*) TOP10 σε υγρό διάλυμα και αφέθηκε να επωαστεί στους 30°C για 24 h. Το βακτήριο *E. coli* επιλέχθηκε διότι είναι ένα μικρόβιο που συχνά επιμολύνει νερό και τρόφιμα ανεπαρκώς επεξεργασμένα (π.χ. λαχανικά, μη παστεριωμένο γάλα, γαλακτοκομικά προϊόντα, χυμούς, αλλαντικά) και ορισμένα στελέχη του αποτελούν κίνδυνο για τη δημόσια υγεία ακόμα και σε επίπεδο εκδήλωσης επιδημιών.

Την επόμενη ημέρα, σε κάθε δείγμα μεμβράνης 5 cm x 5 cm απλώθηκε ποσότητα 0,4 mL εμβολίου από την καλλιέργεια. Στη συνέχεια, πάνω σε κάθε δείγμα τοποθετήθηκε αποστειρωμένη μεμβράνη πολυπροπυλενίου (4 cm x 4 cm), ώστε να φθάσει το εμβόλιο μέχρι τις άκρες του, και τα δείγματα αφέθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία 30°C για άλλες 24 h.

Την τρίτη ημέρα, τα δείγματα των μεμβρανών υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με διάλυμα πέψης καζεΐνης σόγιας με λεκιθίνη και μονοελαϊκή πολυοξυαιθυλενική σορβιτάνη (SCDLP) (10 mL σε κάθε δείγμα) για 15 min. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκαν 10 σειριακές αραιώσεις μέρους του SCDLP που περιείχε *E. coli* από τις μεμβράνες, σε φυσιολογικό ορό με ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών ιόντων (PBS). Τέλος, μη αραιωμένο SCDLP που περιείχε *E. coli* από τις μεμβράνες, καθώς και οι δεκαδικές αραιώσεις του, απλώθηκαν σε ποσότητες των 0,1 mL σε τρυβλία Petri που περιείχαν άγαρ μέτρησης πλακών (εκχύλισμα μαγιάς 2,5 g/L, τρυπτόνη 5,0 g/L, γλυκόζη 1,0 g/L και σκόνη άγαρ 15,0 g/L) και αφέθηκαν να επωαστούν στους 30°C για 24 h.

Την τέταρτη ημέρα μετρήθηκε ο αριθμός των ορατών αποικιών *E. coli* μετά την επώαση, στα τρυβλία Petri στα οποία ήταν οπτικά μετρήσιμος (ενδεικτικές περιπτώσεις παρουσιάζονται στην Εικόνα 20).

Με την παραδοχή ότι από κάθε βιώσιμο βακτήριο (βακτηριακό κύτταρο) προέκυψε μία ορατή αποικία και όλες οι αποικίες είχαν τον ίδιο αριθμό κυττάρων τη στιγμή της μέτρησης, ακολούθησαν οι παρακάτω υπολογισμοί της % μείωσης της μικροβιακής ανάπτυξης του βακτηρίου *E. coli* και του δείκτη αντιμικροβιακής δραστηριότητας (R) έναντι του συγκεκριμένου βακτηρίου, για τις μεμβράνες με και χωρίς ενσωμάτωση AgNPs (ο δείκτης R έχει εισαχθεί τα τελευταία χρόνια στην επιστημονική έρευνα για την ποσοτικοποίηση της αντιμικροβιακής δράσης):

Αν n είναι ο αριθμός των αποικιών που μετρήθηκε σε κάθε τρυβλίο στη x αραιώση, και m ο αριθμός αποικιών στο τρυβλίο προ της αραιώσης, ο m προέκυψε για κάθε περίπτωση ως εξής:

$$m = n \cdot 10^x \quad (11)$$

Κατόπιν υπολογίστηκε ο μέσος όρος των τιμών m για τα δείγματα με ενσωμάτωση AgNPs και για τα τυφλά δείγματα (αποικίες δείγματος με AgNPs και αποικίες τυφλού δείγματος).

Τελικά, η % μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης υπολογίστηκε με την εξίσωση:

% Μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης

$$= \frac{\text{Αποικίες τυφλού δείγματος} - \text{Αποικίες δείγματος με AgNPs}}{\text{Αποικίες τυφλού δείγματος}} \cdot 100 \quad (12)$$

Παράλληλα υπολογίστηκε ο δείκτης αντιμικροβιακής δραστηριότητας (R) ως εξής:

$$R = U_t - A_t \quad (13)$$

όπου U_t είναι ο μέσος όρος των τιμών του κοινού (δεκαδικού) λογάριθμου των βιώσιμων βακτηρίων ανά cm^2 επιφάνειας των τυφλών δειγμάτων, και A_t ο μέσος όρος των τιμών του κοινού λογάριθμου των βιώσιμων βακτηρίων ανά cm^2 επιφάνειας των δειγμάτων με AgNPs (τα βιώσιμα κύτταρα για κάθε μεμβράνη είναι το γινόμενο του αριθμού των αποικιών που μετρήθηκαν επί τον εκ παραδοχής σταθερό αριθμό κυττάρων ανά αποικία που πρακτικά απαλείφεται στους υπολογισμούς λόγω των ιδιοτήτων των λογαρίθμων).

Σύμφωνα με το JIS L 1902:2015 και τους Flak et al. (2021) και Scuri et al. (2019), μέσω των τιμών του δείκτη R, η αντιμικροβιακή δράση ταξινομείται ως εξής:

- $R \leq 0,5$ χωρίς αντιμικροβιακή δράση (έως 68,4% μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης)
- $0,5 < R \leq 1,0$ μικρή αντιμικροβιακή δράση (άνω του 68,4% και έως 90% μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης)
- $1,0 < R \leq 2,0$ μέτρια αντιμικροβιακή δράση (άνω του 90% και έως 99% μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης)
- $2,0 < R \leq 3,0$ μεγάλη αντιμικροβιακή δράση (άνω του 99% και έως 99,9% μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης)
- $R > 3,0$ πολύ μεγάλη αντιμικροβιακή δράση (άνω του 99,9% μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης)

Με βάση την παραπάνω ταξινόμηση και σύμφωνα με τους Pittol et al. (2017), για να θεωρηθεί αποτελεσματική η αντιμικροβιακή δράση, η τιμή του δείκτη R πρέπει να είναι ίση ή μεγαλύτερη του 2,0.

2.6. Αναλύσεις χαρακτηρισμού νανογαλακτώματος (NE)

2.6.1. Μετρήσεις DLS

Για την εύρεση της μέσης διαμέτρου σταγονιδίων (mean droplet diameter, MDD), του δείκτη πολυδιασποράς (polydispersity index, PDI) και του δυναμικού ζ (ζ-pot) του νανογαλακτώματος, εφαρμόστηκε η τεχνική δυναμικής σκέδασης φωτός (dynamic light scattering, DLS), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C), με χρήση του οργάνου Zetasizer Nano ZS 2000 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, United Kingdom).

2.7. Παρασκευή των δειγμάτων τροφίμων

2.7.1. Προετοιμασία και παρασκευή των δειγμάτων φράουλας

Για την προετοιμασία των δειγμάτων φράουλας διενεργήθηκε αφαίρεση των φύλλων, σχολαστικό πλύσιμο και στέγνωμα. Παράλληλα παρασκευάστηκαν διαλύματα CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD (και τα δύο σε αναλογία 50-37,5-12,5) με ενσωμάτωση NE σε ποσότητες 0, 5 και 15% v/v, όπως περιγράφεται στην ενότητα 2.3.6. Τα δείγματα φράουλας τοποθετήθηκαν στα διαλύματα για 3 min και στη συνέχεια αφέθηκαν να στεγνώσουν. Κατόπιν, όλα τα δείγματα μοιράστηκαν σε συσκευασίες υλικού PET/AL/PE (τέσσερα σε κάθε συσκευασία), σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (82% άζωτο και 18% οξυγόνο). Οι συσκευασίες σφραγίστηκαν και αποθηκεύτηκαν στους 0°C. Τα τυφλά (blank) δείγματα ελέγχου στα οποία δεν εφαρμόστηκε εδώδιμη μεμβράνη αποθηκεύτηκαν επίσης με τον ίδιο τρόπο. Για τις παραμέτρους που αναφέρονται στο κεφάλαιο 2.8. διενεργήθηκαν μετρήσεις αμέσως μετά την επεξεργασία (χρόνος αποθήκευσης 0 d) και σε διαφορετικές επόμενες ημερομηνίες για διάστημα δύο εβδομάδων.

2.7.2. Προετοιμασία και παρασκευή των δειγμάτων αβοκάντο

Για την προετοιμασία των δειγμάτων αβοκάντο διενεργήθηκε σχολαστικό πλύσιμο και στέγνωμα, αφαίρεση του πυρήνα και του φλοιού, και κοπή σε κύβους διαστάσεων 1 cm x 1 cm x 1 cm. Παράλληλα παρασκευάστηκαν διαλύματα CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD (και τα δύο σε αναλογία 50-37,5-12,5) με ενσωμάτωση C σε ποσότητες 0, 5 και 15% v/v, όπως περιγράφεται στην ενότητα 2.3.6. Τα δείγματα αβοκάντο τοποθετήθηκαν στα διαλύματα για 3 min και στη συνέχεια αφέθηκαν να στεγνώσουν. Κατόπιν, όλα τα δείγματα μοιράστηκαν σε συσκευασίες υλικού PET/AL/PE (δέκα σε κάθε συσκευασία), σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (82% άζωτο και 18% οξυγόνο). Οι συσκευασίες σφραγίστηκαν και αποθηκεύτηκαν στους 0°C. Τα τυφλά (blank) δείγματα ελέγχου στα οποία δεν εφαρμόστηκε εδώδιμη μεμβράνη αποθηκεύτηκαν επίσης με τον ίδιο τρόπο. Για τις παραμέτρους που αναφέρονται στο κεφάλαιο 2.8. διενεργήθηκαν μετρήσεις αμέσως μετά την επεξεργασία (χρόνος αποθήκευσης 0 d) και σε διαφορετικές επόμενες ημερομηνίες για διάστημα δύο εβδομάδων.

2.7.3. Προετοιμασία και παρασκευή των δειγμάτων κερασιών

Για την προετοιμασία των δειγμάτων κερασιών διενεργήθηκε αφαίρεση των μίσχων, σχολαστικό πλύσιμο και στέγνωμα. Παράλληλα παρασκευάστηκαν διαλύματα CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD (και τα δύο σε αναλογία 50-37,5-12,5) με ενσωμάτωση AgNPs σε ποσότητες 0, 5 και 15% v/v, όπως περιγράφεται στην ενότητα 2.3.6. Τα δείγματα κερασιών τοποθετήθηκαν στα διαλύματα για 3 min και στη συνέχεια αφέθηκαν να στεγνώσουν. Κατόπιν, όλα τα δείγματα μοιράστηκαν σε συσκευασίες υλικού

PET/AL/PE (πέντε σε κάθε συσκευασία), σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα (82% άζωτο και 18% οξυγόνο). Οι συσκευασίες σφραγίστηκαν και αποθηκεύτηκαν στους 0°C. Τα τυφλά (blank) δείγματα ελέγχου στα οποία δεν εφαρμόστηκε εδώδιμη μεμβράνη αποθηκεύτηκαν επίσης με τον ίδιο τρόπο. Για τις παραμέτρους που αναφέρονται στο κεφάλαιο 2.8. διενεργήθηκαν μετρήσεις αμέσως μετά την επεξεργασία (χρόνος αποθήκευσης 0 d) και σε διαφορετικές επόμενες ημερομηνίες για διάστημα δύο εβδομάδων.

2.8. Αναλύσεις στα δείγματα τροφίμων

2.8.1. Απώλεια βάρους

Το βάρος των καθαρών δειγμάτων για κάθε συσκευασία μετρήθηκε αμέσως μετά την επεξεργασία (χρόνος αποθήκευσης 0 d) και ακολούθησαν δειγματοληπτικές μετρήσεις βάρους σε διαφορετικές επόμενες ημερομηνίες και για διάστημα δύο εβδομάδων. Και τα τρία είδη φρούτων λαμβάνονταν από τη συσκευασία προσεκτικά, χωρίς τυχόν υγρά και χωρίς να έρχονται σε επαφή με τα χέρια, και τοποθετούνταν πάνω σε φιαλίδιο ζύγισης προκειμένου να ζυγιστούν στον αναλυτικό ζυγό ακριβείας δύο δεκαδικών ψηφίων και να καταγραφεί το βάρος τους. Για την ορθότητα της ζύγισης προηγήτο μηδενισμός της ένδειξης του ζυγού μαζί με το φιαλίδιο ζύγισης και ακολουθούσε η τοποθέτηση των δειγμάτων. Η απώλεια βάρους (WL) υπολογίστηκε ως εξής:

$$WL = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \cdot 100 \quad (14)$$

όπου m_0 ήταν το αρχικό βάρος των δειγμάτων κατά τον χρόνο αποθήκευσης 0 d και m_t ήταν το βάρος των δειγμάτων κατά την ημέρα της δειγματοληψίας.

2.8.2. Διαφορά χρώματος

Το χρώμα της επιφάνειας και των τριών δειγμάτων φρούτων μετρήθηκε με το χρωματόμετρο CR-200 (Konica Minolta, United Kingdom), ομοίως όπως στην παράγραφο 2.5.2. Για τους υπολογισμούς ελήφθησαν οι χρωματικές παράμετροι L , a και b της κλίμακας Cielab. Το L αντιστοιχεί στη φωτεινότητα, το a στην ερυθρότητα και το b στο κίτρινο χρώμα. Οι χρωματικές παράμετροι a και b λαμβάνουν τόσο θετικές όσο και αρνητικές τιμές. Για το a οι αρνητικές τιμές αντιστοιχούν στο πράσινο χρώμα και οι θετικές στο κόκκινο, ενώ για το b οι αρνητικές τιμές αντιστοιχούν στο μπλε και οι θετικές στο κίτρινο.

Η διαφορά χρώματος (ΔE) υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης (2) της παραγράφου 2.5.2., με τη διαφορά ότι τα L_0 , a_0 και b_0 ήταν οι παράμετροι των τυφλών δειγμάτων στον χρόνο αποθήκευσης 0 d.

2.8.3. Σκληρότητα

Για τη μέτρηση της σκληρότητας και των τριών δειγμάτων φρούτων χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής υφής TA-XT2i (Stable Micro Systems, United Kingdom), με λεπίδα κοπής. Το βάθος διείσδυσης και η ταχύτητα διασταύρωσης ορίστηκαν στα 5 mm και 1 mm/s, αντίστοιχα.

Το λογισμικό του αναλυτή υφής παρείχε τις καμπύλες ασκούμενης δύναμης (N) έναντι παραμόρφωσης (mm).

Η σκληρότητα εκφράστηκε ως η μέγιστη τιμή της δύναμης (N) σε κάθε καμπύλη.

2.8.4. Ποσότητα αερίων στη συσκευασία των δειγμάτων φράουλας

Για τον υπολογισμό της μεταβολής της διαπερατότητας O₂, διενεργήθηκαν μετρήσεις της ποσότητας του CO₂ και της ποσότητας του O₂ μέσα στις συσκευασίες των δειγμάτων φράουλας, με χρήση της ειδικής συσκευής μέτρησης σύστασης αερίων PBI Dansensor (Antylia Scientific, Vernon Hills, Illinois, USA).

2.8.5. Υγρασία νωπής βάσης (M_w) των δειγμάτων φράουλας

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας των δειγμάτων φράουλας μετρήθηκε η απώλεια του βάρους τους μετά από ξήρανση σε φούρνο στους 110°C για 24 h. Συγκεκριμένα, σε προζυγισμένο φιαλίδιο ζύγισης τοποθετήθηκε μία τεμαχισμένη φράουλα και ακολούθησε ζύγιση. Εν συνεχεία το φιαλίδιο ζύγισης με την τεμαχισμένη φράουλα αφέθηκε στον φούρνο ξήρανσης στους 110°C για 24h. Με το πέρας αυτού του χρόνου, εξήχθη από τον φούρνο και επαναζυγίστηκε. Ο προσδιορισμός της υγρασίας έγινε από τη σχέση:

$$M_w = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100 \quad (15)$$

όπου m_0 είναι η αρχική μάζα της φράουλας (αρχικό μικτό βάρος – βάρος φιαλιδίου ζύγισης) και m είναι η τελική μάζα της φράουλας (τελικό μικτό βάρος – βάρος φιαλιδίου ζύγισης).

2.8.6. Βαθμός οξείδωσης των δειγμάτων αβοκάντο

Ο υπολογισμός του βαθμού οξείδωσης του ελαίου του αβοκάντο πραγματοποιήθηκε με προσδιορισμό του αριθμού υπεροξειδίων (peroxide value, PV), ο οποίος εκφράζει την περιεκτικότητα σε υπεροξειδικώς ενωμένο οξυγόνο και κατά συνέπεια τον βαθμό αυτοοξείδωσης. Η μέθοδος είναι ιωδιομετρική, στην οποία τα υδροϋπεροξείδια

αντιδρούν με υδροϊώδιο και το προκύπτον ιώδιο ογκομετρείται με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N. Συγκεκριμένα, την πρώτη ημέρα το δείγμα αβοκάντο τοποθετείται στον θάλαμο ξήρασης σε θερμοκρασία 60°C για την απώλεια της περισσειας υγρασίας. Τη δεύτερη ημέρα το δείγμα αναδεύεται μαζί με εξάνιο σε αναλογία 1/10 v/v για χρονικό διάστημα 1 h και στη συνέχεια συλλέγεται το υγρό μέρος το οποίο αφήνεται στον απαγωγό για διάστημα 24 h, ώστε να εξατμιστεί το εξάνιο και να παραμείνει μόνο το εκχύλισμα. Την τρίτη ημέρα το εκχύλισμα μεταφέρεται με πιπέτα σε κωνική φιάλη, ζυγίζεται σε αναλυτικό ζυγό και προστίθενται σε αυτό 30 mL μείγματος οξικού οξέος - χλωροφορμίου 3:2 και 0,5 mL κορεσμένου KI. Η κωνική φιάλη ανακινείται για 1 min, τοποθετείται σε σκιερό μέρος για 5 min και κατόπιν προστίθενται 30 mL H_2O και 0,5 mL δείκτη αμύλου. Το σχηματιζόμενο I_2 ογκομετρείται με διάλυμα $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N. Η τιτλοδότηση ολοκληρώνεται με την εξαφάνιση του μπλε χρώματος στο ογκομετρούμενο διάλυμα. Η ογκομέτρηση πραγματοποιείται και για αντίστοιχο τυφλό διάλυμα οξικού οξέος - χλωροφορμίου, κορεσμένου KI, H_2O και δείκτη αμύλου.

Ο αριθμός υπεροξειδίων υπολογίζεται από τη σχέση:

$$PV = \frac{(S - B) \cdot N \cdot 1000}{\text{βάρος δείγματος (g)}} \quad (16)$$

όπου S και B είναι τα καταναλωθέντα mL του διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ για το δείγμα και για το τυφλό διάλυμα και N είναι η κανονικότητα του διαλύματος $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 N).

2.8.7. Ολικό μικροβιακό φορτίο των δειγμάτων κερασιών

Για τη μέτρηση του ολικού μικροβιακού φορτίου των δειγμάτων κερασιών χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα άγαρ (plate count agar, PCA). Στον πάγκο εργασίας υπήρχε διαρκώς αναμμένη φλόγα προς αποφυγή μολύνσεων. Για κάθε συσκευασία ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Σε αποστειρωμένη σακούλα ζυγίστηκαν 5 g από το δείγμα της συσκευασίας και ομογενοποιήθηκαν με 45 g αποστειρωμένου ορού Ringer χρησιμοποιώντας συσκευή ομογενοποίησης Stomacher (BagMixer® Interscience, France). Το ομογενοποιημένο δείγμα αντιστοιχούσε στην πρώτη αραιώση. Ακολούθησαν σειριακές δεκαδικές αραιώσεις με το ίδιο αραιωτικό μέσο (ορός Ringer). Κατόπιν, τρία δείγματα των 0,1 mL από κάθε αραιώση τοποθετήθηκαν με χρήση ηλεκτρονικής πιπέτας πάνω σε ισάριθμα καλυμμένα με υπόστρωμα PCA τρυβλία Petri (0,1 mL ανά τρυβλίο). Τα δείγματα απλώθηκαν με προσοχή, ώστε να μην καταστραφεί επιφανειακά το υπόστρωμα, με χρήση ειδικού μεταλλικού εργαλείου, το οποίο περνούσε κάθε φορά πάνω από τη φλόγα για αποφυγή επιμολύνσεων. Τέλος, όλα τα τρυβλία Petri τοποθετήθηκαν σε αποστειρωμένες σακούλες και αποθηκεύτηκαν για επώαση στους 25°C για τρεις ημέρες, μετά την παρέλευση των οποίων μετρήθηκαν οι ορατές μικροβιακές αποικίες (colony forming units, CFU) που αναπτύχθηκαν κατά το διάστημα αυτό (στα τρυβλία Petri στα οποία ήταν οπτικά μετρήσιμες).

2.9. Σχεδιασμός πειραμάτων

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται οι σειρές πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, τα είδη των δειγμάτων που μελετήθηκαν και οι κατηγορίες των εξεταζόμενων ιδιοτήτων.

Πίνακας 6: Περιγραφή του σχεδιασμού των πειραμάτων.

1 ^η σειρά: Μελέτη ιδανικής συγκέντρωσης CH και έλεγχος σημαντικότητας χρήσης HPU		
Δείγματα	CH χωρίς HPU	CH με HPU
Συγκεντρώσεις υλικού	1% w/v	1% w/v
	1,5% w/v	1,5% w/v
	2% w/v	2% w/v
Κατηγορίες εξεταζόμενων ιδιοτήτων	Φυσικοχημικές ιδιότητες Μηχανικές ιδιότητες Οπτικές ιδιότητες Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού	
2 ^η σειρά: Μελέτη προσθήκης CNC 1% w/v ή CD 1% w/v στις μεμβράνες CH 1% w/v		
Δείγματα	CH/CNC	CH/CD
Αναλογίες υλικών	100/0	100/0
	75/25	75/25
	50/50	50/50
	25/75	25/75
Κατηγορίες εξεταζόμενων ιδιοτήτων	Φυσικοχημικές ιδιότητες Μηχανικές ιδιότητες Οπτικές ιδιότητες Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού Μικροδομικές ιδιότητες	
3 ^η σειρά: Σύγκριση της χρήσης της HPMC 1% w/v ως βασικό υλικό με τη χρήση της CH 1% w/v, μελέτη των τριαδικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD και έρεση ακριβούς αναλογίας συστατικών και ελάχιστου ιξώδους του διαλύματος HPMC-CNC-CD για τη δημιουργία ομοιομορφης μεμβράνης		
Δείγματα	HPMC-CNC-CD	CH-CNC-CD
Αναλογίες υλικών	100-0-0	100-0-0
	50-50-0	50-50-0

	50-37,5-12,5 50-25-25 50-12,5-37,5 50-0-50	50-37,5-12,5 50-25-25 50-12,5-37,5 50-0-50	
Κατηγορίες εξεταζόμενων ιδιοτήτων	Φυσικοχημικές ιδιότητες Μηχανικές ιδιότητες Οπτικές ιδιότητες Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού Μικροδομικές ιδιότητες (μόνο στα δείγματα με HPMC)		
4^η σειρά: Σύγκριση της χρήσης της P 1% w/v ως βασικό υλικό με τη χρήση της CH 1% w/v και της HPMC 1% w/v, μελέτη των τριαδικών μεμβρανών P-CNC-CD, CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD και εύρεση ακριβούς αναλογίας συστατικών και ελάχιστου ιξώδους του διαλύματος P-CNC-CD για τη δημιουργία ομοιόμορφης μεμβράνης			
Δείγματα	P-CNC-CD	CH-CNC-CD	HPMC-CNC-CD
Αναλογίες υλικών	100-0-0 50-37,5-12,5 50-25-25 50-12,5-37,5	100-0-0 50-37,5-12,5 50-25-25 50-12,5-37,5	100-0-0 50-37,5-12,5 50-25-25 50-12,5-37,5
Κατηγορίες εξεταζόμενων ιδιοτήτων	Φυσικοχημικές ιδιότητες Μηχανικές ιδιότητες Οπτικές ιδιότητες Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού		
5^η σειρά: Μελέτη ενσωμάτωσης NE στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD για τη βελτίωση των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού			
Δείγματα	CH-CNC-CD	HPMC-CNC-CD	
Αναλογίες υλικών	50-37,5-12,5	50-37,5-12,5	
Ενσωματούμενο συστατικό	NE	NE	
Συγκεντρώσεις ενσωματούμενου συστατικού	0% v/v 5% v/v 10% v/v 15% v/v	0% v/v 5% v/v 10% v/v 15% v/v	
Κατηγορίες εξεταζόμενων ιδιοτήτων	Φυσικοχημικές ιδιότητες Μηχανικές ιδιότητες Οπτικές ιδιότητες		

	Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού (ιδιότητες στόχος)	
6^η σειρά: Μελέτη ενσωμάτωσης C στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD για την προσθήκη αντιοξειδωτικής δράσης		
Δείγματα	CH-CNC-CD	HPMC-CNC-CD
Αναλογίες υλικών	50-37,5-12,5	50-37,5-12,5
Ενσωματούμενο συστατικό	C	C
Συγκεντρώσεις ενσωματούμενου συστατικού	0% v/v 5% v/v 10% v/v 15% v/v	0% v/v 5% v/v 10% v/v 15% v/v
Κατηγορίες εξεταζόμενων ιδιοτήτων	Φυσικοχημικές ιδιότητες Μηχανικές ιδιότητες Οπτικές ιδιότητες Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού Αντιοξειδωτική δράση (ιδιότητα στόχος)	
7^η σειρά: Μελέτη ενσωμάτωσης AgNPs στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD για την προσθήκη αντιμικροβιακής δράσης		
Δείγματα	CH-CNC-CD	HPMC-CNC-CD
Αναλογίες υλικών	50-37,5-12,5	50-37,5-12,5
Ενσωματούμενο συστατικό	AgNPs	AgNPs
Συγκεντρώσεις ενσωματούμενου συστατικού	0% v/v 5% v/v 10% v/v 15% v/v	0% v/v 5% v/v 10% v/v 15% v/v
Κατηγορίες εξεταζόμενων ιδιοτήτων	Φυσικοχημικές ιδιότητες Μηχανικές ιδιότητες Οπτικές ιδιότητες Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού Αντιμικροβιακή δράση (ιδιότητα στόχος)	
8^η σειρά: Μελέτη εφαρμογής των τριαδικών επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ενσωμάτωση NE για τη διατηρησιμότητα φραουλών		
Δείγματα	CH-CNC-CD	HPMC-CNC-CD
Αναλογίες υλικών	50-37,5-12,5	50-37,5-12,5

Ενσωματούμενο συστατικό	NE	NE
Συγκεντρώσεις ενσωματούμενου συστατικού	0% v/v 5% v/v 15% v/v	0% v/v 5% v/v 15% v/v
Τρόφιμο εφαρμογής	Φράουλες	Φράουλες
Κατηγορίες εξεταζόμενων ιδιοτήτων	Μεταβολή βάρους Μεταβολή χρώματος Σκληρότητα Μεταβολή ποσότητας αερίων στη συσκευασία (ιδιότητα στόχος) Υγρασία νοπής βάσης (ιδιότητα στόχος)	
9^η σειρά: Μελέτη εφαρμογής των τριαδικών επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ενσωμάτωση C για τη διατηρησιμότητα αβοκάντο		
Δείγματα	CH-CNC-CD	HPMC-CNC-CD
Αναλογίες υλικών	50-37,5-12,5	50-37,5-12,5
Ενσωματούμενο συστατικό	C	C
Συγκεντρώσεις ενσωματούμενου συστατικού	0% v/v 5% v/v 15% v/v	0% v/v 5% v/v 15% v/v
Τρόφιμο εφαρμογής	Αβοκάντο	Αβοκάντο
Κατηγορίες εξεταζόμενων ιδιοτήτων	Μεταβολή βάρους Μεταβολή χρώματος Σκληρότητα Αριθμός υπεροξειδίων (ιδιότητα στόχος)	
10^η σειρά: Μελέτη εφαρμογής των τριαδικών επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ενσωμάτωση AgNPs για τη διατηρησιμότητα κερασιών		
Δείγματα	CH-CNC-CD	HPMC-CNC-CD
Αναλογίες υλικών	50-37,5-12,5	50-37,5-12,5
Ενσωματούμενο συστατικό	AgNPs	AgNPs
Συγκεντρώσεις ενσωματούμενου συστατικού	0% v/v 5% v/v 15% v/v	0% v/v 5% v/v 15% v/v
Τρόφιμο εφαρμογής	Κεράσια	Κεράσια

Κατηγορίες εξεταζόμενων ιδιοτήτων	Μεταβολή βάρους Μεταβολή χρώματος Σκληρότητα Ολικό μικροβιακό φορτίο (ιδιότητα στόχος)
--	---

2.10. Στατιστική ανάλυση

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό Statistica 13.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA). Τα πειράματα διεξήχθησαν τρεις φορές για κάθε εξεταζόμενη ιδιότητα (εκτός εάν υποδεικνύεται διαφορετικά) και τα αποτελέσματα εκφράστηκαν ως μέση τιμή \pm τυπική απόκλιση (SD). Η αξιολόγηση κάθε πειραματικού παράγοντα πραγματοποιήθηκε μέσω της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA). Σημαντικές διαφορές θεωρήθηκαν σε επίπεδο $p < 0,05$ (βαθμός εμπιστοσύνης 95%). Όπου εμφανίστηκαν σημαντικές διαφορές, εφαρμόστηκε περαιτέρω το κριτήριο διαφοράς Duncan's test για να υποδείξει τα διαφορετικά επίπεδα μεταξύ κάθε συνόλου των μέσων τιμών.

*Παραγωγή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών με χρήση βιοπολυμερών:
Μελέτη ιδιοτήτων και εφαρμογή σε ενεργό συσκευασία τροφίμων*

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. Μελέτη ιδανικής συγκέντρωσης χιτοζάνης (CH) και έλεγχος σημαντικότητας χρήσης υπερήχων (HPU)

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τη διερεύνηση της CH ως βασικού υλικού στις σύνθετες εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες, σε τρεις εναλλακτικές συγκεντρώσεις. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η επιλογή της CH βασίστηκε στην υψηλή μηχανική αντοχή που μπορεί να προσφέρει στις μεμβράνες. Επίσης το κεφάλαιο περιλαμβάνει τη μελέτη της επίδρασης της χρήσης των HPU στα διαλύματα από τα οποία θα δημιουργηθούν οι μεμβράνες. Για τον σκοπό της μελέτης αξιολογήθηκαν τα αποτελέσματα για τις φυσικοχημικές, μηχανικές και οπτικές ιδιότητες και για τις ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού.

Στον Πίνακα 7 υπάρχει η επεξήγηση των συντομογραφιών που χρησιμοποιούνται στο κεφάλαιο.

Πίνακας 7: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.1.

Συντομογραφία	Επεξήγηση
C*	χρώμα
CH	χιτοζάνη
D	παραμόρφωση στη θραύση
F	μέγιστη δύναμη θραύσης
HPU	υπέρηχοι
k	δείκτης συνοχής
n	δείκτης συμπεριφοράς ροής
OP	διαπερατότητα οξυγόνου
WI	δείκτης λευκότητας
WVP	διαπερατότητα υδρατμών
YI	δείκτης κίτρινου χρώματος
ΔE	διαφορά χρώματος
ε	ποσοστό επιμήκυνσης στη θραύση
η	ιξώδες
ρ	πυκνότητα

σ	τάση θραύσης
---	--------------

3.1.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχος μεμβρανών

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που μετρήθηκαν είναι η πυκνότητα (ρ), το ιξώδες (η), ο δείκτης συνοχής (k), ο δείκτης συμπεριφοράς ροής (n), το pH, η επιφανειακή τάση και η υγρασία. Η υγρασία μελετήθηκε στις τελικές εδώδιμες μεμβράνες, ενώ οι υπόλοιπες ιδιότητες μελετήθηκαν στα πρωτογενή διαλύματα. Στις τελικές εδώδιμες μεμβράνες μελετήθηκε επίσης και το πάχος.

Πίνακας 8: Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων CH.

Χρήση HPU	Συγκέντρωση CH (% w/v)	pH (-)	Επιφανειακή Τάση (mN/m)	ρ (g/mL)	η (mPa·s, 256 ⁻¹)	k (Pa·s ⁿ)	n
χωρίς HPU	1	5,073 ± 0,024 ^{aA}	59,139 ± 1,191 ^{aA}	0,865 ± 0,078 ^{aA}	111,58 ± 0,12 ^{aA}	0,4404 ± 0,0238 ^{aA}	0,7540 ± 0,0111 ^{aA}
	1,5	5,305 ± 0,052 ^{aA}	64,336 ± 1,506 ^{aA}	0,887 ± 0,051 ^{aA}	301,67 ± 0,00 ^{bA}	2,0478 ± 0,0000 ^{bA}	0,6574 ± 0,0000 ^{bA}
	2	5,209 ± 0,003 ^{aA}	63,105 ± 3,372 ^{aA}	0,897 ± 0,016 ^{aA}	639,18 ± 6,36 ^{cA}	7,9561 ± 0,2227 ^{cA}	0,5479 ± 0,0073 ^{cA}
με HPU	1	4,582 ± 0,026 ^{aA}	52,017 ± 0,775 ^{aA}	0,948 ± 0,003 ^{aB}	167,34 ± 1,41 ^{aB}	0,8366 ± 0,0572 ^{aB}	0,7122 ± 0,0153 ^{aB}
	1,5	4,658 ± 0,016 ^{aA}	61,037 ± 1,301 ^{aA}	0,967 ± 0,019 ^{aB}	321,00 ± 0,71 ^{bB}	2,4014 ± 0,3125 ^{bB}	0,6410 ± 0,0246 ^{bB}
	2	5,159 ± 0,089 ^{aA}	68,331 ± 2,064 ^{aA}	0,978 ± 0,034 ^{aB}	688,51 ± 76,13 ^{cB}	10,8828 ± 3,9163 ^{cB}	0,5091 ± 0,0475 ^{cB}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τη συγκέντρωση της CH ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τη χρήση των HPU.]

Τα αποτελέσματα στον Πίνακα 8 δείχνουν ότι τα διαλύματα CH εμφάνισαν υψηλή επιφανειακή τάση, η οποία είναι επιθυμητή για μία επίστρωση, αλλά από την άλλη πλευρά, παρουσίασαν σημαντικά υψηλά ιξώδη, τα οποία θα μπορούσαν να εμποδίσουν τον χειρισμό τους. Μάλιστα και στις δύο αυτές ιδιότητες οι τιμές αυξάνονται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της CH ($p < 0,05$) (από 59,139 mN/m και 111,58 mPa·s αντίστοιχα για συγκέντρωση 1% w/v σε 63,105 mN/m και 639,18 mPa·s αντίστοιχα για συγκέντρωση 2% w/v). Γενικώς, ο συνδυασμός υψηλής επιφανειακής τάσης και χαμηλού ιξώδους θεωρείται ιδανικός για μία επίστρωση (Tracton, 2006). Τα υψηλά ιξώδη των δειγμάτων CH εξηγούν και τις υψηλές τιμές των άλλων δύο ρεολογικών παραμέτρων (k και n).

Η χρήση των HPU συνέβαλε στην αύξηση της ομοιογένειας των διαλυμάτων, εξαιτίας της προκληθείσας απαέρωσης. Για τον ίδιο λόγο αυξήθηκαν και οι τιμές της πυκνότητας και του ιξώδους ($p < 0,05$) των διαλυμάτων (σε 0,948 g/mL και 167,34 mPa·s αντίστοιχα για συγκέντρωση 1% w/v). Η αύξηση της ομοιογένειας ήταν ένα

θετικό αποτέλεσμα για τα διαλύματα, δεδομένου ότι οδήγησε στην αύξηση της ομοιογένειας των σχηματιζόμενων μεμβρανών καθώς και στην αποφυγή της ύπαρξης φουσαλίδων σε αυτές.

Πίνακας 9: Πάχος και υγρασία των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH.

Χρήση HPU	Συγκέντρωση CH (% w/v)	Πάχος (mm)	Υγρασία (g H ₂ O/100 g μεμβράνης)
χωρίς HPU	1	0,04 ± 0,01 ^{aA}	20,4000 ± 1,2159 ^{aA}
	1,5	0,05 ± 0,01 ^{bA}	20,6581 ± 1,0961 ^{aA}
	2	0,06 ± 0,01 ^{cA}	20,8047 ± 1,0010 ^{aA}
με HPU	1	0,04 ± 0,01 ^{aA}	11,0875 ± 1,3330 ^{aB}
	1,5	0,05 ± 0,01 ^{bA}	12,5928 ± 2,6024 ^{aB}
	2	0,07 ± 0,01 ^{cA}	12,7151 ± 0,1651 ^{aB}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τη συγκέντρωση της CH ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τη χρήση των HPU.]

Οι τελικές εδώδιμες μεμβράνες CH περιείχαν σχετικά υψηλή υγρασία (20,4000 g H₂O/100 g μεμβράνης για συγκέντρωση 1% w/v) (Πίνακας 9), πιθανόν επειδή η χιτοζάνη ως υδρόφιλη ουσία συγκρατεί σημαντική ποσότητα νερού στις τρεις κυρίαρχες θέσεις απορρόφησής της: ομάδα υδροξυλίου, αμινοομάδα και άκρο αλυσίδας πολυμερούς (Zareie et al., 2020). Η υψηλή υγρασία μπορεί να ευνοήσει την ανάπτυξη μικροοργανισμών, με αποτέλεσμα τη μείωση της αντιμικροβιακής δράσης των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών και κατά συνέπεια τη μείωση της διάρκειας ζωής του τροφίμου στο οποίο εφαρμόζονται (S. Kumar et al., 2020). Από την άλλη πλευρά, το πάχος των μεμβρανών CH με συγκέντρωση 1% w/v ήταν μικρό (0,04 mm) (Πίνακας 9), το οποίο αποτελεί ένα θετικό για αυτές χαρακτηριστικό. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες με πάχος μικρότερο από 0,25 mm θεωρούνται λεπτές (Hammam, 2019).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η χρήση των HPU οδήγησε στη μείωση της υγρασίας των τελικών μεμβρανών CH ($p < 0,05$) (σε 11,0875 g H₂O/100 g μεμβράνης για συγκέντρωση 1% w/v). Αυτό οφείλεται στο ότι με την εφαρμογή των HPU απελευθερώθηκαν ο αέρας και οι υδρατμοί που είχαν εγκλωβιστεί στις σχηματιζόμενες μεμβράνες.

3.1.2. Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών

Για να διατηρείται η φρεσκότητα και να παρατείνεται η συντήρηση των τροφίμων, είναι σημαντικό να αποτρέπεται η αφυδάτωσή τους και να παρεμποδίζεται η διείσδυση νερού και οξυγόνου από το εξωτερικό περιβάλλον. Πρακτικά, πρέπει να αποφεύγονται οι εσωτερικές βλάβες και να βελτιώνεται το περιβάλλον αποθήκευσης. Οι μεμβράνες με υψηλή διαπερατότητα οξυγόνου (OP) ή/και υψηλή διαπερατότητα υδρατμών (WVP) δεν μπορούν να διατηρήσουν φρέσκα τα τρόφιμα. Αντιθέτως, κατά τη μακρά

αποθήκευση μπορεί να προκληθούν αλλοιώσεις, λόγω της μετακίνησης της υγρασίας στην επιφάνεια των τροφίμων ή της εισβολής μικροοργανισμών. Ως εκ τούτου, για τη συσκευασία των τροφίμων, και ιδιαίτερα των φρούτων και λαχανικών, θα πρέπει να επιλέγονται μεμβράνες με χαμηλή OP και WVP (Z. Wu et al., 2018).

Πίνακας 10: Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH.

Χρήση HPU	Συγκέντρωση CH (% w/v)	OP ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) $\cdot 10^{-12}$	WVP ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) $\cdot 10^{-9}$
χωρίς HPU	1	$3,79 \pm 0,00$ ^{aA}	$4,29 \pm 0,38$ ^{aA}
	1,5	$3,62 \pm 0,42$ ^{aA}	$4,02 \pm 0,18$ ^{aA}
	2	$3,50 \pm 1,02$ ^{aA}	$3,92 \pm 0,19$ ^{aA}
με HPU	1	$2,99 \pm 0,11$ ^{aB}	$2,20 \pm 0,09$ ^{aB}
	1,5	$2,87 \pm 0,03$ ^{aB}	$2,09 \pm 0,05$ ^{aB}
	2	$2,78 \pm 0,12$ ^{aB}	$2,00 \pm 0,01$ ^{aB}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τη συγκέντρωση της CH ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τη χρήση των HPU.]

Από τον Πίνακα 10 προκύπτει ότι οι σχηματισθείσες εδώδιμες μεμβράνες CH παρουσίασαν χαμηλές τιμές OP και, παρά την υδρόφιλη φύση τους, εμφάνισαν επίσης χαμηλές τιμές WVP. Μάλιστα, η αύξηση της συγκέντρωσης της CH μείωσε τις τιμές και στις δύο ιδιότητες (από $3,79 \cdot 10^{-12} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ και $4,29 \cdot 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ αντίστοιχα για συγκέντρωση 1% w/v σε $3,50 \cdot 10^{-12} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ και $3,92 \cdot 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ αντίστοιχα για συγκέντρωση 2% w/v), κάτι που συσχετίζεται και με την αντίστοιχη αύξηση του πάχους τους. Ωστόσο, δεδομένων των μικρών διαφορών των τιμών, τα αποτελέσματα της CH 1% w/v θεωρούνται συγκριτικά καλύτερα από τις άλλες δύο περιπτώσεις συγκέντρωσης, εφόσον αφορούσαν μεμβράνες με μικρότερο πάχος.

Επίσης σημαντικά είναι τα αποτελέσματα της εφαρμογής των HPU, καθώς βοήθησαν σε σημαντική μείωση των τιμών και των δύο ιδιοτήτων ($p < 0,05$) (σε $2,99 \cdot 10^{-12} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ και $2,20 \cdot 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ αντίστοιχα για συγκέντρωση 1% w/v). Αυτό οφείλεται στο ότι οι HPU, πέρα από την απαέρωση, συντελούν στη μείωση του μεγέθους των συσσωματωμάτων/σωματιδίων του βιοπολυμερούς και στην ενίσχυση της ομοιομορφίας της κατανομής τους στη μήτρα της μεμβράνης. Έτσι προκύπτει μία πιο ομοιόμορφη δομή δικτύου, με μείωση του ελεύθερου όγκου της πολυμερούς μήτρας και περιορισμό της κινητικότητας της αλυσίδας του πολυμερούς. Κατά συνέπεια, ο αριθμός των διαδρομών διείσδυσης μέσω του δικτύου πολυμερών περιορίζεται, δημιουργώντας έτσι φράγμα τόσο έναντι του οξυγόνου όσο και των υδρατμών (Y. Liu, Wang, Lan, & Qin, 2018; Marcet, Álvarez, Paredes, Rendueles, & Díaz, 2018). Αυτά τα αποτελέσματα αναδεικνύουν τη σημαντικότητα της χρήσης των HPU στη διαδικασία παρασκευής των διαλυμάτων από τα οποία θα προκύψουν οι εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες, δεδομένου ότι η ενίσχυση του φραγμού στην επιφάνεια των τροφίμων είναι από τους βασικούς λόγους εφαρμογής των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε αυτά.

3.1.3. Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι οπτικές ιδιότητες που μετρήθηκαν για όλες τις μεμβράνες είναι η διαφορά χρώματος με μία λευκή πλάκα (ΔE), ο δείκτης λευκότητας (WI), το χρώμα (C^*), ο δείκτης κίτρινου χρώματος (YI) και η διαφάνεια.

Πίνακας 11: Οπτικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH.

Χρήση HPU	Συγκέντρωση CH (% w/v)	ΔE	WI (%)	C^*	YI	Διαφάνεια ($Abs \cdot mm^{-1}$, 550 nm)
χωρίς HPU	1	$33,96 \pm 0,07^{aA}$	$61,04 \pm 0,07^{aA}$	$0,37 \pm 0,02^{aA}$	$0,87 \pm 0,05^{aA}$	$0,969 \pm 0,033^{aA}$
	1,5	$34,96 \pm 0,15^{aA}$	$59,74 \pm 0,15^{aA}$	$0,45 \pm 0,01^{aA}$	$1,10 \pm 0,05^{aA}$	$0,925 \pm 0,530^{aA}$
	2	$35,57 \pm 0,06^{aA}$	$59,41 \pm 0,06^{aA}$	$0,64 \pm 0,01^{aA}$	$1,44 \pm 0,02^{aA}$	$0,845 \pm 0,056^{aA}$
με HPU	1	$36,17 \pm 0,33^{aB}$	$60,87 \pm 0,33^{aB}$	$1,61 \pm 0,03^{aB}$	$3,55 \pm 0,02^{aB}$	$1,350 \pm 0,106^{aB}$
	1,5	$36,73 \pm 0,18^{aB}$	$60,32 \pm 0,18^{aB}$	$1,80 \pm 0,05^{aB}$	$3,65 \pm 0,06^{aB}$	$1,338 \pm 0,230^{aB}$
	2	$37,06 \pm 0,10^{aB}$	$59,97 \pm 0,10^{aB}$	$1,92 \pm 0,01^{aB}$	$3,71 \pm 0,02^{aB}$	$1,329 \pm 0,545^{aB}$

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τη συγκέντρωση της CH ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τη χρήση των HPU.]

Οι οπτικές ιδιότητες χαρακτηρίζουν την επιφάνεια και αποτελούν παράγοντα που επηρεάζει την αίσθηση του καταναλωτή για την ποιότητα του τροφίμου. Έτσι, είναι επιθυμητό να παράγονται μεμβράνες με ανοιχτό χρώμα και αυξημένη διαφάνεια. Τα αποτελέσματα του Πίνακα 11 υποδεικνύουν όμως διαφορές χρώματος που θα μπορούσαν να γίνουν αντιληπτές ακόμα και δια γυμνού οφθαλμού, καθώς προέκυψε $\Delta E > 1$ για όλες τις περιπτώσεις (Uranga et al., 2019). Το γεγονός ότι οι τελικές εδώδιμες μεμβράνες CH παρουσίασαν υψηλές τιμές ΔE (33,96 για συγκέντρωση 1% w/v) ήταν αναμενόμενο καθώς τα διαλύματα CH είχαν κίτρινο χρώμα και μικρή διαφάνεια. Η αύξηση της συγκέντρωσης της CH οδήγησε αντίστοιχα σε αύξηση του C^* και του YI (από 0,37 και 0,87 αντίστοιχα για συγκέντρωση 1% w/v σε 0,64 και 1,44 αντίστοιχα για συγκέντρωση 2% w/v) και σε μείωση του WI και της διαφάνειας (από 61,04% και $0,969 Abs \cdot mm^{-1}$ αντίστοιχα για συγκέντρωση 1% w/v σε 59,41% και $0,845 Abs \cdot mm^{-1}$ αντίστοιχα για συγκέντρωση 2% w/v).

Η χρήση των HPU επέφερε αύξηση του C^* και του YI (σε 1,61 και 3,55 αντίστοιχα για συγκέντρωση 1% w/v), λόγω της προκληθείσας απαέρωσης και της συνεπαγόμενης ενίσχυσης της ομοιογένειας των τελικών μεμβρανών. Θετικό αποτέλεσμα αποτέλεσε ωστόσο η αύξηση της διαφάνειας που επιτεύχθηκε (σε $1,350 Abs \cdot mm^{-1}$ για συγκέντρωση 1% w/v).

3.1.4. Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών που μετρήθηκαν είναι η μέγιστη δύναμη θραύσης (F), η παραμόρφωση στη θραύση (D), ο συντελεστής θραύσης, το μέτρο ελαστικότητας, το ποσοστό επιμήκυνσης στη θραύση (ϵ) και η τάση θραύσης (σ). Οι μηχανικές ιδιότητες παρέχουν μία άμεση ένδειξη της αντοχής και της συνοχής των μεμβρανών. Αφορούν όχι μόνο τη σκληρότητα αλλά και τη σταθερότητα και την ομοιογένειά τους. Στόχος ήταν η παραγωγή εδώδιμων μεμβρανών με τον ιδανικό συνδυασμό όλων αυτών των χαρακτηριστικών.

Πίνακας 12: Μηχανικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH.

Χρήση HPU	Συγκέντρωση CH (% w/v)	F (N)	D (mm)	Συντελεστής Θραύσης (N/mm)	Μέτρο Ελαστικότητας (N/mm)	ϵ (%)	σ (MPa)
χωρίς HPU	1	20,75 ± 1,82 ^{aA}	4,01 ± 0,13 ^{aA}	518,86 ± 45,54 ^{aA}	5,17 ± 0,29 ^{aA}	20,05 ± 0,64 ^{aA}	1,06 ± 0,09 ^{aA}
	1,5	43,02 ± 9,92 ^{aA}	5,29 ± 0,78 ^{aA}	860,34 ± 198,49 ^{aA}	8,09 ± 0,68 ^{aA}	26,43 ± 3,92 ^{aA}	2,19 ± 0,51 ^{aA}
	2	52,00 ± 3,75 ^{aA}	4,93 ± 0,28 ^{aA}	866,64 ± 62,50 ^{aA}	10,59 ± 1,37 ^{aA}	24,65 ± 1,41 ^{aA}	2,65 ± 0,19 ^{aA}
με HPU	1	23,94 ± 3,75 ^{aA}	5,20 ± 0,25 ^{aA}	598,55 ± 93,85 ^{aA}	4,60 ± 0,50 ^{aA}	25,98 ± 1,24 ^{aA}	1,22 ± 0,19 ^{aA}
	1,5	24,85 ± 9,30 ^{aA}	5,19 ± 0,50 ^{aA}	490,32 ± 47,39 ^{aA}	4,90 ± 2,27 ^{aA}	25,93 ± 2,51 ^{aA}	1,27 ± 0,47 ^{aA}
	2	39,37 ± 19,11 ^{aA}	5,25 ± 0,61 ^{aA}	636,21 ± 168,62 ^{aA}	7,34 ± 2,79 ^{aA}	26,25 ± 3,04 ^{aA}	2,00 ± 0,97 ^{aA}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τη συγκέντρωση της CH ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τη χρήση των HPU.]

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 12 δείχνουν ότι οι μεμβράνες CH ήταν εύκαμπτες και παρουσίαζαν υψηλή μηχανική αντοχή. Μάλιστα παρουσίασαν υψηλές τιμές σε όλες τις ιδιότητες που εξετάστηκαν και η αύξηση της συγκέντρωσης της CH τις βελτίωσε περαιτέρω (π.χ. τον συντελεστή θραύσης από 518,86 N/mm για συγκέντρωση 1% w/v σε 866,64 N/mm για συγκέντρωση 2% w/v). Αυτό συμφωνεί με παρόμοιες μελέτες, σύμφωνα με τις οποίες η χιτοζάνη είναι ένα υλικό που δημιουργεί εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες με καλές μηχανικές ιδιότητες (Elsabee & Abdou, 2013; Ravinatto et al., 2020). Σημειώνεται επίσης ότι άλλα δημοφιλή υλικά σχηματισμού μεμβρανών, όπως η ζελατίνη, παρουσιάζουν συγκριτικά σημαντικά χαμηλότερες τιμές στις ιδιότητες αυτές (Xu et al., 2021; Ye et al., 2017).

Στα δείγματα με συγκέντρωση CH 1% w/v η επίδραση των HPU ήταν θετική (π.χ. ο συντελεστής θραύσης αυξήθηκε από 518,86 N/mm σε 598,55 N/mm). Αυτό οφείλεται στο ότι τα κύματα των HPU αναδιέταξαν τα μόρια της CH, ώστε να σχηματίσουν μία πιο πυκνή και ομοιόμορφη δομή δικτύου, βελτιώνοντας έτσι σε κάποιο βαθμό τις μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών (Marcet et al., 2018). Ωστόσο με την αύξηση της

συγκέντρωσης της CH, οι HPU δεν απέδωσαν τα ίδια θετικά αποτελέσματα (π.χ. για συγκέντρωση 2% w/v, ο συντελεστής θραύσης μειώθηκε από 866,64 N/mm σε 636,21 N/mm). Πιθανόν, ο συνδυασμός της αυξημένης ποσότητας της CH με την εφαρμογή των HPU επέφερε ενίσχυση της μοριακής κίνησης, διατάραξη της μοριακής ευθυγράμμισης και εξασθένηση των διαμοριακών δυνάμεων, με αποτέλεσμα τη μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων των μεμβρανών (Gul, Saricaoglu, Besir, Atalar, & Yazici, 2018; Y. Liu et al., 2018).

3.2.Μελέτη προσθήκης ναοκρυσταλλικής κυτταρίνης (CNC) 1% w/v ή β-κυκλοδεξτρίνης (CD) 1% w/v στις μεμβράνες CH 1% w/v

Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τη δημιουργία και μελέτη δύο ειδών σύνθετων μεμβρανών που έχουν ως βασικό υλικό τη CH και ως δεύτερο υλικό τη CNC για το ένα είδος και τη CD για το άλλο. Συγκεκριμένα, η μελέτη περιλαμβάνει τη διερεύνηση της προσθήκης των υλικών CNC και CD στις μεμβράνες CH, χωριστά για κάθε περίπτωση, την εύρεση των βέλτιστων αναλογιών CH/CNC και CH/CD στις αντίστοιχες μεμβράνες, καθώς και τη σύγκριση μεταξύ των δύο ειδών σύνθετων μεμβρανών. Σε αυτό το μέρος της διατριβής, αλλά και στα επόμενα, επιλέχθηκε η χρήση της CH σε συγκέντρωση 1% w/v, αφενός λόγω του χαμηλότερου ιξώδους των διαλυμάτων, αφετέρου λόγω του μικρότερου πάχους και των καλύτερων οπτικών ιδιοτήτων των μεμβρανών. Επίσης στο μέρος αυτό, αλλά και στα επόμενα, επιλέχθηκε ο συνδυασμός με HPU, λόγω της θετικής επίδρασής τους στην ομοιογένεια και στις ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των μεμβρανών. Τα αποτελέσματα που αξιολογήθηκαν αφορούσαν τις φυσικοχημικές, μηχανικές, οπτικές και μικροδομικές ιδιότητες και τις ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού.

Στον Πίνακα 13 υπάρχει η επεξήγηση των συντομογραφιών που χρησιμοποιούνται στο κεφάλαιο.

Πίνακας 13: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.2.

Συντομογραφία	Επεξήγηση
C*	χρώμα
-C=O	αμίδιο I
CD	β-κυκλοδεξτρίνη
CH	χιτοζάνη
-CH ₂	καρβοξυλική ομάδα
CNC	ναοκρυσταλλική κυτταρίνη
D	παραμόρφωση στη θραύση

F	μέγιστη δύναμη θραύσης
FTIR	υπέρυθρη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier
HN-CO	αμίδιο III
k	δείκτης συνοχής
n	δείκτης συμπεριφοράς ροής
NH	αμίδιο II
OP	διαπερατότητα οξυγόνου
PMC	σύμπλοκο πολυηλεκτρολύτη-μακροϊόν
SEM	ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης
WI	δείκτης λευκότητας
WVP	διαπερατότητα υδρατμών
YI	δείκτης κίτρινου χρώματος
ΔΕ	διαφορά χρώματος
ε	ποσοστό επιμήκυνσης στη θραύση
η	ιξώδες
ρ	πυκνότητα
σ	τάση θραύσης

3.2.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχους μεμβρανών

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που μετρήθηκαν είναι η πυκνότητα (ρ), το ιξώδες (η), ο δείκτης συνοχής (k), ο δείκτης συμπεριφοράς ροής (n), το pH, η επιφανειακή τάση και η υγρασία. Η υγρασία μελετήθηκε στις τελικές εδώδιμες μεμβράνες, ενώ οι υπόλοιπες ιδιότητες μελετήθηκαν στα πρωτογενή διαλύματα. Στις τελικές εδώδιμες μεμβράνες μελετήθηκε επίσης και το πάχος.

Πίνακας 14: Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων CH, CH/CNC και CH/CD.

Δείγμα	Αναλογία CH/CNC ή CH/CD	pH	Επιφανειακή Τάση (mN/m)	ρ (g/mL)	η (mPa·s, 256 s ⁻¹)	k (Pa·s ⁿ)	n
CH	100/0	4,582 ± 0,026 ^{aA}	52,017 ± 0,775 ^{aA}	0,948 ± 0,003 ^{aA}	167,34 ± 1,41 ^{aA}	0,8366 ± 0,0572 ^{aA}	0,7122 ± 0,0153 ^{aA}
CH/CNC	75/25	4,311 ± 0,059 ^{aA}	50,042 ± 0,480 ^{aA}	0,957 ± 0,008 ^{aA}	90,67 ± 1,18 ^{bB}	0,4599 ± 0,0444 ^{bB}	0,7096 ± 0,0157 ^{aA}
	50/50	3,556 ± 0,072 ^{aA}	50,093 ± 1,124 ^{aA}	0,948 ± 0,005 ^{aA}	67,33 ± 0,71 ^{bB}	0,3797 ± 0,0432 ^{bB}	0,6868 ± 0,0233 ^{aA}
	25/75	3,347 ± 0,080 ^{aA}	53,836 ± 1,527 ^{aA}	0,972 ± 0,019 ^{aA}	64,83 ± 0,00 ^{bB}	0,3743 ± 0,0745 ^{bB}	0,6840 ± 0,0351 ^{aA}
CH/CD	75/25	4,750 ± 0,013 ^{aA}	48,720 ± 1,600 ^{aA}	0,872 ± 0,007 ^{bA}	67,83 ± 0,00 ^{bB}	0,3723 ± 0,0313 ^{bB}	0,6922 ± 0,0153 ^{aA}
	50/50	4,736 ± 0,001 ^{aA}	55,714 ± 0,986 ^{aA}	0,865 ± 0,013 ^{bA}	54,83 ± 0,00 ^{bB}	0,2715 ± 0,0221 ^{bB}	0,7106 ± 0,0152 ^{aA}
	25/75	4,664 ± 0,009 ^{aA}	55,523 ± 0,820 ^{aA}	0,867 ± 0,008 ^{bA}	65,83 ± 0,00 ^{bB}	0,3684 ± 0,0394 ^{bB}	0,6891 ± 0,0208 ^{aA}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τις αναλογίες τους.]

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το πρωτογενές διάλυμα CH εμφάνισε υψηλή επιφανειακή τάση (52,017 mN/m) (Πίνακας 14), η οποία είναι επιθυμητή για μία επίστρωση, αλλά από την άλλη πλευρά, παρουσίασε σημαντικά υψηλό ιξώδες (167,34 mPa·s) (Πίνακας 14), το οποίο θα μπορούσε να εμποδίσει τον χειρισμό του. Το υψηλό ιξώδες του δείγματος CH εξηγεί τις υψηλές τιμές των άλλων δύο ρεολογικών παραμέτρων (k και n).

Η προσθήκη CNC ή CD στα διαλύματα CH επηρέασε τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, και ιδιαίτερα τις ρεολογικές παραμέτρους (Πίνακας 14). Συγκεκριμένα, και τα δύο υλικά μείωσαν τη συνοχή των διαλυμάτων CH και οδήγησαν σε μειωμένες τιμές ιξώδους (από 167,34 mPa·s σε 90,67-54,83 mPa·s), γεγονός που διευκόλυνε το χειρισμό και την επεξεργασία τους. Αυτό ήταν αναμενόμενο, επειδή τα διαλύματα CNC και CD είχαν χαμηλότερο ιξώδες από το διάλυμα CH. Επιπλέον, η επιφανειακή τάση παρουσίασε μικρές αλλαγές και παρέμεινε σε υψηλές τιμές, το οποίο ήταν επιθυμητό για τη διαδικασία επίστρωσης (Bizymis, Giannou, & Tzia, 2022; Tracton, 2006).

Πίνακας 15: Πάχος και υγρασία των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH, CH/CNC και CH/CD.

Δείγμα	Αναλογία CH/CNC ή CH/CD	Πάχος (mm)	Υγρασία (g H ₂ O/100 g μεμβράνης)
CH	100/0	0,04 ± 0,01 ^{aA}	11,0875 ± 1,3330 ^{aA}
CH/CNC	75/25	0,04 ± 0,01 ^{aA}	11,7064 ± 3,3998 ^{aA}
	50/50	0,04 ± 0,01 ^{aA}	10,9794 ± 0,0779 ^{aA}
	25/75	0,04 ± 0,01 ^{aA}	12,9845 ± 0,2741 ^{aA}
CH/CD	75/25	0,03 ± 0,01 ^{aA}	9,6236 ± 0,7533 ^{aA}
	50/50	0,03 ± 0,00 ^{aA}	7,4606 ± 0,7128 ^{aA}
	25/75	0,04 ± 0,01 ^{aA}	6,4496 ± 0,0297 ^{aA}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τις αναλογίες τους.]

Οι απλές εδώδιμες μεμβράνες CH περιείχαν σχετικά υψηλή υγρασία (11,0875 g H₂O/100 g μεμβράνης) (Πίνακας 15). Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, η υψηλή υγρασία μπορεί να ευνοήσει την ανάπτυξη μικροοργανισμών που δρουν αρνητικά στην αντιμικροβιακή δράση των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών και κατά συνέπεια στη διάρκεια ζωής του τροφίμου στο οποίο εφαρμόζονται (S. Kumar et al., 2020). Από την άλλη πλευρά, το πάχος των μεμβρανών CH ήταν μικρό (0,04 mm) (Πίνακας 15), το οποίο αποτελεί ένα θετικό χαρακτηριστικό.

Η προσθήκη CNC στο διάλυμα CH διατήρησε την περιεκτικότητα σε υγρασία των τελικών εδώδιμων μεμβρανών στα ίδια επίπεδα, ενώ η προσθήκη CD οδήγησε σε μείωση της υγρασίας (σε 6,4496 g H₂O/100 g μεμβράνης για αναλογία 25/75). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την τελική δομή των μεμβρανών CH/CD. Πιο συγκεκριμένα, αυτές αποτελούνται από κοίλες κωνικές δομές με εξωτερικό υδρόφιλο χαρακτήρα και εσωτερικό υδρόφοβο χαρακτήρα, που σημαίνει ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ CD και CH περιλαμβάνουν υδρόφοβες δυνάμεις (Bizymis et al., 2022; Simionato et al., 2019). Σε σύγκριση μάλιστα με τις μελέτες των Xu et al. (2021) και Ye et al. (2017), όπου το βασικό υλικό σχηματισμού μεμβράνης ήταν η ζελατίνη (άλλο ευρέως χρησιμοποιούμενο βασικό υλικό), στην περίπτωση της CH παρατηρήθηκαν χαμηλότερες τιμές υγρασίας. Τέλος, το πάχος των τελικών εδώδιμων μεμβρανών δεν άλλαξε σημαντικά με την προσθήκη CNC ή CD στο διάλυμα CH, ανεξάρτητα από το επίπεδο προσθήκης, με όλες τις μεμβράνες να παρουσιάζουν τιμές μεταξύ 0,03 mm και 0,04 mm.

Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι τόσο η CNC όσο και η CD παρέχουν στις σύνθετες μεμβράνες βελτιωμένες φυσικοχημικές ιδιότητες. Ειδικά στην περίπτωση της υγρασίας, η προσθήκη CD αποδείχθηκε ελαφρώς πιο αποτελεσματική από την προσθήκη CNC.

3.2.2. Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών

Ο Πίνακας 16 παρουσιάζει τις τιμές των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίστηκαν από CH, CH/CNC και CH/CD. Όπως είναι προφανές, σκοπός ήταν να επιτευχθούν χαμηλές τιμές τόσο για την OP όσο και για τη WVP, καθώς η διάρκεια ζωής των επικαλυμμένων τροφίμων και η διατήρησή τους έναντι της ανάπτυξης μικροοργανισμών εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από αυτές τις δύο ιδιότητες.

Πίνακας 16: Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH, CH/CNC και CH/CD.

Δείγμα	Αναλογία CH/CNC ή CH/CD	OP ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) $\cdot 10^{-12}$	WVP ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) $\cdot 10^{-9}$
CH	100/0	$2,99 \pm 0,11$ ^{aA}	$2,20 \pm 0,09$ ^{aA}
CH/CNC	75/25	$1,84 \pm 0,25$ ^{bA}	$2,10 \pm 0,10$ ^{aB}
	50/50	$2,06 \pm 0,02$ ^{bA}	$2,07 \pm 0,04$ ^{aB}
	25/75	$2,28 \pm 0,23$ ^{bA}	$2,34 \pm 0,00$ ^{aA}
CH/CD	75/25	$1,31 \pm 0,14$ ^{cA}	$1,75 \pm 0,02$ ^{bB}
	50/50	$0,99 \pm 0,20$ ^{cA}	$1,78 \pm 0,01$ ^{bB}
	25/75	$1,30 \pm 0,03$ ^{cA}	$2,11 \pm 0,01$ ^{bA}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τις αναλογίες τους.]

Οι απλές εδώδιμες μεμβράνες CH παρουσίασαν χαμηλές τιμές OP αλλά και WVP παρά την υδρόφιλη φύση τους (Πίνακας 16). Η προσθήκη μάλιστα CNC ή CD οδήγησε σε περαιτέρω σημαντική μείωση ($p < 0,05$) σε αυτές τις τιμές, που σε ορισμένες περιπτώσεις ξεπέρασε το 50%. Όσον αφορά τη CNC, τα αποτελέσματα συμφωνούν με σχετικές μελέτες που υποστηρίζουν ότι η προσθήκη νανοϋλικών σε εδώδιμες μεμβράνες βελτιώνει τις ιδιότητες φραγμού τους (Kaur, Sharma, Mir, & Dar, 2021; Zambrano-Zaragoza et al., 2018). Η δράση αυτή της CNC αποδίδεται στην υψηλή κρυσταλλικότητά της (El-Wakil et al., 2015). Συγκεκριμένα, το οξυγόνο και οι υδρατμοί διαχέονται αρχικά εύκολα μέσω των άμορφων περιοχών της πολυμερούς μήτρας. Με την προσθήκη όμως της CNC, η αύξηση της κρυσταλλικής περιοχής που δημιουργείται από ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου οδηγεί σε ένα σταθερό πολυμερές με βελτιωμένη συμπεριφορά διαπερατότητας/φραγμού (Hubbe et al., 2017). Στην περίπτωση των μεμβρανών CH/CD, η θετική επίδραση στις ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού οφείλεται αφενός στην υδρόφοβη φύση της CD η οποία παρέχει υψηλό φράγμα υγρασίας και αντοχή στο νερό, αφετέρου στις δυνάμεις μεταξύ CD και CH που ενισχύουν τη σταθερότητα της σύνθετης μεμβράνης (Bizymis et al., 2022; Elsabee & Abdou, 2013).

Τέλος, με σύγκριση των αποτελεσμάτων CNC και CD, προκύπτει ότι η CD παρείχε ανώτερες ιδιότητες φραγμού, γεγονός που την καθιστά καλύτερη επιλογή μεταξύ των δύο υλικών.

3.2.3. Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι οπτικές ιδιότητες των μεμβρανών είναι πολύ σημαντικές καθώς επηρεάζουν ιδιαίτερα την αποδοχή των καταναλωτών. Έτσι, στόχος της μελέτης ήταν η παραγωγή μεμβρανών με ανοιχτό χρώμα και αυξημένη διαφάνεια. Οι οπτικές ιδιότητες που μετρήθηκαν για όλες τις μεμβράνες είναι η διαφορά χρώματος με μία λευκή πλάκα (ΔΕ), ο δείκτης λευκότητας (W_I), το χρώμα (C*), ο δείκτης κίτρινου χρώματος (Y_I) και η διαφάνεια.

Πίνακας 17: Οπτικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH, CH/CNC και CH/CD.

Δείγμα	Αναλογία CH/CNC ή CH/CD	ΔΕ	W _I (%)	C*	Y _I	Διαφάνεια (Abs·mm ⁻¹ , 550 nm)
CH	100/0	36,17 ± 0,33 ^{aA}	58,87 ± 0,33 ^{aA}	1,61 ± 0,03 ^{aA}	3,55 ± 0,02 ^{aA}	1,350 ± 0,106 ^{aA}
CH/CNC	75/25	30,42 ± 0,08 ^{bB}	60,23 ± 0,07 ^{aA}	2,10 ± 0,05 ^{aA}	4,75 ± 0,06 ^{aA}	11,450 ± 5,020 ^{bA}
	50/50	30,37 ± 0,08 ^{bB}	60,39 ± 0,09 ^{aA}	1,47 ± 0,03 ^{aA}	3,29 ± 0,08 ^{aA}	11,113 ± 0,265 ^{bA}
	25/75	30,83 ± 0,07 ^{bB}	59,94 ± 0,07 ^{aA}	1,40 ± 0,06 ^{aA}	3,05 ± 0,09 ^{aA}	8,700 ± 0,636 ^{bA}
CH/CD	75/25	27,07 ± 0,17 ^{cB}	64,14 ± 0,17 ^{aB}	0,85 ± 0,01 ^{bA}	1,83 ± 0,03 ^{bA}	2,267 ± 0,707 ^{aA}
	50/50	28,29 ± 0,09 ^{cB}	63,02 ± 0,09 ^{aB}	1,45 ± 0,03 ^{bA}	3,28 ± 0,06 ^{bA}	1,833 ± 0,094 ^{aA}
	25/75	25,93 ± 0,08 ^{cB}	65,44 ± 0,08 ^{aB}	1,30 ± 0,05 ^{bA}	2,84 ± 0,10 ^{bA}	1,238 ± 0,053 ^{aA}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές (p < 0,05) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τις αναλογίες τους.]

Στον Πίνακα 17 διακρίνεται η επίδραση της CNC ή της CD στις οπτικές ιδιότητες των τελικών εδώδιμων μεμβρανών. Οι τιμές ΔΕ των μεμβρανών υποδεικνύουν διαφορές που θα μπορούσαν να γίνουν αντιληπτές ακόμα και δια γυμνού οφθαλμού, καθώς προέκυψε ΔΕ > 1 (Uranga et al., 2019). Συγκεκριμένα, οι απλές εδώδιμες μεμβράνες CH παρουσίασαν την υψηλότερη τιμή ΔΕ (36,17), η οποία ήταν αναμενόμενη καθώς είχαν ανοιχτό κίτρινο χρώμα. Για τον ίδιο λόγο παρουσίασαν και τη χαμηλότερη τιμή W_I (58,87%). Η προσθήκη CNC ή CD προκάλεσε σημαντικές αλλαγές (p < 0,05) στις περισσότερες οπτικές ιδιότητες, με συνέπεια τη βελτίωση των τελικών μεμβρανών (Πίνακας 17). Τόσο η CNC όσο και η CD μείωσαν τη διαφορά χρώματος μεταξύ της τελικής εδώδιμης μεμβράνης και της λευκής πλάκας (ΔΕ) (για αναλογία 50/50 CH/CNC ή CH/CD, σε 30,37 και 28,29 αντίστοιχα). Αυτό συμφωνεί με τις αυξημένες τιμές W_I (για αναλογία 50/50 CH/CNC ή CH/CD, σε 60,39% και 63,02% αντίστοιχα) και τις μειωμένες τιμές Y_I (για αναλογία 50/50 CH/CNC ή CH/CD, σε 3,29 και 3,28 αντίστοιχα), καθώς και με την αυξημένη διαφάνεια (για αναλογία 50/50 CH/CNC ή CH/CD, σε 11,113 Abs·mm⁻¹ και 1,833 Abs·mm⁻¹ αντίστοιχα), η οποία είναι επιθυμητή στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες. Γενικά, η διαφάνεια των μεμβρανών αυξήθηκε με την προσθήκη τόσο της CNC όσο και της CD. Η τιμή C*, η οποία είναι ενδεικτική της έντασης του χρώματος, παρέμεινε επίσης χαμηλή σε όλες τις περιπτώσεις (από 0,85 έως 2,10) (Bizymis et al., 2022; Pathare et al., 2012).

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι και τα δύο υλικά (CNC και CD) συνέβαλαν στη βελτίωση των οπτικών ιδιοτήτων με συγκρίσιμα αποτελέσματα. Ωστόσο, τα δείγματα CH/CD έδειξαν ελαφρώς χαμηλότερες τιμές C* δίνοντας ένα μικρό πλεονέκτημα στην επιλογή CD έναντι CNC.

3.2.4. Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών που μετρήθηκαν είναι η μέγιστη δύναμη θραύσης (F), η παραμόρφωση στη θραύση (D), ο συντελεστής θραύσης, το μέτρο ελαστικότητας, το ποσοστό επιμήκυνσης στη θραύση (ϵ) και η τάση θραύσης (σ). Στόχος ήταν η παραγωγή εδώδιμων μεμβρανών με τον ιδανικό συνδυασμό αυτών των ιδιοτήτων.

Πίνακας 18: Μηχανικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH, CH/CNC και CH/CD.

Δείγμα	Αναλογία CH/CNC ή CH/CD	F (N)	D (mm)	Συντελεστής Θραύσης (N/mm)	Μέτρο Ελαστικότητας (N/mm)	ϵ (%)	σ (MPa)
CH	100/0	23,94 ± 3,75 ^{aA}	5,20 ± 0,25 ^{aA}	598,55 ± 93,85 ^{aA}	4,60 ± 0,50 ^{aA}	25,98 ± 1,24 ^{aA}	1,22 ± 0,19 ^{aA}
CH/CNC	75/25	21,02 ± 0,42 ^{aA}	4,82 ± 0,01 ^{aA}	525,42 ± 10,39 ^{aA}	4,36 ± 0,09 ^{aA}	24,08 ± 0,04 ^{aA}	1,07 ± 0,02 ^{aA}
	50/50	21,71 ± 0,14 ^{aA}	3,99 ± 0,03 ^{aA}	542,72 ± 3,52 ^{aA}	5,44 ± 0,00 ^{aA}	19,95 ± 0,14 ^{aA}	1,11 ± 0,01 ^{aA}
	25/75	16,31 ± 4,10 ^{aA}	3,31 ± 0,85 ^{aA}	271,82 ± 68,32 ^{aA}	4,93 ± 0,03 ^{aA}	16,55 ± 4,24 ^{aA}	0,83 ± 0,21 ^{aA}
CH/CD	75/25	10,33 ± 1,53 ^{aA}	3,60 ± 0,37 ^{aA}	305,72 ± 105,43 ^{aA}	2,91 ± 0,73 ^{bA}	17,98 ± 1,87 ^{aA}	0,53 ± 0,08 ^{aA}
	50/50	20,90 ± 2,74 ^{aA}	5,62 ± 0,30 ^{aA}	696,57 ± 91,22 ^{aA}	3,71 ± 0,29 ^{bA}	28,08 ± 1,52 ^{aA}	1,06 ± 0,14 ^{aA}
	25/75	16,57 ± 0,21 ^{aA}	4,14 ± 0,22 ^{aA}	414,23 ± 5,22 ^{aA}	4,01 ± 0,16 ^{bA}	20,68 ± 1,10 ^{aA}	0,84 ± 0,01 ^{aA}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τις αναλογίες τους.]

Οι απλές μεμβράνες CH ήταν εύκαμπτες και παρουσίασαν υψηλή μηχανική αντοχή (Πίνακας 18). Η προσθήκη CNC ή CD υποβάθμισε ελαφρώς τις μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών. Ωστόσο η υποβάθμιση δεν ήταν στατιστικά σημαντική. Κατ' εξαίρεση, το δείγμα CH/CD αναλογίας 50/50 παρουσίασε αντίστοιχες ή υψηλότερες τιμές στις μηχανικές του ιδιότητες, σε σύγκριση με το απλό δείγμα CH (π.χ. για την αναλογία αυτή ο συντελεστής θραύσης αυξήθηκε από 598,55 N/mm σε 696,57 N/mm). Αυτό αποδίδεται στις ίσες αναλογίες των δύο συστατικών (CH και CD), η οποία τους επέτρεψε να κατανεμηθούν πιο ομοιόμορφα στην επιφάνεια της μεμβράνης και οδήγησε σε μία δομή που διευκόλυνε την ομοιόμορφη κατανομή της εφαρμοζόμενης

τάσης σε όλη τη μεμβράνη, με αντίστοιχη μείωση των περιοχών συγκέντρωσης πίεσης (Dehnad, Emam-Djomeh, Mirzaei, Jafari, & Dadashi, 2014).

Η προσθήκη CD είχε στατιστικά σημαντική επίδραση ($p < 0,05$) στο μέτρο ελαστικότητας (π.χ. για αναλογία CH/CD 50/50 από 4,60 N/mm μειώθηκε σε 3,71 N/mm) (Πίνακας 18). Αυτό σχετίζεται με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ CH και CD και με την τελική δομή των σχηματισμένων εδώδιμων μεμβρανών.

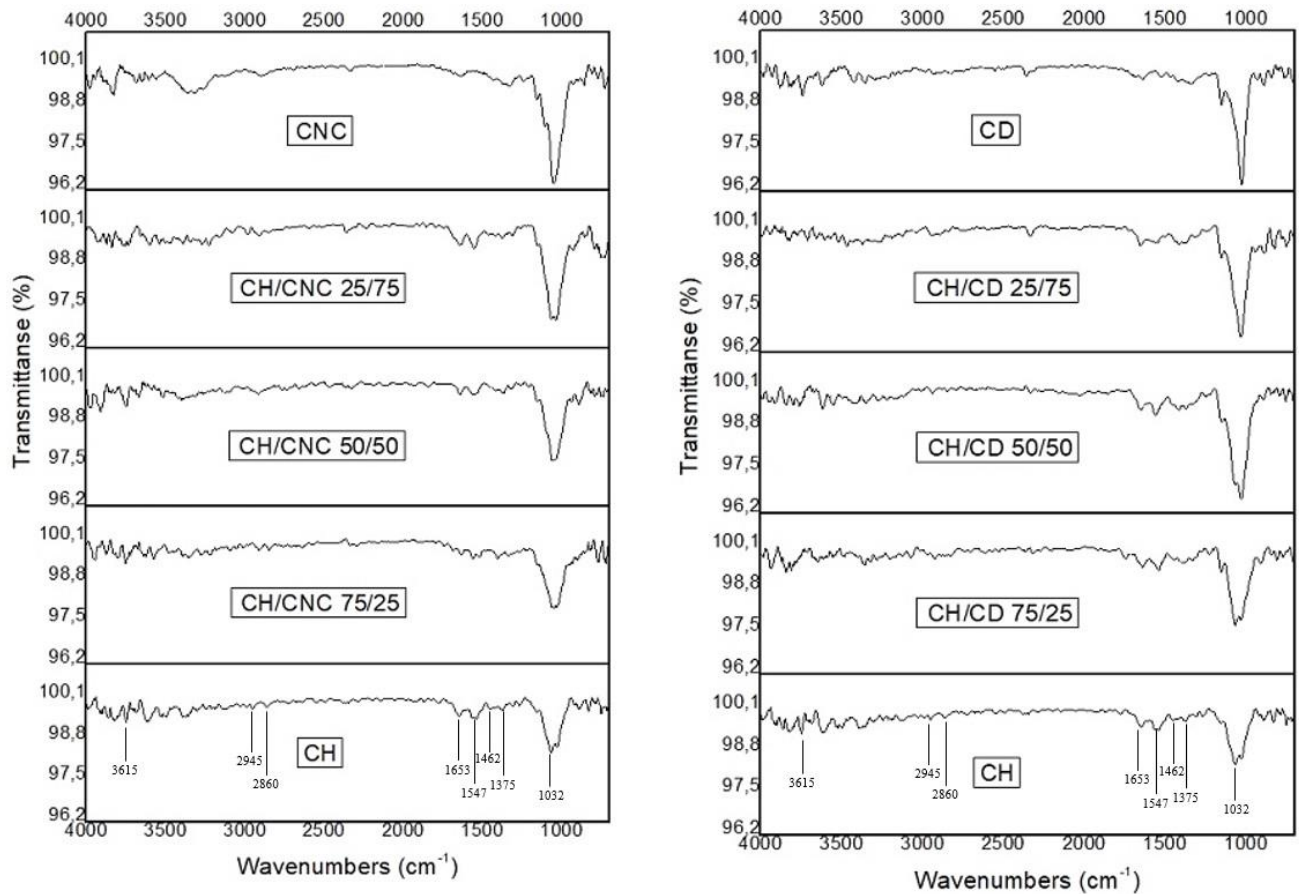
Σε ορισμένες περιπτώσεις οι μεμβράνες που περιείχαν CNC παρουσίασαν υψηλότερη μηχανική αντοχή από τις μεμβράνες που περιείχαν CD, πιθανόν λόγω της ικανότητας των νανοκρυστάλλων να διευκολύνουν τη μεταφορά φορτίου και την κατανομή των τάσεων, αυξάνοντας έτσι τη σταθερότητα των εδώδιμων μεμβρανών (Bizymis et al., 2022; Khan et al., 2012).

3.2.5. Μικροδομικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Ανάλυση FTIR

Οι τύποι δεσμών μεταξύ (i) CH και CNC και (ii) CH και CD μελετήθηκαν με μετρήσεις FTIR στις τελικές εδώδιμες μεμβράνες.

Το Διάγραμμα 2 απεικονίζει τα φάσματα FTIR των διαφορετικών τελικών εδώδιμων μεμβρανών.



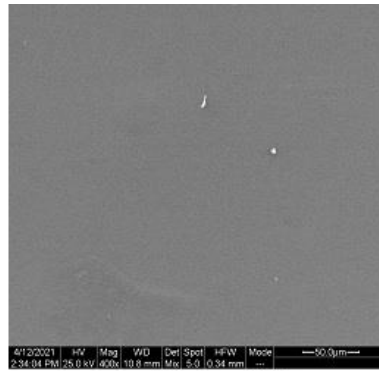
Διάγραμμα 2: Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) εδώδιμων μεμβρανών CH/CNC και CH/CD.

Σύμφωνα με το φάσμα FTIR της απλής μεμβράνης CH, υπάρχει μία ευρεία περιοχή κορυφών απορρόφησης, με το κέντρο της στα 3615 cm^{-1} περίπου, η οποία σχετίζεται με τις δονήσεις τάνυσης των ομάδων O–H και με τους διαμοριακούς και ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου. Δύο κορυφές απορρόφησης στα 2945 και 2860 cm^{-1} αποδίδονται στις συμμετρικές και ασύμμετρες δονήσεις τάνυσης της καρβοξυλικής ομάδας ($-\text{CH}_2$) αντίστοιχα. Οι κορυφές απορρόφησης στα 1462 , 1547 και 1653 cm^{-1} αποδίδονται στα αμίδια III (HN-CO), II (NH) και I ($-\text{C}=\text{O}$). Η κορυφή απορρόφησης στα 1375 cm^{-1} οφείλεται στις δονήσεις κάμψης του O–H. Τέλος, η κορυφή απορρόφησης στα 1032 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάνυσης της αιθερομάδας C–O–C (Bizymis et al., 2022; Khan et al., 2012).

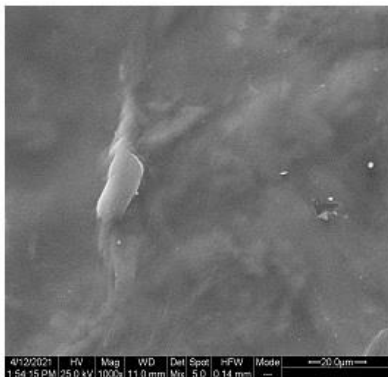
Τα αποτελέσματα στο Διάγραμμα 2 δείχνουν ότι δεν σημειώθηκαν χημικές αντιδράσεις μεταξύ CH και CNC ή CH και CD κατά την παραγωγή των σύνθετων μεμβρανών, καθώς τα φάσματα FTIR δεν παρουσίασαν ουσιαστικές διαφορές πέραν μίας αύξησης στην ένταση των κορυφών απορρόφησης στα 1032 cm^{-1} .

Ανάλυση SEM

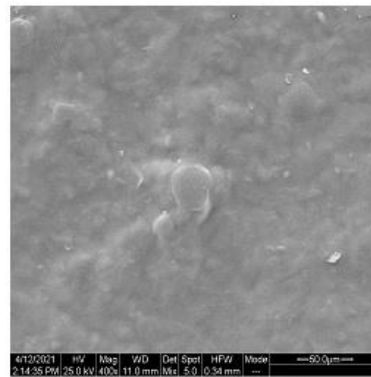
Οι εικόνες SEM των τελικών εδώδιμων μεμβρανών CH, CH/CNC και CH/CD απεικονίζουν την κατανομή των συστατικών στην επιφάνειά τους (Εικόνα 16).



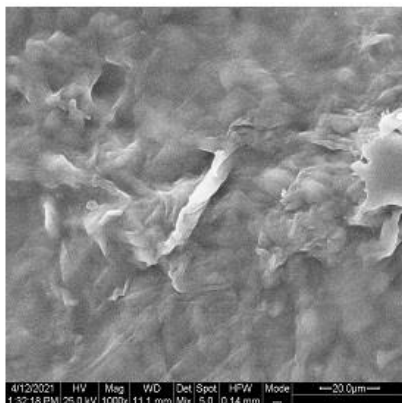
(i) CH



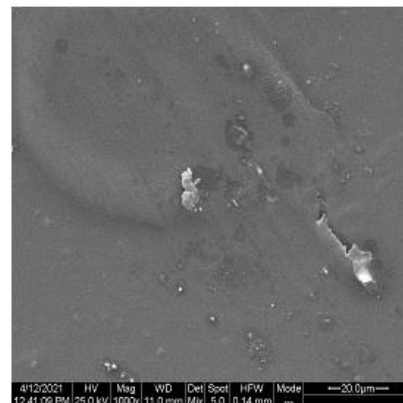
(ii) CH/CNC 75/25



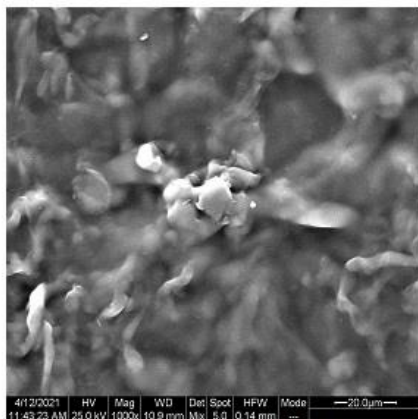
(v) CH/CD 75/25



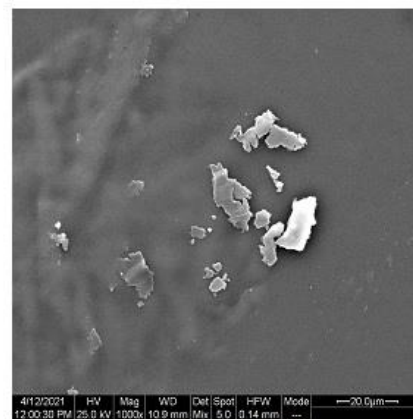
(iii) CH/CNC 50/50



(vi) CH/CD 50/50



(iv) CH/CNC 25/75



(vii) CH/CD 25/75

Εικόνα 16: Εικόνες SEM της επιφάνειας διαφορετικών εδώδιμων μεμβρανών CH, CH/CNC και CH/CD.

Η επιφάνεια των μεμβρανών CH/CNC εμφανίζεται στις εικόνες SEM τραχύτερη σε σύγκριση με την επιφάνεια της μεμβράνης CH, πιθανόν λόγω του σχηματισμού ενός συμπλόκου πολυηλεκτρολύτη-μακροϊόντος (polyelectrolyte-macroion complex, PMC) μεταξύ CH και CNC (Deng, Jung, Simonsen, Wang, & Zhao, 2017; Khan et al., 2012). Σε σύγκριση με την αναλογία 25/75, οι αναλογίες 75/25 και 50/50 των μεμβρανών CH/CNC εμφανίζουν μεγαλύτερη ομοιογένεια και πυκνότερη δομή, με λιγότερα συσσωματώματα CNC και/ή κρυστάλλους PMC στην επιφάνεια, υποδεικνύοντας καλύτερη διασπορά της CNC εντός της μήτρας CH στη χαμηλότερη συγκέντρωση CNC (Bizymis et al., 2022; Deng et al., 2017; Khan et al., 2012). Η επιφάνεια της μεμβράνης CH/CNC 25/75 εμφανίζει περισσότερους κρυστάλλους, προφανώς λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης CNC και/ή PMC. Από την άλλη πλευρά, στις εικόνες SEM φαίνεται ότι η προσθήκη CD στα δείγματα CH δημιούργησε μία ετερογενή δομή στην οποία οι κρύσταλλοι CD βρίσκονται παγιδευμένοι στο συνεχές δίκτυο πολυμερών. Οι κρύσταλλοι CD εμφανίζονται πιο έντονοι στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις της CD.

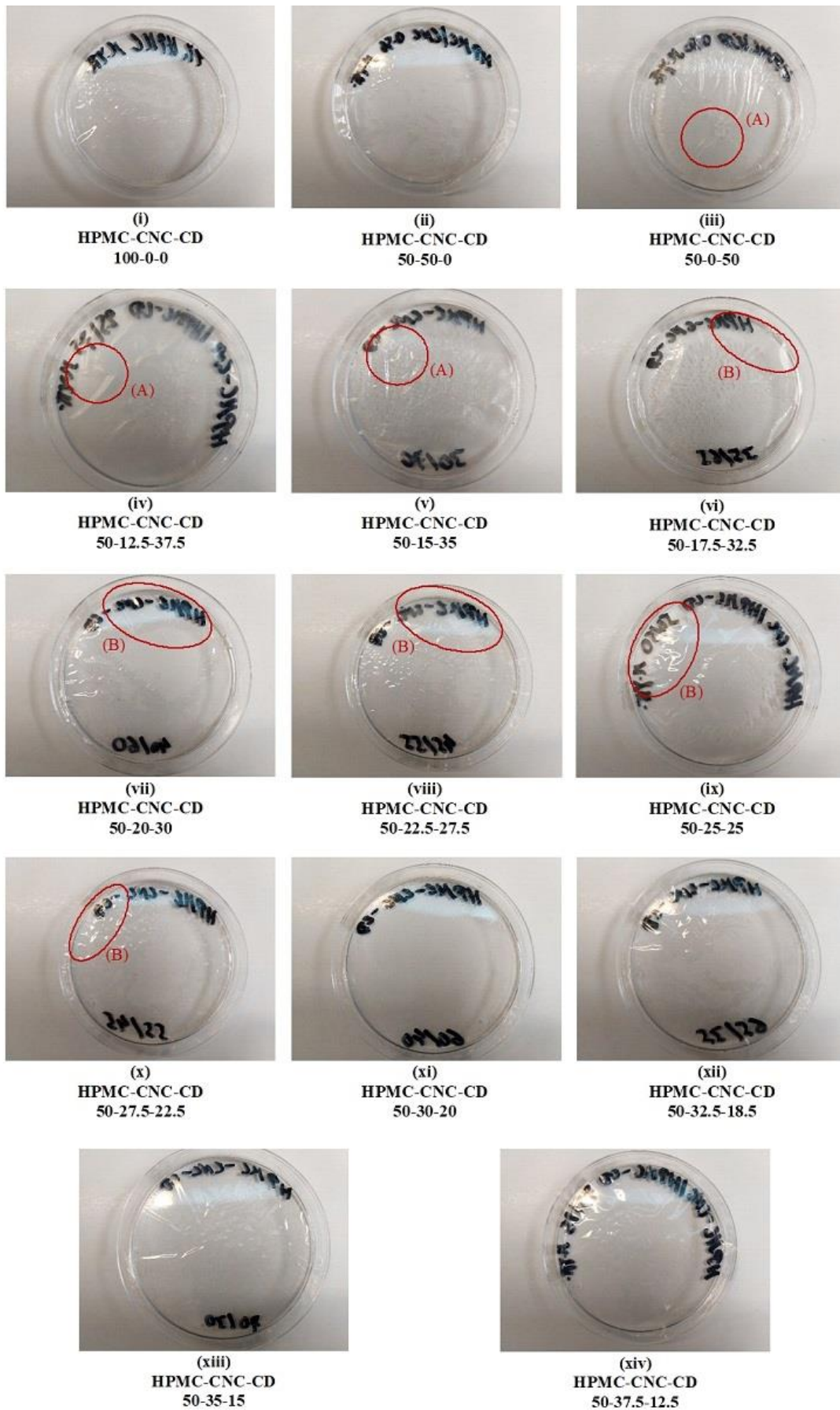
3.3. Σύγκριση της χρήσης της υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνης (HPMC) 1% w/v ως βασικό υλικό με τη χρήση της CH 1% w/v, μελέτη των τριαδικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD και εύρεση ακριβούς αναλογίας συστατικών και ελάχιστου ιξώδους του διαλύματος HPMC-CNC-CD για τη δημιουργία ομοιόμορφης μεμβράνης

Σε αυτό το μέρος της διατριβής, αλλά και στα επόμενα, επιλέχθηκε η χρήση του βασικού υλικού στις σύνθετες μεμβράνες να είναι σε ποσοστό 50%, λόγω των καλύτερων συνολικών ιδιοτήτων που έδειξε η αναλογία 50/50 τόσο στις μεμβράνες CH/CNC όσο και στις CH/CD. Ειδικότερα, στο σημείο αυτό εισάγεται η HPMC ως βασικό υλικό και ακολουθεί η σύγκριση μεταξύ HPMC και CH, μέσω της οποίας αναδεικνύεται η σημαντικότητα της επιλογής του κατάλληλου βασικού υλικού, ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες. Η HPMC επιλέχθηκε λόγω της υψηλής διαφάνειάς της και της ιδιότητάς της του υψηλού φραγμού έναντι του O₂. Για τον σκοπό της σύγκρισης δημιουργήθηκαν απλές μεμβράνες HPMC, σύνθετες HPMC-CNC-CD και σύνθετες CH-CNC-CD. Για πρακτικούς λόγους οι δυαδικές μεμβράνες HPMC/CNC, HPMC/CD και CH/CNC, CH/CD εντάχθηκαν στις αντίστοιχες τριαδικές HPMC-CNC-CD και CH-CNC-CD με αναλογία 0 για το τρίτο συστατικό. Ειδικά για τις περιπτώσεις CH/CNC και CH/CD δεν παρασκευάστηκαν νέες μεμβράνες, αλλά χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα των προηγούμενων σταδίων της μελέτης. Επιπλέον, έγινε μελέτη των μικροδομικών ιδιοτήτων των μεμβρανών με βασικό υλικό την HPMC. Τέλος, δεδομένου ότι τα δείγματα HPMC/CD 50/50 και HPMC-CNC-CD 50-12,5-37,5 δεν σχημάτισαν ενιαία μεμβράνη, παρασκευάστηκαν πρόσθετα διαλύματα HPMC-CNC-CD διαφόρων αναλογιών, ώστε να προσδιοριστεί η αναλογία των συστατικών HPMC-CNC-CD που με το χαμηλότερο δυνατό ιξώδες να επιτρέπει τη δημιουργία ομοιόμορφης μεμβράνης (Εικόνα 17).

Στον Πίνακα 19 υπάρχει η επεξήγηση των συντομογραφιών που χρησιμοποιούνται στο κεφάλαιο.

Πίνακας 19: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.3.

Συντομογραφία	Επεξήγηση
C*	χρώμα
-C=O	αμίδιο I
CD	β-κυκλοδεξτρίνη
CH	χιτοζάνη
-CH ₂	καρβοξυλική ομάδα
CNC	νανοκρυσταλλική κυτταρίνη
D	παραμόρφωση στη θραύση
F	μέγιστη δύναμη θραύσης
FTIR	υπέρυθρης φασματοσκοπίας μετασχηματισμού Fourier
HN-CO	αμίδιο III
HPMC	υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη
NH	αμίδιο II
OP	διαπερατότητα οξυγόνου
PMC	σύμπλοκο πολυηλεκτρολύτη-μακροϊόν
SEM	ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης
WI	δείκτης λευκότητας
WVP	διαπερατότητα υδρατμών
YI	δείκτης κίτρινου χρώματος
ΔE	διαφορά χρώματος
ε	ποσοστό επιμήκυνσης στη θραύση
η	ιξώδες
ρ	πυκνότητα
σ	τάση θραύσης



Εικόνα 17: Εικόνες εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών HPMC-CNC-CD, (A): σημεία ρωγμών και (B): σημεία ανομοιογένειας.

3.3.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχος μεμβρανών

Τα αποτελέσματα για τις φυσικοχημικές ιδιότητες και για το πάχος των δειγμάτων HPMC-CNC-CD και CH-CNC-CD παρουσιάζονται στον Πίνακα 20. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που μετρήθηκαν είναι η πυκνότητα (ρ), το ιξώδες (η), το pH, η επιφανειακή τάση και η υγρασία. Το πάχος και η υγρασία αναφέρονται στις τελικές μεμβράνες και οι άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες στα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχηματισμό των μεμβρανών.

Πίνακας 20: Φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD και των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται τελικώς από CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD και το πάχος των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται από CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD.

Δείγμα	Αναλογία Υλικών	ρ (g/mL)	pH	η (mPa·s, 256 s ⁻¹)	Επιφανειακή Τάση (mN/m)	Πάχος (mm)	Υγρασία (g H ₂ O/100 g μεμβράνης)
CH-CNC-CD	100-0-0	0,948 ± 0,003 ^{aA}	4,582 ± 0,026 ^{aA}	167,34 ± 1,41 ^{aA}	52,017 ± 0,775 ^{aA}	0,04 ± 0,01 ^{aA}	11,0875 ± 1,3330 ^{aA}
	50-50-0	0,948 ± 0,005 ^{aA}	3,556 ± 0,072 ^{aA}	67,33 ± 0,71 ^{bA}	50,093 ± 1,124 ^{aA}	0,04 ± 0,00 ^{aA}	10,9794 ± 0,0779 ^{aA}
	50-37,5-12,5	0,987 ± 0,004 ^{aA}	3,985 ± 0,118 ^{aA}	35,83 ± 0,23 ^{bA}	49,505 ± 0,794 ^{aA}	0,04 ± 0,00 ^{aA}	9,6763 ± 0,4578 ^{aA}
	50-25-25	0,978 ± 0,004 ^{aA}	3,617 ± 0,008 ^{aA}	40,67 ± 1,41 ^{aA}	46,631 ± 0,104 ^{aA}	0,04 ± 0,01 ^{aA}	11,1289 ± 1,6968 ^{aA}
	50-12,5-37,5	0,972 ± 0,004 ^{aA}	3,523 ± 0,014 ^{aA}	46,83 ± 1,18 ^{cA}	51,786 ± 0,177 ^{aA}	0,03 ± 0,01 ^{aA}	10,3542 ± 1,3848 ^{aA}
	50-0-50	0,865 ± 0,013 ^{aA}	4,736 ± 0,001 ^{aA}	54,83 ± 0,00 ^{cA}	55,714 ± 0,986 ^{aA}	0,03 ± 0,00 ^{aA}	7,4606 ± 0,7128 ^{aA}
HPMC-CNC-CD	100-0-0	1,001 ± 0,009 ^{aB}	6,079 ± 0,002 ^{aB}	2,73 ± 0,77 ^{aB}	44,628 ± 0,057 ^{aA}	0,04 ± 0,01 ^{aB}	1,7216 ± 1,1607 ^{aA}
	50-50-0	0,982 ± 0,022 ^{aB}	6,255 ± 0,004 ^{aB}	3,27 ± 0,77 ^{bB}	32,313 ± 0,101 ^{aA}	0,03 ± 0,00 ^{aB}	3,1417 ± 0,3240 ^{aA}
	50-37,5-12,5	0,988 ± 0,010 ^{aB}	5,128 ± 0,006 ^{aB}	3,27 ± 0,77 ^{bB}	44,096 ± 0,085 ^{aA}	0,03 ± 0,00 ^{aB}	3,5490 ± 0,1424 ^{aA}
	50-25-25	1,000 ± 0,012 ^{aB}	4,429 ± 0,006 ^{aB}	2,73 ± 0,77 ^{aB}	44,522 ± 0,028 ^{aA}	0,02 ± 0,00 ^{aB}	4,8964 ± 0,9322 ^{aA}
	50-12,5-37,5	0,997 ± 0,006 ^{aB}	4,124 ± 0,007 ^{aB}	2,18 ± 0,77 ^{cB}	44,253 ± 0,023 ^{aA}	0,02 ± 0,00 ^{aB}	12,0164 ± 1,5258 ^{aA}
	50-0-50	0,992 ± 0,009 ^{aB}	3,850 ± 0,010 ^{aB}	1,64 ± 0,77 ^{cB}	41,752 ± 0,336 ^{aA}	0,02 ± 0,00 ^{aB}	14,0227 ± 3,4162 ^{aA}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τις αναλογίες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού. Οι γκριζες στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα στον Πίνακα 20, το πρότυπο διάλυμα HPMC εμφάνισε πολύ χαμηλό ιξώδες (2,73 mPa·s) σε συνδυασμό με υψηλή επιφανειακή τάση (44,628 mN/m), οι οποίες είναι επιθυμητές ιδιότητες για μία επικάλυψη. Ειδικότερα, η υψηλή

επιφανειακή τάση σε συνδυασμό με το χαμηλό ιξώδες διασφαλίζουν την καλή ροή και την επίτευξη επιτυχούς επίστρωσης (Tracton, 2007b).

Οι τελικές μεμβράνες που περιείχαν μόνο HPMC εμφάνισαν σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία (1,7216 g H₂O/100 g μεμβράνης) (Πίνακας 20), το οποίο ως γνωστόν αποτελεί θετικό παράγοντα για την αντιμικροβιακή δράση των μεμβρανών και κατ' επέκταση για τη διάρκεια ζωής των προϊόντων (Ahmed et al., 2014; Bizymis, Giannou, & Tzia, 2023; Choi, Singh, & Lee, 2016; N. Kumar et al., 2020). Το πάχος των μεμβρανών με βάση HPMC ήταν επίσης μικρό (0,04 mm) (Πίνακας 20). Πρέπει να σημειωθεί ότι η τυπική απόκλιση των μετρήσεων πάχους προέκυψε μηδενική σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις των δειγμάτων με βασικό υλικό την HPMC, επειδή οι επαναλαμβανόμενες μετρήσεις προέκυπταν σχεδόν πάντα ίσες μέχρι το δεύτερο δεκαδικό ψηφίο που αντιστοιχούσε στην ικανότητα μέτρησης του χρησιμοποιούμενου οργάνου. Εάν είχε χρησιμοποιηθεί όργανο μεγαλύτερης ανάλυσης, θα εμφανίζονταν ενδεχομένως διαφορές μεταξύ των μετρήσεων στο τρίτο δεκαδικό ψηφίο. Ωστόσο, κρίθηκε υπεραρκετή η λήψη των μετρήσεων με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων, που αντιστοιχούν στην ικανότητα του οργάνου, αφού οι τιμές που ελήφθησαν ήταν πολύ μικρότερες του ορίου των 0,25 mm, κάτω από το οποίο θεωρούνται λεπτές οι μεμβράνες. Μάλιστα, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με αυτά των Perone et al. (2013) που μελέτησαν επίσης μεμβράνες HPMC, οι παρούσες μεμβράνες παρουσίασαν μικρότερο πάχος.

Η HPMC ως βασικό υλικό εμφάνισε σημαντικές διαφορές από τη CH σε όλες σχεδόν τις ιδιότητες. Όσον αφορά τα διαλύματα, αυτά που περιείχαν HPMC παρουσίασαν σημαντικά χαμηλότερο ιξώδες σε όλες τις περιπτώσεις και υψηλότερη πυκνότητα και pH από τα αντίστοιχα διαλύματα CH (με μόνη εξαίρεση το pH των 50-0-50). Όσον αφορά τις τελικές μεμβράνες, στις περισσότερες περιπτώσεις αυτές που περιείχαν HPMC είχαν σημαντικά χαμηλότερη υγρασία από τις αντίστοιχες μεμβράνες CH.

Η προσθήκη CNC και CD στην HPMC προκάλεσε αλλαγές στο ήδη χαμηλό ιξώδες ($p < 0,05$) του βασικού διαλύματος (Πίνακας 20). Τα υψηλότερα επίπεδα CNC οδήγησαν σε μικρές αυξήσεις των τιμών του ιξώδους, ενώ υψηλότερα επίπεδα CD οδήγησαν σε μικρές μειώσεις. Ωστόσο, στις περιπτώσεις των δειγμάτων 50-12,5-37,5 και 50-0-50, το ιξώδες των διαλυμάτων έγινε τόσο χαμηλό (2,18 mPa·s και 1,64 mPa·s αντίστοιχα) που δεν σχηματίστηκαν ενιαίες μεμβράνες. Αν και το χαμηλό ιξώδες είναι επιθυμητό για τον ευκολότερο χειρισμό των διαλυμάτων, σε ακραίες περιπτώσεις μπορεί να προκύψουν ρωγμές και επιφανειακά ελαττώματα στις τελικώς διαμορφωμένες μεμβράνες (Tracton, 2007b).

Η προσθήκη CNC και CD στη CH προκάλεσε σημαντική μείωση του ιξώδους του βασικού διαλύματος (π.χ. από 167,34 mPa·s στο βασικό διάλυμα σε 40,67 mPa·s στην αναλογία 50-25-25), το οποίο παρέμεινε όμως σε σχετικά υψηλά επίπεδα συγκρινόμενο με το ιξώδες των διαλυμάτων HPMC.

Όλα τα διαλύματα, και με τα δύο βασικά υλικά, έδειξαν συγκρίσιμες και σχετικά υψηλές τιμές επιφανειακής τάσης που θεωρείται πλεονεκτικό χαρακτηριστικό για τη διαδικασία της επικάλυψης.

Με την προσθήκη CNC και CD η υγρασία αυξήθηκε στις σύνθετες μεμβράνες HPMC και περισσότερο με την προσθήκη CD (από 1,7216 g H₂O/100 g μεμβράνης στο βασικό διάλυμα σε 12,0164 g H₂O/100 g μεμβράνης και 14,0227 g H₂O/100 g μεμβράνης για τις αναλογίες 50-12,5-37,5 και 50-0-50 αντίστοιχα). Η αύξηση περιεκτικότητας σε υγρασία ήταν ένας από τους λόγους (πέραν του χαμηλού ιξώδους του διαλύματος) μη σχηματισμού αποδεκτής μεμβράνης στην περίπτωση της HPMC-CNC-CD που η αναλογία CD υπερέβη την αντίστοιχη CNC (Εικόνα 17). Το επίπεδο υγρασίας μίας μεμβράνης εξαρτάται από την περιεκτικότητα των επιφανειοδραστικών της και από τη χημική της δομή. Με την προσθήκη CD, η πολικότητα των επιφανειοδραστικών μειώθηκε και αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της υγρασίας των μεμβρανών HPMC. Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία οδήγησε στη μείωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ CD και HPMC (χαμηλότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ ομάδων υδρογόνου στο υδροκολλοειδές και πολικών ομάδων των επιφανειοδραστικών) και, ως αποτέλεσμα, εμπόδισε τον σχηματισμό ισχυρών δεσμών μεταξύ τους (Bizymis et al., 2023; Ghadermazi et al., 2019; Simionato et al., 2019; Song et al., 2021).

Τέλος, το πάχος των τελικών εδώδιμων μεμβρανών μειώθηκε ελαφρώς και για τα δύο βασικά υλικά, ιδιαίτερα με την προσθήκη CD, αλλά αυτή η μείωση δεν ήταν στατιστικά σημαντική (η μέγιστη μείωση στο αρχικό πάχος 0,04 mm ήταν κατά 0,02 mm).

3.3.2. Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών

Ο Πίνακας 21 παρουσιάζει τις τιμές των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίστηκαν από CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD σε διάφορες αναλογίες. Σκοπός ήταν προφανώς να επιτευχθούν χαμηλές τιμές τόσο για την OP όσο και για τη WVP.

Πίνακας 21: Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD.

Δείγμα	Αναλογία Υλικών	OP (g·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹ ·m ⁻¹) · 10 ⁻¹²	WVP (g·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹ ·m ⁻¹) · 10 ⁻⁹
CH-CNC-CD	100-0-0	2,99 ± 0,11 ^{aA}	2,20 ± 0,09 ^{aA}
	50-50-0	2,06 ± 0,02 ^{bA}	2,07 ± 0,04 ^{bA}
	50-37,5-12,5	1,89 ± 0,09 ^{bA}	1,98 ± 0,07 ^{bA}
	50-25-25	1,65 ± 0,02 ^{cA}	1,51 ± 0,09 ^{cA}
	50-12,5-37,5	1,48 ± 0,04 ^{dA}	1,80 ± 0,04 ^{bA}
	50-0-50	0,99 ± 0,20 ^{eA}	1,78 ± 0,01 ^{bA}
HPMC-CNC-CD	100-0-0	1,98 ± 0,08 ^{aB}	1,84 ± 0,01 ^{aB}
	50-50-0	1,71 ± 0,02 ^{bB}	1,69 ± 0,03 ^{bB}
	50-37,5-12,5	1,60 ± 0,03 ^{bB}	1,72 ± 0,00 ^{bB}
	50-25-25	1,23 ± 0,04 ^{cB}	1,18 ± 0,01 ^{cB}
	50-12,5-37,5	-	-
	50-0-50	-	-

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές (p < 0,05) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τις αναλογίες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού.]

Οι εδώδιμες μεμβράνες που περιείχαν μόνο HPMC παρουσίασαν αρκετά χαμηλές τιμές OP ($1,98 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) και WVP ($1,84 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), αν και τέτοιες μεμβράνες τείνουν να αυξάνουν τη σχετική υγρασία, να δημιουργούν δεσμούς με το νερό, και κατά συνέπεια να αυξάνουν τους ρυθμούς μετάδοσης του νερού (Bizymis et al., 2023; Fernández-Catalán et al., 2021; Ghadermazi et al., 2019; Millo et al., 2021; Sothornvit, 2021). Επιπλέον, σε σύγκριση με άλλες μελέτες με βασικό υλικό την HPMC, όπως των Basch et al. (2013) (σε συνδυασμό με νισίνη, σορβικό κάλιο και άμυλο ταπιόκας) και Perone et al. (2013) (σε συνδυασμό με έλαιο δεντρολίβανου), η παρούσα μελέτη παρουσίασε χαμηλότερες τιμές OP και WVP. Επίσης, οι μεμβράνες HPMC παρουσίασαν σημαντικά χαμηλότερες τιμές OP και WVP σε σύγκριση με τις CH.

Οι τιμές OP και WVP μειώθηκαν σημαντικά ($p < 0,05$) με την προσθήκη CNC και CD και στα δύο είδη μεμβρανών (π.χ. για αναλογία 50-25-25, η OP ήταν $1,65 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ και η WVP $1,51 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ στις CH-CNC-CD, και η OP ήταν $1,23 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ και η WVP $1,18 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ στις HPMC-CNC-CD). Αυτό σχετίζεται με την υψηλή κρυσταλλικότητα και τη χαμηλή υγροσκοπικότητα της CNC, καθώς οι μη κρυσταλλικές περιοχές ευνοούν τη μεταφορά οξυγόνου και νερού (Bilbao-Sainz, Avena-Bustillos, Wood, Williams, & McHugh, 2010a; El-Wakil et al., 2015). Έτσι, η αύξηση της κρυσταλλικής περιοχής, λόγω του δικτύου δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται, οδηγεί σε εδώδιμες μεμβράνες με υψηλή σταθερότητα και χαμηλή διαπερατότητα (Hubbe et al., 2017; Nguyet et al., 2016). Από την άλλη πλευρά η CD, λόγω της υδρόφοβης φύσης της, παρέχει υψηλό φράγμα υγρασίας και αντοχή στο νερό (Elsabee & Abdou, 2013).

Από τα αποτελέσματα συμπεραίνεται ότι η CD βελτιώνει τις ιδιότητες φραγμού σε μεγαλύτερο βαθμό από τη CNC φτάνοντας σε μείωση 38% της OP και σε μείωση 36% της WVP για αναλογία CD 25%. Ωστόσο, στην περίπτωση των μεμβρανών HPMC-CNC-CD, με 25% αναλογία της CD η επιφάνειά τους δεν ήταν ομοιογενής ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις CD δεν σχηματίστηκαν καθόλου ενιαίες μεμβράνες (Εικόνα 17).

3.3.3. Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι οπτικές ιδιότητες που μετρήθηκαν για όλες τις μεμβράνες είναι η διαφορά χρώματος με μία λευκή πλάκα (ΔE), ο δείκτης λευκότητας (WI), το χρώμα (C^*), ο δείκτης κίτρινου χρώματος (YI) και η διαφάνεια.

Πίνακας 22: Οπτικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD.

Δείγμα	Αναλογία Υλικών	ΔΕ	WI (%)	C*	YI	Διαφάνεια (Abs·mm ⁻¹ , 550 nm)
CH-CNC-CD	100-0-0	36,17 ± 0,33 ^{aA}	58,87 ± 0,33 ^{aA}	1,61 ± 0,03 ^{aA}	3,55 ± 0,02 ^{aA}	1,350 ± 0,106 ^{aA}
	50-50-0	30,37 ± 0,08 ^{aA}	60,39 ± 0,09 ^{aA}	1,47 ± 0,03 ^{aA}	3,29 ± 0,08 ^{aA}	11,113 ± 0,265 ^{aA}
	50-37,5-12,5	47,59 ± 2,86 ^{aA}	65,79 ± 1,69 ^{aA}	1,41 ± 0,69 ^{aA}	3,22 ± 0,24 ^{bA}	17,450 ± 1,803 ^{aA}
	50-25-25	39,17 ± 3,27 ^{aA}	69,80 ± 1,18 ^{aA}	1,39 ± 0,18 ^{aA}	3,16 ± 0,37 ^{cA}	13,250 ± 0,354 ^{aA}
	50-12,5-37,5	33,56 ± 2,38 ^{aA}	66,01 ± 1,85 ^{aA}	1,44 ± 0,85 ^{aA}	3,07 ± 0,61 ^{dA}	5,867 ± 1,461 ^{aA}
	50-0-50	28,29 ± 0,09 ^{aA}	63,02 ± 0,09 ^{aA}	1,45 ± 0,03 ^{aA}	3,28 ± 0,06 ^{bA}	1,833 ± 0,094 ^{aA}
HPMC-CNC-CD	100-0-0	31,99 ± 3,16 ^{aB}	63,06 ± 3,17 ^{aB}	2,23 ± 0,03 ^{aB}	3,10 ± 0,35 ^{aB}	0,833 ± 0,047 ^{aB}
	50-50-0	34,40 ± 0,23 ^{aB}	60,63 ± 0,23 ^{aB}	1,49 ± 0,21 ^{aB}	2,63 ± 0,52 ^{aB}	0,900 ± 0,141 ^{aB}
	50-37,5-12,5	30,37 ± 0,19 ^{aB}	60,87 ± 0,21 ^{aB}	1,41 ± 0,15 ^{aB}	1,02 ± 0,74 ^{bB}	1,233 ± 0,141 ^{aB}
	50-25-25	27,41 ± 1,05 ^{aB}	63,35 ± 1,05 ^{aB}	1,80 ± 0,10 ^{aB}	1,86 ± 0,64 ^{cB}	1,800 ± 0,071 ^{aB}
	50-12,5-37,5	30,92 ± 0,17 ^{aB}	60,04 ± 0,17 ^{aB}	0,54 ± 0,05 ^{aB}	0,07 ± 0,05 ^{dB}	12,425 ± 0,318 ^{aB}
	50-0-50	36,63 ± 0,02 ^{aB}	58,36 ± 0,02 ^{aB}	0,64 ± 0,01 ^{aB}	1,22 ± 0,01 ^{bB}	8,975 ± 0,318 ^{aB}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τις αναλογίες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού.]

Όλες οι μεμβράνες HPMC έδειξαν συγκρίσιμες τιμές ΔΕ και WI. Ήταν, επίσης, αρκετά διαφανείς, όπως φαίνεται και από τον συνδυασμό των χαμηλών τιμών C* και YI με τις υψηλές τιμές WI (Πίνακας 22). Αυτό ήταν αναμενόμενο καθώς η HPMC είναι ένα πολύ διαφανές πολυμερές (Bizymis et al., 2023; Ghadermazi et al., 2019; Marudova et al., 2021). Επιπλέον, σε σύγκριση με άλλες μελέτες με την HPMC ως βασικό υλικό (Basch et al., 2013) (σε συνδυασμό με νισίνη, σορβικό κάλιο και άμυλο ταπίόκας), οι μεμβράνες παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές YI και υψηλότερη διαφάνεια.

Επίσης, σε σύγκριση με τις απλές μεμβράνες CH, οι απλές HPMC υπερτερούσαν ελαφρώς στις ιδιότητες ΔΕ, WI και YI ενώ στις υπόλοιπες υπερτερούσαν ελαφρώς οι CH. Ένας παράγοντας που συνετέλεσε στους υψηλότερους δείκτες ΔΕ και YI των CH μεμβρανών ήταν το ανοιχτό κίτρινο χρώμα τους.

Με την προσθήκη CNC και CD στα διαλύματα και των δύο ειδών μεμβρανών οι περισσότερες ιδιότητες είτε βελτιώθηκαν είτε παρέμειναν στα ίδια επίπεδα, με αποτέλεσμα, γενικά, να προκύψουν βελτιωμένες σύνθετες μεμβράνες (Πίνακας 22). Η προσθήκη CNC και CD μείωσε τις τιμές YI και ενίσχυσε τη διαφάνεια, με την αύξηση της CD να επηρεάζει περισσότερο τις HPMC μεμβράνες (π.χ. στην αναλογία 50-12,5-37,5, οι τιμές για YI και διαφάνεια ήταν 3,07 και 5,867 Abs·mm⁻¹ αντίστοιχα στις CH-CNC-CD, και 0,07 και 12,425 Abs·mm⁻¹ αντίστοιχα στις HPMC-CNC-CD). Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να αποδοθούν στη λεπτή διασπορά της CNC και της CD στις μήτρες HPMC και CH, που οδήγησε σε ομοιογενείς μεμβράνες με υψηλότερες τιμές διαφάνειας (Bilbao-Sainz et al., 2011; Bizymis et al., 2023). Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι οι τιμές C* μειώθηκαν με την προσθήκη CNC και CD (ενδεικτικά, από 1,61 και 2,23 στις βασικές μεμβράνες CH και HPMC αντίστοιχα, σε 1,39 και 1,80 στις CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD αντίστοιχα, στην αναλογία 50-25-25), οδηγώντας σε χαμηλότερη ένταση χρώματος, που αποτελεί προφανώς θετικό παράγοντα για τις εδώδιμες μεμβράνες (Pathare et al., 2012).

3.3.4. Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι εδώδιμες μεμβράνες με ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες μπορούν να προστατεύσουν τα τρόφιμα από μηχανικές και φυσικές καταπονήσεις και να παρατείνουν τη διάρκεια ζωής τους. Οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών που μετρήθηκαν είναι η μέγιστη δύναμη θραύσης (F), η παραμόρφωση στη θραύση (D), ο συντελεστής θραύσης, το μέτρο ελαστικότητας, το ποσοστό επιμήκυνσης στη θραύση (ϵ) και η τάση θραύσης (σ).

Πίνακας 23: Μηχανικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD.

Δείγμα	Αναλογία Υλικών	F (N)	D (mm)	Συντελεστής Θραύσης (N/mm)	Μέτρο Ελαστικότητας (N/mm)	ϵ (%)	σ (MPa)
CH-CNC-CD	100-0-0	23,94 ± 3,75 ^{aA}	5,20 ± 0,25 ^{aA}	598,55 ± 93,85 ^{aA}	4,60 ± 0,50 ^{aA}	25,98 ± 1,24 ^{aA}	1,22 ± 0,19 ^{aA}
	50-50-0	21,71 ± 0,14 ^{aA}	3,99 ± 0,03 ^{aA}	542,72 ± 3,52 ^{aA}	5,44 ± 0,00 ^{bA}	19,95 ± 0,14 ^{aA}	1,11 ± 0,01 ^{aA}
	50-37,5-12,5	19,31 ± 1,13 ^{aA}	3,36 ± 0,08 ^{aA}	482,83 ± 28,31 ^{aA}	5,76 ± 0,47 ^{bA}	16,78 ± 0,39 ^{aA}	0,98 ± 0,06 ^{aA}
	50-25-25	15,28 ± 2,54 ^{bA}	3,39 ± 0,31 ^{aA}	438,12 ± 15,94 ^{bA}	4,49 ± 0,34 ^{cA}	16,95 ± 1,56 ^{aA}	0,78 ± 0,13 ^{aA}
	50-12,5-37,5	12,84 ± 4,70 ^{bA}	3,24 ± 0,73 ^{aA}	360,65 ± 61,36 ^{cA}	3,90 ± 0,57 ^{dA}	16,18 ± 3,64 ^{aA}	0,65 ± 0,24 ^{aA}
	50-0-50	20,90 ± 2,74 ^{aA}	5,62 ± 0,30 ^{aA}	696,57 ± 91,22 ^{dA}	3,71 ± 0,29 ^{dA}	28,08 ± 1,52 ^{aA}	1,06 ± 0,14 ^{aA}
HPMC-CNC-CD	100-0-0	14,29 ± 0,07 ^{aB}	4,08 ± 0,04 ^{aB}	476,37 ± 2,31 ^{aB}	3,51 ± 0,01 ^{aB}	20,38 ± 0,18 ^{aA}	0,73 ± 0,00 ^{aB}
	50-50-0	13,19 ± 0,06 ^{aB}	2,57 ± 0,04 ^{aB}	439,51 ± 2,12 ^{aB}	5,14 ± 0,10 ^{bB}	12,83 ± 0,18 ^{aA}	0,67 ± 0,00 ^{aB}
	50-37,5-12,5	13,44 ± 2,39 ^{aB}	2,82 ± 0,28 ^{aB}	447,93 ± 79,54 ^{aB}	4,75 ± 0,38 ^{bB}	14,08 ± 1,38 ^{aA}	0,68 ± 0,12 ^{aB}
	50-25-25	7,77 ± 2,06 ^{bB}	2,54 ± 0,28 ^{aB}	388,41 ± 102,79 ^{bB}	3,04 ± 0,48 ^{cB}	12,68 ± 1,38 ^{aA}	0,40 ± 0,10 ^{aB}
	50-12,5-37,5	-	-	-	-	-	-
	50-0-50	-	-	-	-	-	-

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τις αναλογίες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού.]

Οι μεμβράνες που περιείχαν μόνο HPMC ήταν εύκαμπτες και έδειξαν αρκετά υψηλή μηχανική αντοχή. Μάλιστα, οι τιμές όλων των ιδιοτήτων που μετρήθηκαν ήταν υψηλές (Πίνακας 23). Αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί με παρόμοιες μελέτες, σύμφωνα με τις οποίες η HPMC παρέχει καλές μηχανικές ιδιότητες και σταθερή δομή (Ding et al., 2015; Ghadermazi et al., 2019; Navarro-Tarazaga, Massa, & Pérez-Gago, 2011; Osorio, Molina, Matiacevich, Enrione, & Skurtys, 2011). Ωστόσο, οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών CH ήταν ανώτερες από εκείνες των HPMC.

Η προσθήκη CNC προκάλεσε μία μικρή, αλλά όχι στατιστικά σημαντική, υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων μεμβρανών CH και HPMC. Αυτό μπορεί να είναι μία ένδειξη μη ισχυρών αλληλεπιδράσεων στην επιφάνεια των σωματιδίων της CNC, λόγω των μικρών τους διαστάσεων. Επιπλέον, η CNC είναι δραστική ακόμη και σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση. Αυτή είναι η κύρια αιτία για την παρατηρούμενη μείωση του συντελεστή ϵ (Bilbao-Sainz et al., 2011; Bizymis et al., 2023).

Η προσθήκη CD προκάλεσε επίσης μία υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων. Η πιο μειωμένη μηχανική αντοχή παρουσιάστηκε στις σύνθετες μεμβράνες HPMC με 25% αναλογία της CD, πιθανόν λόγω των μη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων HPMC και CD (ενδεικτικά η F, από 23,94 N και 14,29 N στις βασικές μεμβράνες CH και HPMC αντίστοιχα, μειώθηκε σε 15,28 N και 7,77 N στις CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD αντίστοιχα, αναλογίας 50-25-25).

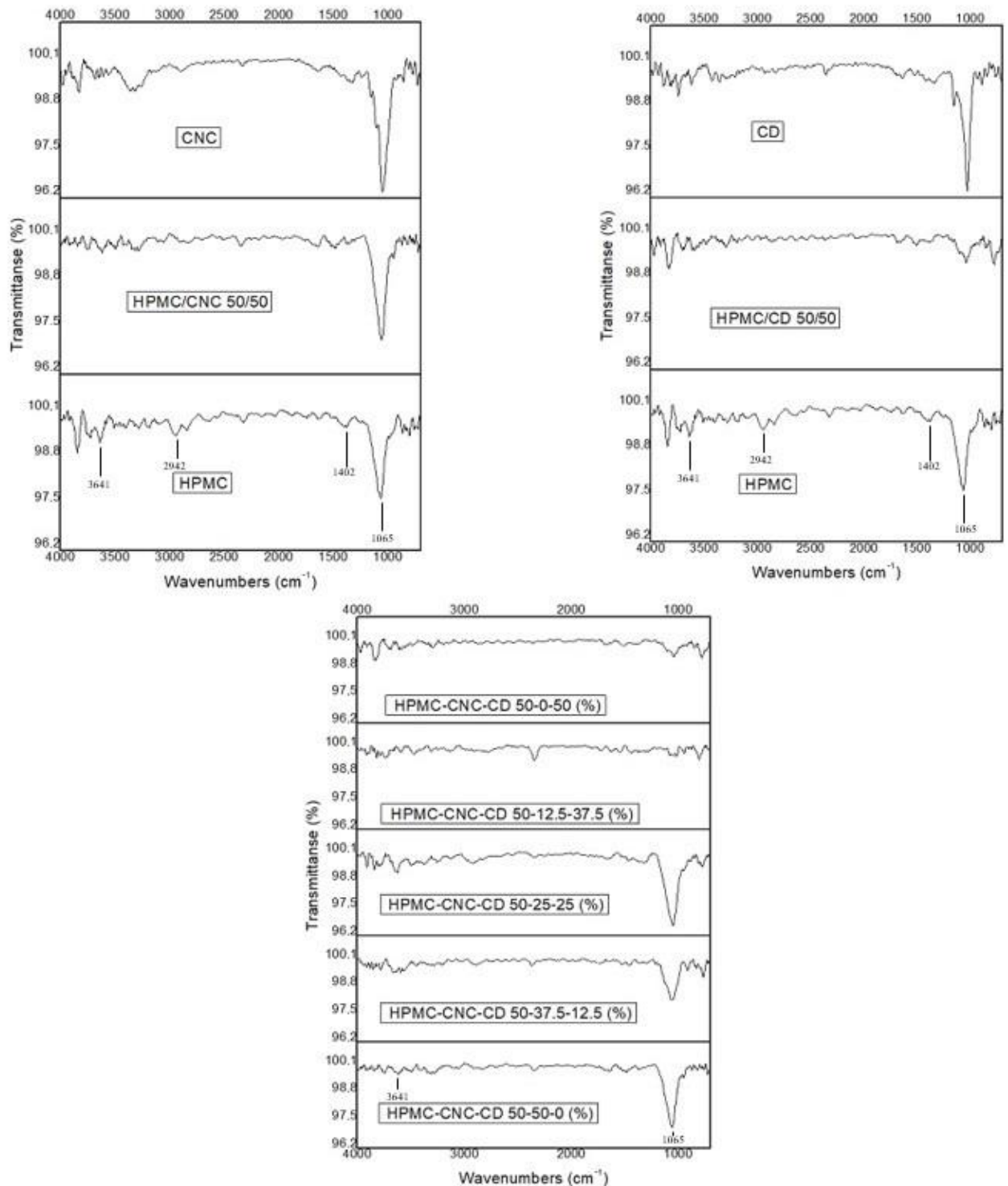
Από τη σύγκριση μεταξύ CNC και CD προκύπτει ότι οι μεμβράνες που περιείχαν CNC έδειξαν σε ορισμένες περιπτώσεις υψηλότερη μηχανική αντοχή από τις μεμβράνες με CD, καθώς οι νανοκρύσταλλοι δημιουργούν πιο αποτελεσματική μεταφορά φορτίου, οδηγώντας έτσι σε πιο ομοιόμορφη κατανομή τάσεων και σε αυξημένη σταθερότητα (Bizymis et al., 2023; Khan et al., 2012).

3.3.5. Μικροδομικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών HPMC-CNC-CD

Ανάλυση FTIR

Οι τύποι δεσμών μεταξύ των συστατικών HPMC, CNC και CD μελετήθηκαν με μετρήσεις FTIR στις τελικές εδώδιμες μεμβράνες.

Το Διάγραμμα 3 απεικονίζει τα φάσματα FTIR των διαφορετικών τελικών εδώδιμων μεμβρανών.



Διάγραμμα 3: Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR) εδώδιμων μεμβρανών HPMC-CNC-CD.

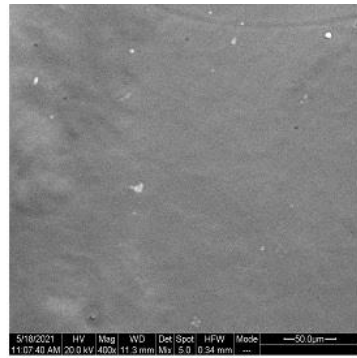
Σύμφωνα με το φάσμα FTIR της απλής μεμβράνης HPMC, υπάρχει μία ευρεία περιοχή κορυφών απορρόφησης, με το κέντρο της στα 3641 cm^{-1} , η οποία σχετίζεται με τις δονήσεις τάνυσης των ομάδων O-H και με τους διαμοριακούς και ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου. Η κορυφή της απορρόφησης η οποία εμφανίζεται στα 2942 cm^{-1}

αποδίδεται στην τάνυση της ομάδας C-H, ενώ η κορυφή απορρόφησης στα 1402 cm^{-1} αποδίδεται στις ασύμμετρες δονήσεις κάμψης της ομάδας CH_3 . Τέλος, η κορυφή απορρόφησης στα 1065 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις τάνυσης της αιθερομάδας C-O-C (Bizymis et al., 2023; Ding et al., 2015; Khan et al., 2012).

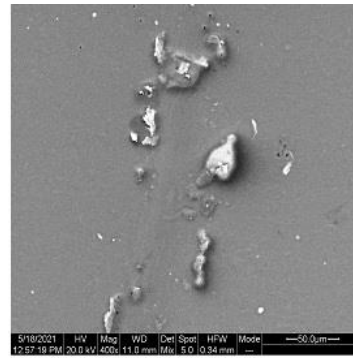
Τα αποτελέσματα στο Διάγραμμα 3 δείχνουν ότι δεν σημειώθηκαν χημικές αντιδράσεις μεταξύ HPMC, CNC και CD κατά την παραγωγή των σύνθετων μεμβρανών, καθώς τα φάσματα FTIR δεν παρουσίασαν ουσιαστικές διαφορές πέραν μίας γενικής μείωσης της έντασης των κορυφών και μίας έντονης μεταβολής μόνο στην κορυφή απορρόφησης στα 1065 cm^{-1} . Συγκεκριμένα, η προσθήκη CNC στα δείγματα HPMC προκάλεσε σημαντική αύξηση σε αυτήν την κορυφή, ενώ η προσθήκη CD προκάλεσε μείωση της κορυφής και σχεδόν μηδενισμό της σε υψηλές αναλογίες CD (50-12,5-37,5 και 50-0-50).

Ανάλυση SEM

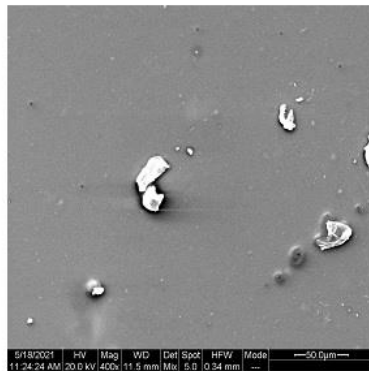
Οι εικόνες SEM των τελικών εδώδιμων μεμβρανών HPMC, HPMC/CNC, HPMC/CD, HPMC-CNC-CD απεικονίζουν την κατανομή των συστατικών στην επιφάνειά τους (Εικόνα 18).



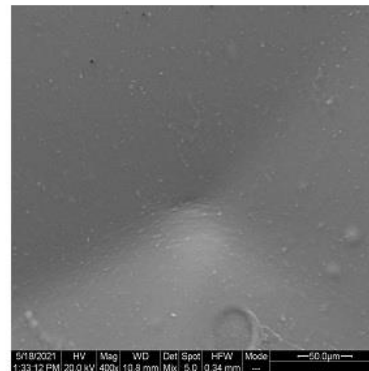
(i)
HPMC
1% w/v



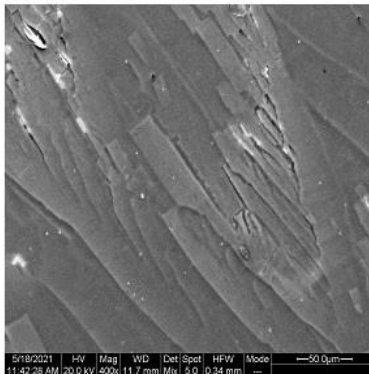
(iv)
HPMC-CNC-CD
50-37.5-12.5



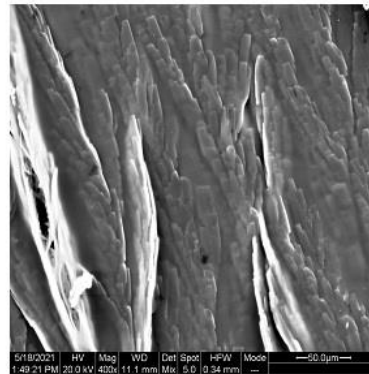
(ii)
HPMC/CNC
50/50



(v)
HPMC-CNC-CD
50-25-25



(iii)
HPMC/CD
50/50



(vi)
HPMC-CNC-CD
50-12.5-37.5

Εικόνα 18: Εικόνες SEM της επιφάνειας διαφορετικών εδώδιμων μεμβρανών HPMC-CNC-CD.

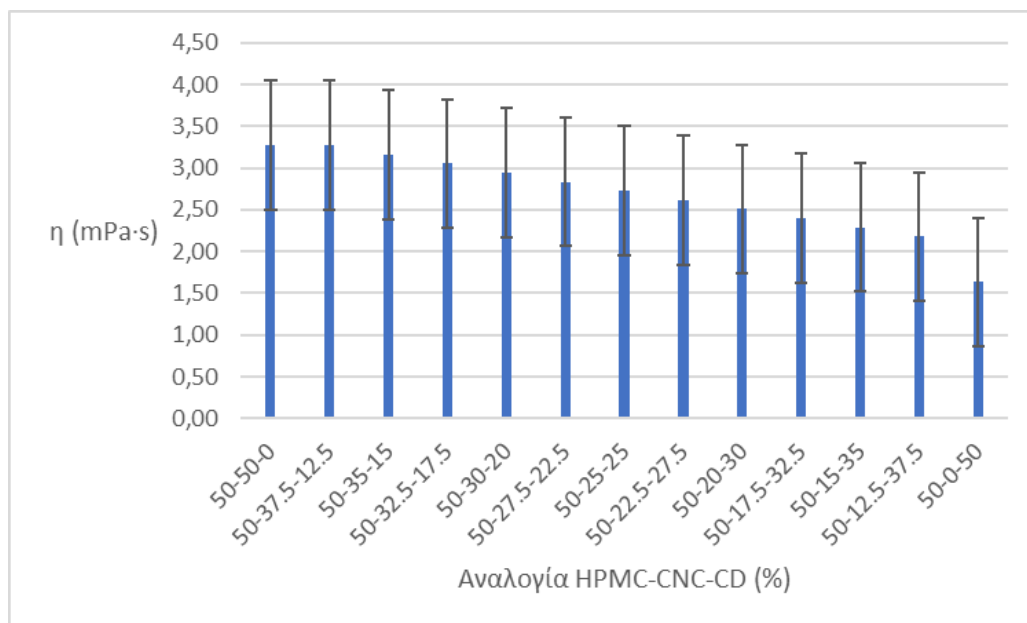
Η καθαρή μεμβράνη HPMC εμφανίζει μία λεία και αρκετά ομοιογενή δομή. Κατά την προσθήκη της, η CNC κατανεμήθηκε ομοιόμορφα εντός της πολυμερικής μήτρας (Εικόνα 18, ii). Ωστόσο, ορισμένα από τα νανοσωματίδια συσσωματώθηκαν, οπότε δημιουργήθηκαν κρύσταλλοι στην επιφάνεια, προφανώς λόγω του σχηματισμού ενός συμπλόκου πολυηλεκτρολύτη-μακροϊόντος (PMC) μεταξύ CNC και HPMC (Bizymis

et al., 2023; Deng et al., 2017; Gounga et al., 2007; Khan et al., 2012; Rosenbloom & Zhao, 2021; Hezhong Wang & Roman, 2011). Το ίδιο ισχύει για το δείγμα HPMC-CNC-CD 50-37,5-12,5 (Εικόνα 18, iv). Από την άλλη πλευρά, με την προσθήκη CD σε υψηλές αναλογίες (50% και 37,5%), δημιουργήθηκε μία τραχύτερη επιφάνεια με ρωγμές, λόγω της έλλειψης ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων HPMC και CD (Εικόνα 18, iii και vi). Τέλος, στην επιφάνεια της μεμβράνης HPMC-CNC-CD αναλογίας 50-25-25 (Εικόνα 18, v) παρατηρήθηκαν βαθουλώματα και ανομοιομορφίες, ενδεικτικά της ανομοιογένειας της μεμβράνης (Εικόνα 17).

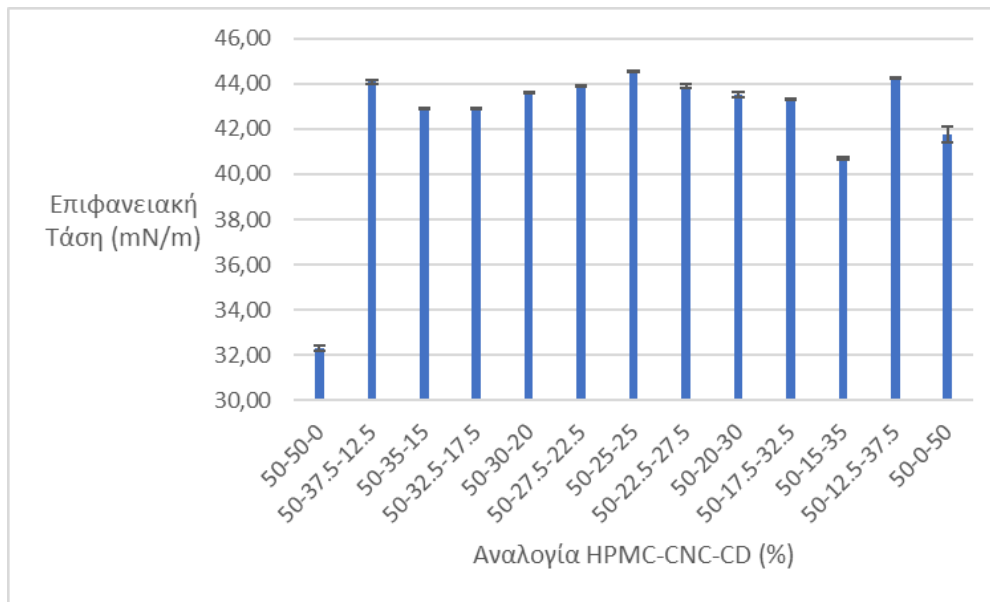
3.3.6. Διερεύνηση των αναλογιών HPMC-CNC-CD για τον σχηματισμό εδώδιμων μεμβρανών

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρασκευής μεμβρανών με διαφορετικές αναλογίες HPMC-CNC-CD, το μείγμα 50-12,5-37,5 δεν σχημάτισε αποδεκτή μεμβράνη ενώ το μείγμα 50-25-25 σχημάτισε ανομοιογενή μεμβράνη. Κατά συνέπεια, επιλέχθηκε να μελετηθούν οκτώ επιπλέον αναλογίες, τέσσερις μεταξύ 50-12,5-37,5 και 50-25-25 και τέσσερις μεταξύ 50-25-25 και 50-37,5-12,5. Το ιξώδες και η επιφανειακή τάση μετρήθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις, με στόχο να προσδιοριστεί το ελάχιστο ιξώδες για τον αποδεκτό σχηματισμό εδώδιμης μεμβράνης HPMC-CNC-CD, σε συνδυασμό με υψηλή επιφανειακή τάση (Bizymis et al., 2023; Tracton, 2007b).

Το Διάγραμμα 4 και το Διάγραμμα 5 απεικονίζουν τα αποτελέσματα για το ιξώδες και την επιφανειακή τάση.



Διάγραμμα 4: Μεταβολή του ιξώδους (η) του διαλύματος HPMC-CNC-CD με βάση τη μεταβολή των αναλογιών των συστατικών του διαλύματος.



Διάγραμμα 5: Μεταβολή της επιφανειακής τάσης του διαλύματος HPMC-CNC-CD με βάση τη μεταβολή των αναλογιών των συστατικών του διαλύματος.

Τα αποτελέσματα στο Διάγραμμα 5 δείχνουν ότι η προσθήκη CD, σε διάφορες αναλογίες, αύξησε την επιφανειακή τάση του μείγματος HPMC-CNC-CD και τη διατήρησε μεταξύ 40 και 45 mN/m.

Επίσης, η αύξηση του ποσοστού της CD οδήγησε σε αντίστοιχη μείωση του ιξώδους, η οποία θεωρείται γενικώς θετική, εφόσον οι τιμές του ιξώδους δεν μειώνονται κάτω από το ελάχιστο αποδεκτό όριο. Με βάση την Εικόνα 17 και το Διάγραμμα 4, το ελάχιστο ιξώδες για τον σχηματισμό μίας αποδεκτής μεμβράνης είναι 2,40 mPa·s, που αντιστοιχεί σε αναλογία 50-17,5-32,5 και το ελάχιστο ιξώδες για τον σχηματισμό ομοιογενούς μεμβράνης είναι 2,94 mPa·s, που αντιστοιχεί σε αναλογία 50-30-20. Επομένως, η αναλογία CD στο μείγμα HPMC-CNC-CD θα πρέπει να είναι έως 32,5% για να σχηματιστεί αποδεκτή μεμβράνη και έως 20% για να σχηματιστεί ομοιογενής μεμβράνη.

3.4. Σύγκριση της χρήσης της πουλλουλάνης (P) 1% w/v ως βασικό υλικό με τη χρήση της CH 1% w/v και της HPMC 1% w/v, μελέτη των τριαδικών μεμβρανών P-CNC-CD, CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD και εύρεση ακριβούς αναλογίας συστατικών και ελάχιστου ιξώδους του διαλύματος P-CNC-CD για τη δημιουργία ομοιόμορφης μεμβράνης

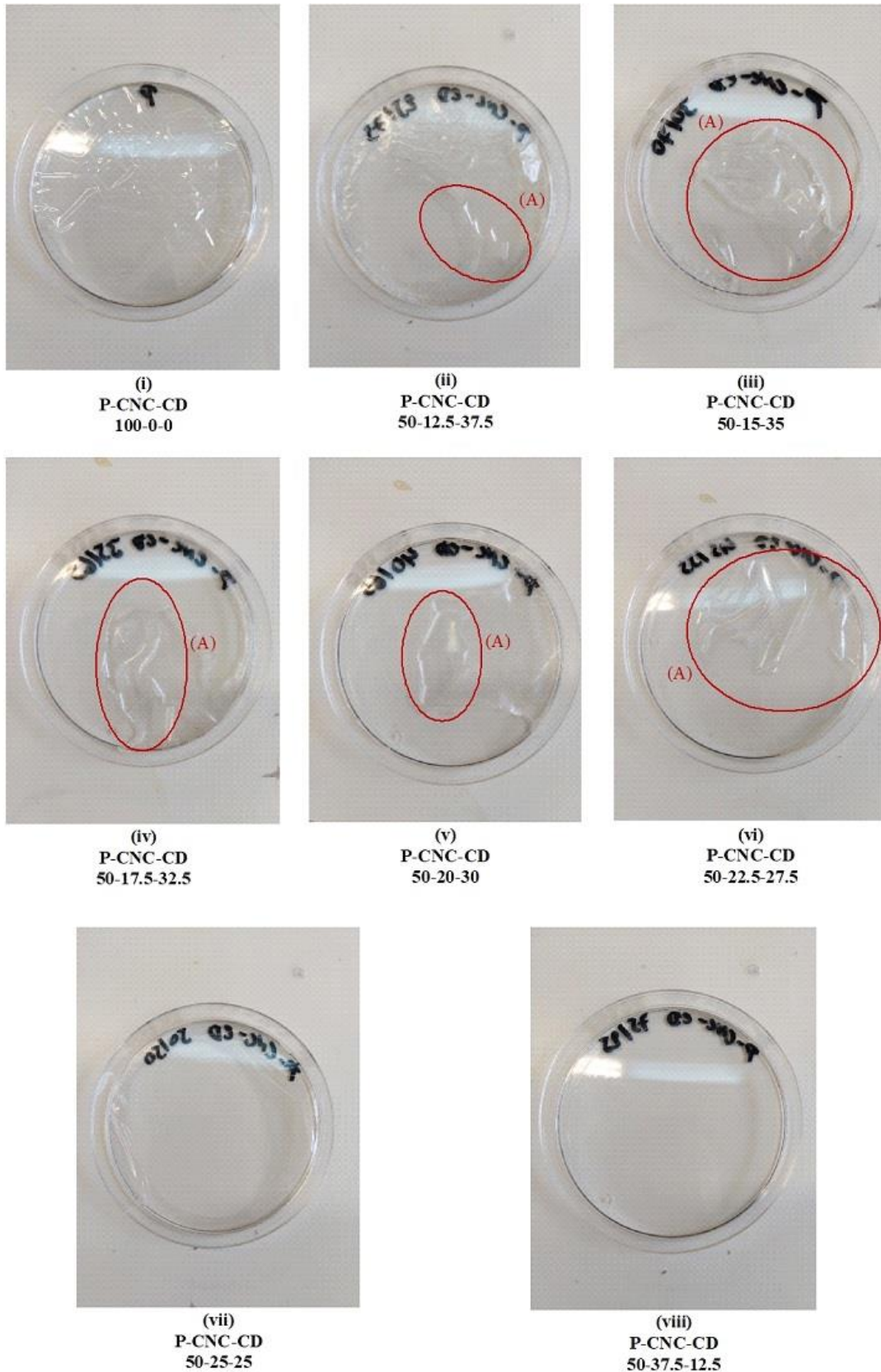
Το κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνει τη μελέτη για ένα ακόμη βασικό υλικό, την πουλλουλάνη (P), και τη σύγκρισή της με τη CH και την HPMC για τα απλά και για τα τριαδικά δείγματα. Η P επιλέχθηκε διότι αποτελεί ένα εύχρηστο υλικό με υψηλή διαφάνεια. Επειδή και σε αυτήν την περίπτωση το δείγμα P-CNC-CD 50-12,5-37,5 δεν

σχημάτισε ενιαία μεμβράνη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 19, έγινε επιπλέον διερεύνηση για τον προσδιορισμό της αναλογίας των συστατικών του τριαδικού μείγματος P-CNC-CD που με το χαμηλότερο δυνατό ιξώδες επιτρέπει τη δημιουργία αποδεκτής και ομοιόμορφης μεμβράνης.

Στον Πίνακα 24 υπάρχει η επεξήγηση των συντομογραφιών που χρησιμοποιούνται στο κεφάλαιο.

Πίνακας 24: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.4.

Συντομογραφία	Επεξήγηση
C*	χρώμα
CD	β-κυκλοδεξτρίνη
CH	χιτοζάνη
CNC	νανοκρυσταλλική κυτταρίνη
D	παραμόρφωση στη θραύση
F	μέγιστη δύναμη θραύσης
HPMC	υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη
OP	διαπερατότητα οξυγόνου
P	πουλλουλάνη
WI	δείκτης λευκότητας
WVP	διαπερατότητα υδρατμών
YI	δείκτης κίτρινου χρώματος
ΔΕ	διαφορά χρώματος
ε	ποσοστό επιμήκυνσης στη θραύση
η	ιξώδες
ρ	πυκνότητα
σ	τάση θραύσης



Εικόνα 19: Εικόνες εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών P-CNC-CD, (A): σημεία ρωγμών.

3.4.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχους μεμβρανών

Στον Πίνακα 25 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πάχους και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων P-CNC-CD, HPMC-CNC-CD και CH-CNC-CD. Και σε αυτήν την περίπτωση, οι φυσικοχημικές ιδιότητες που μετρήθηκαν είναι η πυκνότητα (ρ), το ιξώδες (η), το pH, η επιφανειακή τάση και η υγρασία. Το πάχος και η υγρασία αφορούσαν τις τελικές μεμβράνες και οι άλλες ιδιότητες τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχηματισμό των μεμβρανών.

Πίνακας 25: Φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων CH-CNC-CD, HPMC-CNC-CD και P-CNC-CD και των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται τελικώς από CH-CNC-CD, HPMC-CNC-CD και P-CNC-CD και το πάχος των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται από CH-CNC-CD, HPMC-CNC-CD και P-CNC-CD.

Δείγμα	Αναλογία Υλικών	ρ (g/mL)	pH	η (mPa·s, 256 s ⁻¹)	Επιφανειακή Τάση (mN/m)	Πάχος (mm)	Υγρασία (g H ₂ O/100 g μεμβράνης)
CH-CNC-CD	100-0-0	0,948 ± 0,003 ^{aA}	4,582 ± 0,026 ^{aA}	167,34 ± 1,41 ^{aA}	52,017 ± 0,775 ^{aA}	0,04 ± 0,01 ^{aA}	11,0875 ± 1,3330 ^{aA}
	50-37,5-12,5	0,987 ± 0,004 ^{aA}	3,985 ± 0,118 ^{aA}	35,83 ± 0,23 ^{bA}	49,505 ± 0,794 ^{aA}	0,04 ± 0,00 ^{aA}	9,6763 ± 0,4578 ^{aA}
	50-25-25	0,978 ± 0,004 ^{aA}	3,617 ± 0,008 ^{aA}	40,67 ± 1,41 ^{aA}	46,631 ± 0,104 ^{aA}	0,04 ± 0,01 ^{aA}	11,1289 ± 1,6968 ^{aA}
	50-12,5-37,5	0,972 ± 0,004 ^{aA}	3,523 ± 0,014 ^{aA}	46,83 ± 1,18 ^{cA}	51,786 ± 0,177 ^{aA}	0,03 ± 0,01 ^{aA}	10,3542 ± 1,3848 ^{aA}
HPMC-CNC-CD	100-0-0	1,001 ± 0,009 ^{aB}	6,079 ± 0,002 ^{aB}	2,73 ± 0,77 ^{aB}	44,628 ± 0,057 ^{aA}	0,04 ± 0,01 ^{aB}	1,7216 ± 1,1607 ^{aA}
	50-37,5-12,5	0,988 ± 0,010 ^{aB}	5,128 ± 0,006 ^{aB}	3,27 ± 0,77 ^{bB}	44,096 ± 0,085 ^{aA}	0,03 ± 0,00 ^{aB}	3,5490 ± 0,1424 ^{aA}
	50-25-25	1,000 ± 0,012 ^{aB}	4,429 ± 0,006 ^{aB}	2,73 ± 0,77 ^{aB}	44,522 ± 0,028 ^{aA}	0,02 ± 0,00 ^{aB}	4,8964 ± 0,9322 ^{aA}
	50-12,5-37,5	0,997 ± 0,006 ^{aB}	4,124 ± 0,007 ^{aB}	2,18 ± 0,77 ^{cB}	44,253 ± 0,023 ^{aA}	0,02 ± 0,00 ^{aB}	12,0164 ± 1,5258 ^{aA}
P-CNC-CD	100-0-0	0,996 ± 0,002 ^{aB}	5,561 ± 0,052 ^{aC}	1,27 ± 0,26 ^{aC}	46,536 ± 0,343 ^{aA}	0,02 ± 0,01 ^{aC}	3,5490 ± 0,1424 ^{aA}
	50-37,5-12,5	0,998 ± 0,001 ^{aB}	4,616 ± 0,018 ^{aC}	1,54 ± 0,13 ^{bC}	49,543 ± 0,309 ^{aA}	0,01 ± 0,00 ^{aC}	5,1339 ± 2,8411 ^{aA}
	50-25-25	0,997 ± 0,001 ^{aB}	4,138 ± 0,004 ^{aC}	1,45 ± 0,00 ^{aC}	51,466 ± 0,090 ^{aA}	0,01 ± 0,00 ^{aC}	7,4316 ± 2,0920 ^{aA}
	50-12,5-37,5	0,997 ± 0,002 ^{aB}	3,961 ± 0,011 ^{aC}	0,87 ± 0,00 ^{cC}	55,078 ± 0,073 ^{aA}	0,01 ± 0,00 ^{aC}	9,1088 ± 0,9154 ^{aA}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τις αναλογίες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού. Οι γκρίζες στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το πρότυπο διάλυμα P εμφάνισε, όπως και το διάλυμα HPMC, πολύ χαμηλό ιξώδες (1,27 mPa·s) σε συνδυασμό με υψηλή επιφανειακή τάση (46,536 mN/m), οι οποίες είναι επιθυμητές ιδιότητες για μία επικάλυψη, καθώς

διασφαλίζουν καλή ροή και επίτευξη επιτυχούς επίστρωσης (Tracton, 2007b). Το χαμηλό ιξώδες της P αποδίδεται στην εύκαμπτη γραμμική δομή του πολυμερούς πουλλουλάνης (J. Wu et al., 2013).

Επίσης, οι τελικές μεμβράνες με μόνο P εμφάνισαν αρκετά χαμηλή περιεκτικότητα σε υγρασία (3,5490 g H₂O/100 g μεμβράνης) (Πίνακας 25), που αποτελεί θετικό παράγοντα για την αντιμικροβιακή δράση των μεμβρανών και κατά συνέπεια για τη διάρκεια ζωής των προϊόντων (Ahmed et al., 2014; Bizymis et al., 2023; Choi et al., 2016; N. Kumar et al., 2020). Ωστόσο η υγρασία ήταν λίγο μεγαλύτερη από αυτήν των μεμβρανών HPMC (1,7216 g H₂O/100 g μεμβράνης). Ακόμη, το πάχος των μεμβρανών P ήταν μικρό (0,02 mm) (Πίνακας 25) και μάλιστα μικρότερο και από αυτό των άλλων δύο βασικών υλικών.

Η προσθήκη CNC και CD στην P προκάλεσε ακριβώς τις ίδιες μεταβολές με αυτές που προκλήθηκαν στην HPMC. Τα υψηλότερα επίπεδα CNC οδήγησαν σε μικρή αύξηση ιξώδους, ενώ υψηλότερα επίπεδα CD είχαν ως αποτέλεσμα μικρή μείωση. Και στην P, στο δείγμα 50-12,5-37,5 το ιξώδες του διαλύματος ήταν τόσο χαμηλό (0,87 mPa·s), ώστε να μην σχηματιστεί ενιαία μεμβράνη.

Όλα τα διαλύματα, και για τα τρία βασικά υλικά, έδειξαν συγκρίσιμες και σχετικά υψηλές τιμές επιφανειακής τάσης που θεωρείται πλεονεκτικός παράγοντας για τη διαδικασία της επικάλυψης.

Με την προσθήκη CNC και CD η υγρασία αυξήθηκε στις σύνθετες μεμβράνες P και περισσότερο με την προσθήκη CD (από 3,5490 g H₂O/100 g μεμβράνης στο βασικό διάλυμα σε 7,4316 g H₂O/100 g μεμβράνης και 9,1088 g H₂O/100 g μεμβράνης για τις αναλογίες 50-25-25 και 50-12,5-37,5 αντίστοιχα). Η αύξηση περιεκτικότητας σε υγρασία ήταν ένας από τους λόγους (πέραν του χαμηλού ιξώδους του διαλύματος) μη σχηματισμού αποδεκτής μεμβράνης στην περίπτωση της P-CNC-CD που η αναλογία CD υπερέβη την αντίστοιχη CNC (Εικόνα 19). Όπως έχει προαναφερθεί, το επίπεδο υγρασίας μίας μεμβράνης εξαρτάται από την περιεκτικότητα των επιφανειοδραστικών της και από τη χημική της δομή. Με την προσθήκη CD, η πολικότητα των επιφανειοδραστικών μειώθηκε, και αυτό είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της υγρασίας των μεμβρανών P (Kanmani & Rhim, 2014). Η υψηλότερη περιεκτικότητα σε υγρασία οδήγησε στη μείωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ CD και P (χαμηλότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ ομάδων υδρογόνου στο υδροκολλοειδές και πολικών ομάδων των επιφανειοδραστικών) και, ως αποτέλεσμα, εμπόδισε τον σχηματισμό ισχυρών δεσμών μεταξύ τους (Bizymis et al., 2023; Ghadermazi et al., 2019; Simionato et al., 2019; Song et al., 2021).

Τέλος, το πάχος των τελικών εδώδιμων μεμβρανών P μειώθηκε ελαφρώς με την προσθήκη CNC και CD, αλλά αυτή η μείωση δεν ήταν στατιστικά σημαντική (κατά 0,01 mm).

Εν κατακλείδι, σε σχέση με την HPMC, η P παρουσίασε αντίστοιχα αποτελέσματα σχεδόν σε όλες τις ιδιότητες, με λίγο μεγαλύτερες τις τιμές της επιφανειακής τάσης και της υγρασίας. Σε σχέση με τη CH, η P παρουσίασε χαμηλότερες τιμές στο ιξώδες και στην υγρασία (Πίνακας 25).

3.4.2. Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών

Στον Πίνακα 26 εμφανίζονται οι τιμές των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού των εδώδιμων μεμβρανών CH-CNC-CD, HPMC-CNC-CD και P-CNC-CD σε διάφορες αναλογίες. Και πάλι σκοπός ήταν να επιτευχθούν χαμηλές τιμές τόσο για την OP όσο και για τη WVP.

Πίνακας 26: Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH-CNC-CD, HPMC-CNC-CD και P-CNC-CD.

Δείγμα	Αναλογία Υλικών	OP ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) $\cdot 10^{-12}$	WVP ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) $\cdot 10^{-9}$
CH-CNC-CD	100-0-0	$2,99 \pm 0,11$ ^{aA}	$2,20 \pm 0,09$ ^{aA}
	50-37,5-12,5	$1,89 \pm 0,09$ ^{bA}	$1,98 \pm 0,07$ ^{bA}
	50-25-25	$1,65 \pm 0,02$ ^{cA}	$1,51 \pm 0,09$ ^{cA}
	50-12,5-37,5	$1,48 \pm 0,04$ ^{dA}	$1,80 \pm 0,04$ ^{bA}
HPMC-CNC-CD	100-0-0	$1,98 \pm 0,08$ ^{aB}	$1,84 \pm 0,01$ ^{aB}
	50-37,5-12,5	$1,60 \pm 0,03$ ^{bB}	$1,72 \pm 0,00$ ^{bB}
	50-25-25	$1,23 \pm 0,04$ ^{cB}	$1,18 \pm 0,01$ ^{cB}
	50-12,5-37,5	-	-
P-CNC-CD	100-0-0	$2,15 \pm 0,04$ ^{aC}	$2,06 \pm 0,01$ ^{aC}
	50-37,5-12,5	$1,90 \pm 0,02$ ^{bC}	$1,86 \pm 0,01$ ^{bC}
	50-25-25	$1,54 \pm 0,06$ ^{cC}	$1,45 \pm 0,01$ ^{cC}
	50-12,5-37,5	-	-

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τις αναλογίες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού.]

Οι εδώδιμες μεμβράνες που περιείχαν μόνο P παρουσίασαν χαμηλές τιμές τόσο στην OP ($2,15 \cdot 10^{-12} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) όσο και στη WVP ($2,06 \cdot 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$), όχι όμως τόσο όσο οι μεμβράνες HPMC (όπου OP ήταν $1,98 \cdot 10^{-12} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ και WVP ήταν $1,84 \cdot 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$). Ωστόσο είχαν σημαντικά χαμηλότερες τιμές OP και WVP σε σύγκριση με τις μεμβράνες CH (όπου OP ήταν $2,99 \cdot 10^{-12} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ και WVP ήταν $2,20 \cdot 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$). Οι καλές ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού της P οφείλονται στους ισχυρούς ενδομοριακούς δεσμούς υδρογόνου, οι οποίοι δημιουργούν μία πυκνή δομή που δεν μπορούν να διαπεράσουν το οξυγόνο και οι υδρατμοί (Zhou et al., 2021).

Όπως στις περιπτώσεις της CH και της HPMC, έτσι και στην P οι τιμές OP και WVP μειώθηκαν σημαντικά ($p < 0,05$) με την προσθήκη CNC και CD (π.χ. για αναλογία 50-25-25, OP ήταν $1,54 \cdot 10^{-12} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ και WVP ήταν $1,45 \cdot 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$), αφενός λόγω της υψηλής κρυσταλλικότητας και της χαμηλής υγροσκοπικότητας της CNC, αφετέρου λόγω της υδρόφοβης φύσης της CD. Και στην P η CD βελτίωσε τις ιδιότητες φραγμού σε μεγαλύτερο βαθμό από τη CNC.

3.4.3. Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι οπτικές ιδιότητες που μετρήθηκαν σε όλες τις μεμβράνες είναι η διαφορά χρώματος με μία λευκή πλάκα (ΔE), ο δείκτης λευκότητας (WI), το χρώμα (C^*), ο δείκτης κίτρινου χρώματος (YI) και η διαφάνεια.

Πίνακας 27: Οπτικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH-CNC-CD, HPMC-CNC-CD και P-CNC-CD.

Δείγμα	Αναλογία Υλικών	ΔE	WI (%)	C^*	YI	Διαφάνεια ($Abs \cdot mm^{-1}$, 550 nm)
CH-CNC-CD	100-0-0	$36,17 \pm 0,33^{aA}$	$58,87 \pm 0,33^{aA}$	$1,61 \pm 0,03^{aA}$	$3,55 \pm 0,02^{aA}$	$1,350 \pm 0,106^{aA}$
	50-37,5-12,5	$47,59 \pm 2,86^{aA}$	$65,79 \pm 1,69^{aA}$	$1,41 \pm 0,69^{aA}$	$3,22 \pm 0,24^{bA}$	$17,450 \pm 1,803^{aA}$
	50-25-25	$39,17 \pm 3,27^{aA}$	$69,80 \pm 1,18^{aA}$	$1,39 \pm 0,18^{aA}$	$3,16 \pm 0,37^{cA}$	$13,250 \pm 0,354^{aA}$
	50-12,5-37,5	$33,56 \pm 2,38^{aA}$	$66,01 \pm 1,85^{aA}$	$1,44 \pm 0,85^{aA}$	$3,07 \pm 0,61^{dA}$	$5,867 \pm 1,461^{aA}$
HPMC-CNC-CD	100-0-0	$31,99 \pm 3,16^{aB}$	$63,06 \pm 3,17^{aB}$	$2,23 \pm 0,03^{aB}$	$3,10 \pm 0,35^{aB}$	$0,833 \pm 0,047^{aB}$
	50-37,5-12,5	$30,37 \pm 0,19^{aB}$	$60,87 \pm 0,21^{aB}$	$1,41 \pm 0,15^{aB}$	$1,02 \pm 0,74^{bB}$	$1,233 \pm 0,141^{aB}$
	50-25-25	$27,41 \pm 1,05^{aB}$	$63,35 \pm 1,05^{aB}$	$1,80 \pm 0,10^{aB}$	$1,86 \pm 0,64^{cB}$	$1,800 \pm 0,071^{aB}$
	50-12,5-37,5	$30,92 \pm 0,17^{aB}$	$60,04 \pm 0,17^{aB}$	$0,54 \pm 0,05^{aB}$	$0,07 \pm 0,05^{dB}$	$12,425 \pm 0,318^{aB}$
P-CNC-CD	100-0-0	$33,78 \pm 0,10^{aA}$	$61,24 \pm 0,10^{aC}$	$1,51 \pm 0,06^{aA}$	$2,98 \pm 0,08^{aC}$	$1,375 \pm 0,318^{aB}$
	50-37,5-12,5	$36,41 \pm 0,26^{aA}$	$58,61 \pm 0,26^{aC}$	$1,29 \pm 0,05^{aA}$	$2,60 \pm 0,12^{bC}$	$1,600 \pm 0,283^{aB}$
	50-25-25	$40,39 \pm 0,10^{aA}$	$54,61 \pm 0,10^{aC}$	$1,17 \pm 0,02^{aA}$	$2,01 \pm 0,01^{cC}$	$2,300 \pm 0,141^{aB}$
	50-12,5-37,5	$37,58 \pm 0,02^{aA}$	$57,45 \pm 0,02^{aC}$	$1,32 \pm 0,06^{aA}$	$1,77 \pm 0,14^{dC}$	$13,700 \pm 0,283^{aB}$

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τις αναλογίες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού.]

Όλες οι μεμβράνες P που σχηματίστηκαν έδειξαν συγκρίσιμες τιμές ΔE και WI . Ήταν, επίσης, αρκετά διαφανείς, όπως υποδεικνύεται και από τον συνδυασμό των χαμηλών τιμών C^* και YI με τις υψηλές τιμές WI (Πίνακας 27). Όπως στην περίπτωση της HPMC, έτσι και στην P αυτό ήταν αναμενόμενο, επειδή η P είναι ένα πολύ διαφανές πολυμερές (F. Chen & Chi, 2021; Zhou et al., 2021). Γενικά, με βάση τα αποτελέσματα, η P δεν φαίνεται να υπερέχει ουσιαστικά ως προς τις οπτικές ιδιότητες έναντι της CH ή της HPMC.

Με την προσθήκη των CNC και CD δεν παρατηρήθηκε κάποια έντονη μεταβολή στις οπτικές ιδιότητες των μεμβρανών P (Πίνακας 27). Θετικές επιδράσεις των CNC και CD ήταν ωστόσο η μείωση των τιμών YI και η αύξηση της διαφάνειας, ειδικά με την αύξηση της αναλογίας CD (π.χ. στην αναλογία 50-12,5-37,5, οι τιμές για YI ήταν 1,77 και για διαφάνεια $13,700 Abs \cdot mm^{-1}$).

3.4.4. Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών που μετρήθηκαν είναι η μέγιστη δύναμη θραύσης (F), η παραμόρφωση στη θραύση (D), ο συντελεστής θραύσης, το μέτρο ελαστικότητας, το ποσοστό επιμήκυνσης στη θραύση (ϵ) και η τάση θραύσης (σ).

Πίνακας 28: Μηχανικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών CH-CNC-CD, HPMC-CNC-CD και P-CNC-CD.

Δείγμα	Αναλογία Υλικών	F (N)	D (mm)	Συντελεστής Θραύσης (N/mm)	Μέτρο Ελαστικότητας (N/mm)	ϵ (%)	σ (MPa)
CH-CNC-CD	100-0-0	23,94 ± 3,75 ^{aA}	5,20 ± 0,25 ^{aA}	598,55 ± 93,85 ^{aA}	4,60 ± 0,50 ^{aA}	25,98 ± 1,24 ^{aA}	1,22 ± 0,19 ^{aA}
	50-37,5-12,5	19,31 ± 1,13 ^{aA}	3,36 ± 0,08 ^{aA}	482,83 ± 28,31 ^{aA}	5,76 ± 0,47 ^{bA}	16,78 ± 0,39 ^{aA}	0,98 ± 0,06 ^{aA}
	50-25-25	15,28 ± 2,54 ^{bA}	3,39 ± 0,31 ^{aA}	438,12 ± 15,94 ^{bA}	4,49 ± 0,34 ^{cA}	16,95 ± 1,56 ^{aA}	0,78 ± 0,13 ^{aA}
	50-12,5-37,5	12,84 ± 4,70 ^{bA}	3,24 ± 0,73 ^{aA}	360,65 ± 61,36 ^{cA}	3,90 ± 0,57 ^{dA}	16,18 ± 3,64 ^{aA}	0,65 ± 0,24 ^{aA}
HPMC-CNC-CD	100-0-0	14,29 ± 0,07 ^{aB}	4,08 ± 0,04 ^{aB}	476,37 ± 2,31 ^{aB}	3,51 ± 0,01 ^{aB}	20,38 ± 0,18 ^{aA}	0,73 ± 0,00 ^{aB}
	50-37,5-12,5	13,44 ± 2,39 ^{aB}	2,82 ± 0,28 ^{aB}	447,93 ± 79,54 ^{aB}	4,75 ± 0,38 ^{bB}	14,08 ± 1,38 ^{aA}	0,68 ± 0,12 ^{aB}
	50-25-25	7,77 ± 2,06 ^{bB}	2,54 ± 0,28 ^{aB}	388,41 ± 102,79 ^{bB}	3,04 ± 0,48 ^{cB}	12,68 ± 1,38 ^{aA}	0,40 ± 0,10 ^{aB}
	50-12,5-37,5	-	-	-	-	-	-
P-CNC-CD	100-0-0	4,25 ± 0,08 ^{aC}	2,56 ± 0,08 ^{aC}	425,19 ± 8,01 ^{aC}	1,66 ± 0,02 ^{aC}	12,78 ± 0,39 ^{aB}	0,22 ± 0,00 ^{aC}
	50-37,5-12,5	3,58 ± 0,04 ^{aC}	2,07 ± 0,08 ^{aC}	358,22 ± 4,08 ^{aC}	1,74 ± 0,05 ^{bC}	10,33 ± 0,39 ^{aB}	0,18 ± 0,00 ^{aC}
	50-25-25	1,34 ± 0,04 ^{bC}	1,39 ± 0,06 ^{aC}	134,48 ± 4,49 ^{bC}	0,97 ± 0,01 ^{cC}	6,93 ± 0,32 ^{aB}	0,07 ± 0,00 ^{aC}
	50-12,5-37,5	-	-	-	-	-	-

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση τις αναλογίες των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κάθε φορά ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού.]

Οι μεμβράνες που περιείχαν μόνο P έδειξαν εξαιρετικά χαμηλή μηχανική αντοχή. Όλες οι μηχανικές ιδιότητες εμφάνισαν πάρα πολύ χαμηλές τιμές (Πίνακας 28). Αυτό αποτελεί προφανώς ένα σοβαρό μειονέκτημα της P έναντι των άλλων δύο βασικών υλικών, αφού η μηχανική σταθερότητα είναι μία σημαντική παράμετρος για τις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες. Τα αρνητικά αποτελέσματα των μεμβρανών P ενδεχομένως να σχετίζονται με μειωμένο σχηματισμό διαμοριακών δεσμών υδρογόνου (Kanmani & Lim, 2013; Zhou et al., 2021).

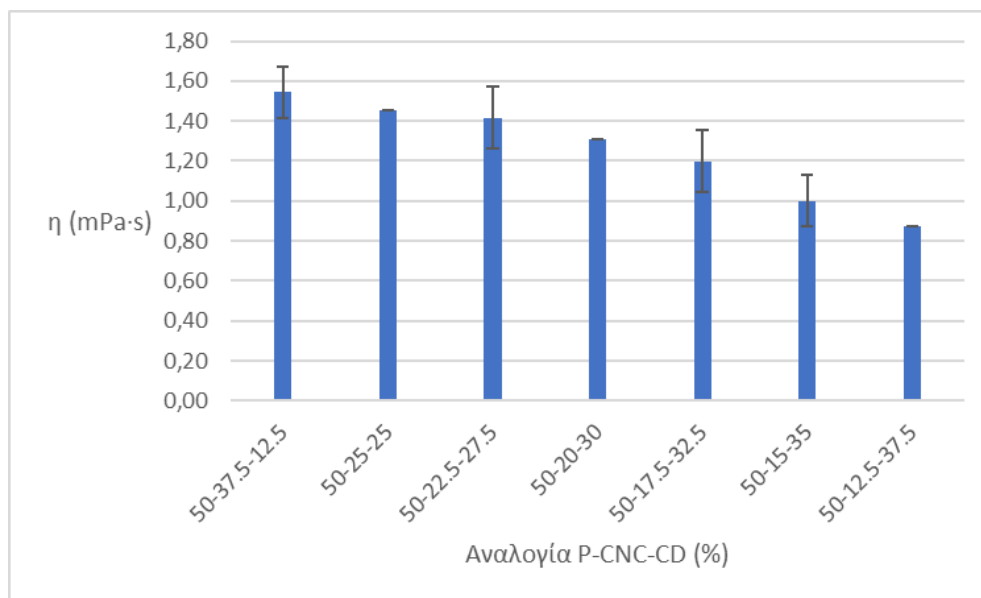
Η προσθήκη των CNC και CD προκάλεσε περαιτέρω μείωση της μηχανικής αντοχής των μεμβρανών P (Πίνακας 28). Τη μεγαλύτερη μείωση παρουσίασαν τα δείγματα με την υψηλότερη αναλογία CD, πιθανόν λόγω της χαμηλής αλληλεπίδρασης μεταξύ των

μορίων P και CD (ενδεικτικά η F, από 4,25 N στις βασικές μεμβράνες P, μειώθηκε σε 1,34 N στις P-CNC-CD αναλογίας 50-25-25). Οι μεμβράνες που περιείχαν μεγαλύτερη ποσότητα CNC έδειξαν καλύτερη μηχανική αντοχή από εκείνες με την περισσότερη CD, καθώς οι νανοκρύσταλλοι ευνοούν τη μεταφορά φορτίου, προκαλώντας έτσι πιο ομοιόμορφη κατανομή τάσεων και μεγαλύτερη σταθερότητα (Bizymis et al., 2023; Khan et al., 2012).

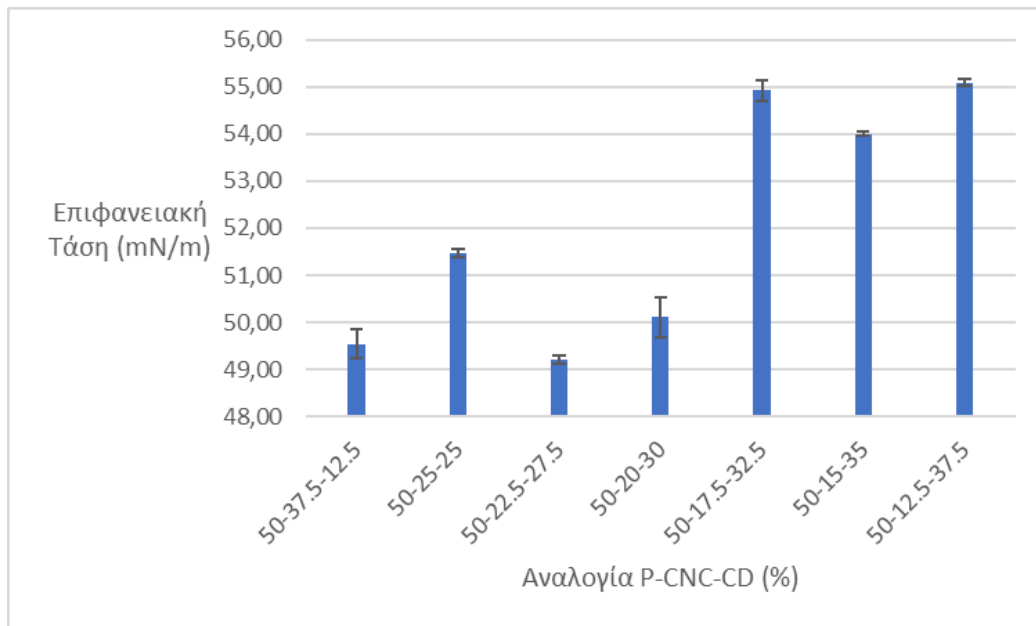
3.4.5. Διερεύνηση των αναλογιών P-CNC-CD για τον σχηματισμό εδώδιμων μεμβρανών

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρασκευής μεμβρανών με διαφορετικές αναλογίες P-CNC-CD, το μείγμα 50-12,5-37,5 δεν σχημάτισε αποδεκτή μεμβράνη. Κατά συνέπεια, επιλέχθηκε να μελετηθούν τέσσερις επιπλέον αναλογίες μεταξύ 50-12,5-37,5 και 50-25-25. Σε όλες τις περιπτώσεις μετρήθηκαν το ιξώδες και η επιφανειακή τάση, ώστε να προσδιοριστεί το ελάχιστο ιξώδες για τον αποδεκτό σχηματισμό εδώδιμης μεμβράνης P-CNC-CD, σε συνδυασμό με υψηλή επιφανειακή τάση (Bizymis et al., 2023; Tracton, 2007b).

Το Διάγραμμα 6 και το Διάγραμμα 7 απεικονίζουν τα αποτελέσματα για το ιξώδες και την επιφανειακή τάση.



Διάγραμμα 6: Μεταβολή του ιξώδους (η) του διαλύματος P-CNC-CD με βάση τη μεταβολή των αναλογιών των συστατικών του διαλύματος.



Διάγραμμα 7: Μεταβολή της επιφανειακής τάσης του διαλύματος P-CNC-CD με βάση τη μεταβολή των αναλογιών των συστατικών του διαλύματος.

Τα αποτελέσματα στο Διάγραμμα 7 δείχνουν ότι η προσθήκη CD, σε διάφορες αναλογίες, αύξησε την επιφανειακή τάση του μείγματος P-CNC-CD και τη διατήρησε μεταξύ 49 και 55 mN/m.

Επίσης, η αύξηση του ποσοστού της CD οδήγησε σε αντίστοιχη μείωση του ιξώδους, η οποία θεωρείται γενικά θετική, εφόσον οι τιμές του ιξώδους δεν μειώνονται κάτω από το ελάχιστο αποδεκτό όριο. Με βάση την Εικόνα 19 και το Διάγραμμα 6, το ελάχιστο ιξώδες για τον σχηματισμό μίας αποδεκτής μεμβράνης, αλλά και για τον σχηματισμό μίας ομοιογενούς μεμβράνης, είναι 1,45 mPa·s, που αντιστοιχεί σε αναλογία 50-25-25. Επομένως, η αναλογία CD στο μείγμα P-CNC-CD θα πρέπει να είναι έως 25% για να σχηματιστεί μία αποδεκτή και ομοιογενής μεμβράνη.

3.5. Μελέτη ενσωμάτωσης νανογαλακτώματος με βάση το πυρηνέλαιο (NE) στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD για τη βελτίωση των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού

Στο κεφάλαιο αυτό διερευνάται η ενσωμάτωση νανογαλακτώματος με βάση το πυρηνέλαιο (NE) στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD, με κύριο στόχο την βελτίωση των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού. Οι μεμβράνες με βασικό υλικό την P δεν επιλέχθηκαν διότι οι CH και HPMC μεμβράνες υπερείχαν σημαντικά έναντι αυτών στις μηχανικές ιδιότητες, οπότε εξασφάλιζαν μεγαλύτερη πιθανότητα σχηματισμού αποδεκτής εδώδιμης επικαλυπτικής μεμβράνης μετά την ενσωμάτωση επιπλέον συστατικών. Και για τα δύο είδη τριαδικών μεμβρανών επιλέχθηκε η αναλογία 50-37,5-12,5, αφενός λόγω της μεγαλύτερης μηχανικής

αντοχής και αφετέρου λόγω του καλύτερου συνδυασμού ιξώδους-επιφανειακής τάσης έναντι των άλλων αναλογιών.

Στον Πίνακα 29 υπάρχει η επεξήγηση των συντομογραφιών που χρησιμοποιούνται στο κεφάλαιο.

Πίνακας 29: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.5.

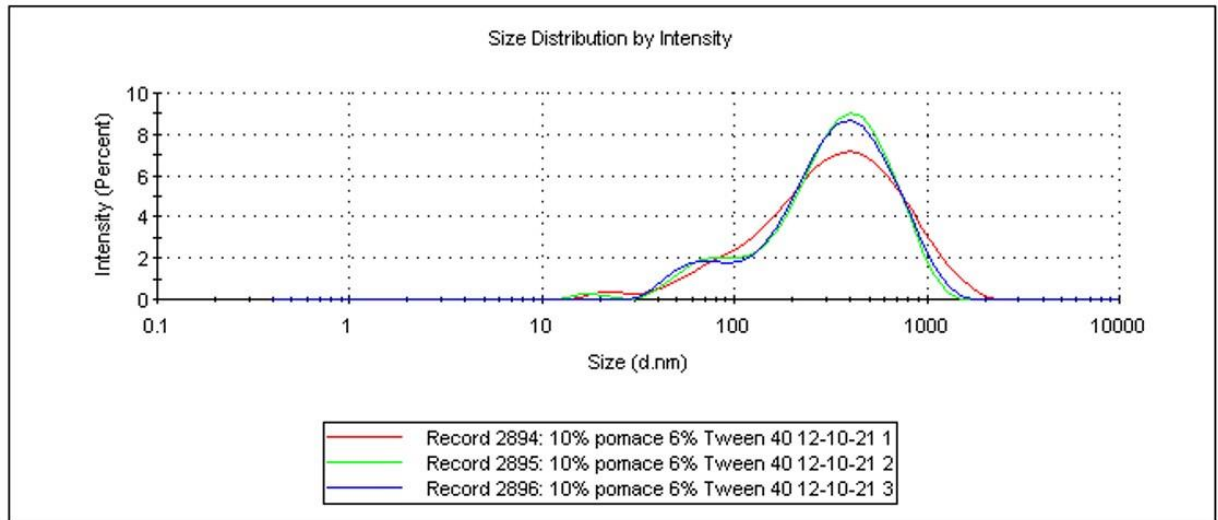
Συντομογραφία	Επεξήγηση
C*	χρώμα
CD	β-κυκλοδεξτρίνη
CH	χιτοζάνη
CNC	νανοκρυσταλλική κυτταρίνη
F	μέγιστη δύναμη θραύσης
HPMC	υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη
MDD	μέση διάμετρος σταγονιδίων
NE	νανογαλάκτωμα με βάση το πυρηνέλαιο
OP	διαπερατότητα οξυγόνου
PDI	δείκτης πολυδιασποράς
WI	δείκτης λευκότητας
WVP	διαπερατότητα υδρατμών
ΔΕ	διαφορά χρώματος
ε	ποσοστό επιμήκυνσης στη θραύση
ζ-pot	δυναμικό ζ
η	ιξώδες
σ	τάση θραύσης

3.5.1. Μετρήσεις DLS χαρακτηρισμού NE

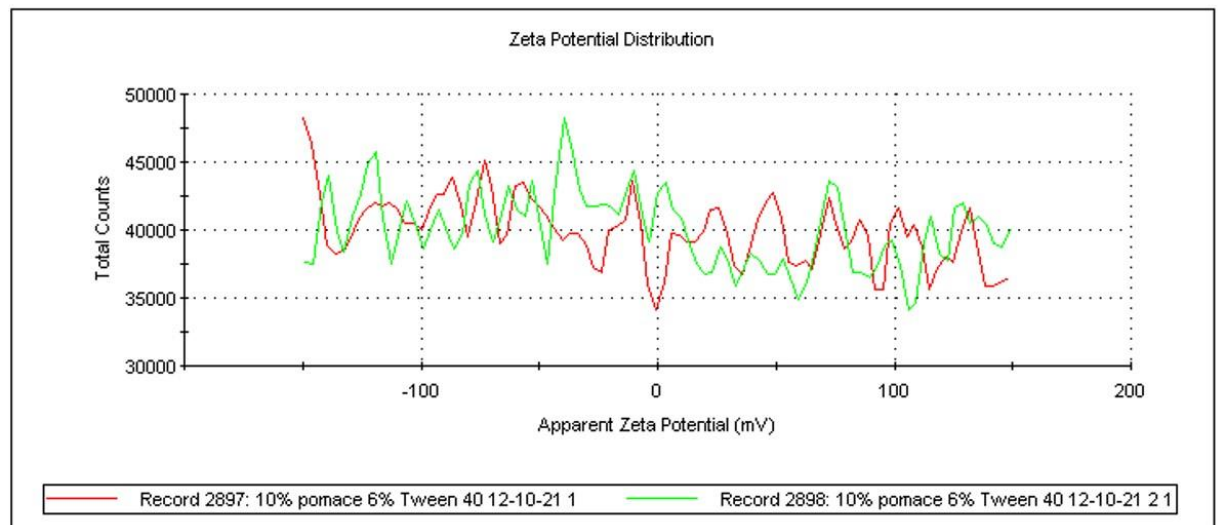
Σε πρώτη φάση διενεργήθηκαν μετρήσεις των χαρακτηριστικών του NE. Συγκεκριμένα μετρήθηκαν η μέση διάμετρος σταγονιδίων (MDD), ο δείκτης πολυδιασποράς (PDI) και το δυναμικό ζ (ζ-pot). Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 30, στο Διάγραμμα 8 και στο Διάγραμμα 9.

Πίνακας 30: Χαρακτηριστικά του NE.

Δείγμα	MDD (nm)	PDI	ζ-pot (mV)
NE	234,2 ± 1,6	0,434 ± 0,011	-0,576 ± 0,464



Διάγραμμα 8: Μέση διάμετρος σταγονιδίων (MDD) του NE.



Διάγραμμα 9: Δυναμικό ζ (ζ-pot) του NE.

Το NE που χρησιμοποιήθηκε ήταν λεπτόρρευστο, με μέση διάμετρο σταγονιδίων κάτω των 300 nm (Dias et al., 2014). Επίσης, παρότι χρησιμοποιήθηκε μη ιοντικός γαλακτωματοποιητής, το NE βρέθηκε αρνητικά φορτισμένο (Arancibia, Riquelme, Zúñiga, & Matiasovich, 2017). Οι αρνητικές τιμές ζ-pot πιθανόν να σχετίζονταν με την παρουσία ελεύθερων λιπαρών οξέων (H. D. Silva, Cerqueira, & Vicente, 2015). Σε άλλες μελέτες, με νανογαλακτώματα επίσης παρασκευασμένα από μη ιοντικούς γαλακτωματοποιητές, το αρνητικό ζ-pot είχε αποδοθεί σε προσρόφηση ιόντων υδροξυλίου στη διεπιφάνεια ελαίου/νερού. Επομένως, σε νανογαλακτώματα για την

παρασκευή των οποίων έχουν χρησιμοποιηθεί μη ιοντικοί γαλακτωματοποιητές, το αρνητικό φορτίο μπορεί να σχετίζεται με την παρουσία ελαίου ή άλλων επιφανειοδραστικών συστατικών (Dias et al., 2014; Gasa-Falcon, Odriozola-Serrano, Oms-Oliu, & Martín-Belloso, 2019; W. Liu, Sun, Li, Liu, & Xu, 2006).

3.5.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχους μεμβρανών

Στον Πίνακα 31 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πάχους και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που μετρήθηκαν είναι το ιξώδες (η), η επιφανειακή τάση και η υγρασία. Το πάχος και η υγρασία αφορούσαν τις τελικές μεμβράνες και οι άλλες ιδιότητες τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχηματισμό των μεμβρανών.

Πίνακας 31: Φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων με ενσωμάτωση NE και των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται τελικώς με ενσωμάτωση NE και το πάχος των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται με ενσωμάτωση NE.

Δείγμα	Ενσωμάτωση NE (% v/v)	η (mPa·s, 256 s ⁻¹)	Επιφανειακή Τάση (mN/m)	Πάχος (mm)	Υγρασία (g H ₂ O/100 g μεμβράνης)
CH-CNC-CD	0	35,83 ± 0,23 ^{aA}	49,505 ± 0,794 ^{aA}	0,04 ± 0,00 ^{aA}	9,6763 ± 0,4578 ^{aA}
	5	20,71 ± 1,54 ^{aB}	36,995 ± 0,682 ^{aB}	0,05 ± 0,00 ^{aB}	14,7222 ± 0,3928 ^{aB}
	10	41,43 ± 3,08 ^{aC}	37,213 ± 0,734 ^{aB}	0,05 ± 0,01 ^{aB}	17,7922 ± 0,1837 ^{aB}
	15	85,04 ± 3,08 ^{aD}	36,046 ± 0,572 ^{aB}	0,06 ± 0,01 ^{aB}	14,5581 ± 0,2451 ^{aB}
HPMC-CNC-CD	0	3,27 ± 0,77 ^{bA}	44,096 ± 0,085 ^{aA}	0,03 ± 0,00 ^{bA}	3,5490 ± 0,1424 ^{aA}
	5	4,72 ± 0,51 ^{bB}	34,545 ± 0,806 ^{aB}	0,04 ± 0,00 ^{bB}	6,7951 ± 0,4266 ^{aB}
	10	7,63 ± 1,54 ^{bC}	34,215 ± 0,836 ^{aB}	0,04 ± 0,00 ^{bB}	14,6657 ± 0,4023 ^{aB}
	15	10,54 ± 0,51 ^{bD}	30,880 ± 0,976 ^{aB}	0,04 ± 0,01 ^{bB}	14,1726 ± 0,3186 ^{aB}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την ποσότητα του ενσωματούμενου συστατικού. Οι γκρίζες στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το αρχικό διάλυμα HPMC-CNC-CD είχε σημαντικά χαμηλότερο ιξώδες και χαμηλότερη επιφανειακή τάση από το διάλυμα CH-CNC-CD (3,27 mPa·s έναντι 35,83 mPa·s και 44,096 mN/m έναντι 49,505 mN/m αντίστοιχα) και η μεμβράνη HPMC-CNC-CD είχε σημαντικά χαμηλότερη υγρασία από τη μεμβράνη CH-CNC-CD (3,5490 g H₂O/100 g μεμβράνης έναντι 9,6763 g H₂O/100 g μεμβράνης). Επίσης, και οι δύο μεμβράνες ήταν αρκετά λεπτές (0,03 έως 0,04 mm). Ωστόσο, το πάχος των μεμβρανών HPMC ήταν στατιστικά σημαντικά μικρότερο ($p < 0,05$) από το πάχος των CH.

Με την ενσωμάτωση NE, το ιξώδες των διαλυμάτων αυξήθηκε, με το ιξώδες των HPMC (10,54 mPa·s για ενσωμάτωση 15% v/v) να παραμένει ωστόσο πολύ χαμηλότερο από αυτό των CH (85,04 mPa·s για ενσωμάτωση 15% v/v). Η επιφανειακή τάση παρουσίασε μείωση και στα δύο είδη διαλυμάτων (για ενσωμάτωση 15% v/v,

έφθασε σε 36,046 mN/m και 30,880 mN/m για τα CH και τα HPMC διαλύματα αντίστοιχα), ενώ η υγρασία αυξήθηκε αρκετά και στα δύο είδη μεμβρανών (για ενσωμάτωση 15% v/v, έφθασε σε 14,5581 g H₂O/100 g μεμβράνης και 14,1726 g H₂O/100 g μεμβράνης για τα CH και τα HPMC διαλύματα αντίστοιχα). Τέλος, το πάχος των μεμβρανών και των δύο ειδών αυξήθηκε ελαφρώς (κατά 0,01 έως 0,02 mm), πιθανόν λόγω της υψηλότερης περιεκτικότητας σε στερεά συστατικά και της αύξησης του ιξώδους των διαλυμάτων (Kong et al., 2022). Τα αποτελέσματα για το πάχος συμφωνούν και με άλλες έρευνες, όπως των Robledo et al. (2018) όπου παρατηρήθηκε αύξηση του πάχους μετά την προσθήκη νανογαλακτωμάτων.

3.5.3. Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών

Ο Πίνακας 32 παρουσιάζει τις τιμές των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών.

Πίνακας 32: Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση NE.

Δείγμα	Ενσωμάτωση NE (% v/v)	OP (g·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹ ·m ⁻¹) · 10 ⁻¹²	WVP (g·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹ ·m ⁻¹) · 10 ⁻⁹
CH-CNC-CD	0	1,89 ± 0,09 ^{aA}	2,26 ± 0,08 ^{aA}
	5	1,74 ± 0,01 ^{aB}	1,93 ± 0,00 ^{aB}
	10	1,40 ± 0,00 ^{aC}	1,62 ± 0,00 ^{aC}
	15	1,02 ± 0,01 ^{aD}	1,22 ± 0,00 ^{aD}
HPMC-CNC-CD	0	1,60 ± 0,03 ^{bA}	1,72 ± 0,00 ^{bA}
	5	1,42 ± 0,03 ^{bB}	1,59 ± 0,00 ^{bB}
	10	1,24 ± 0,03 ^{bC}	1,40 ± 0,00 ^{bC}
	15	1,04 ± 0,03 ^{bD}	1,13 ± 0,00 ^{bD}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές (p < 0,05) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την ποσότητα του ενσωματούμενου συστατικού. Οι γκριζές στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, πριν από την ενσωμάτωση NE, και οι δύο τύποι μεμβρανών (CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD) παρουσίασαν αρκετά χαμηλές τιμές OP και WVP. Οι μεμβράνες HPMC-CNC-CD παρουσίασαν δε σημαντικά χαμηλότερες (p < 0,05) τιμές OP και WVP από τις μεμβράνες CH-CNC-CD (OP: 1,60·10⁻¹² g·s⁻¹·Pa⁻¹·m⁻¹ και WVP: 1,72·10⁻⁹ g·s⁻¹·Pa⁻¹·m⁻¹ στις HPMC-CNC-CD έναντι OP: 1,89·10⁻¹² g·s⁻¹·Pa⁻¹·m⁻¹ και WVP: 2,26·10⁻⁹ g·s⁻¹·Pa⁻¹·m⁻¹ στις CH-CNC-CD).

Με την ενσωμάτωση NE, οι τιμές OP και WVP μειώθηκαν σημαντικά (p < 0,05) και για τα δύο είδη μεμβρανών. Μάλιστα, όσο αυξανόταν η ποσότητα ενσωμάτωσης του NE τόσο αυξανόταν και η μείωση της OP και της WVP (για ενσωμάτωση 15% v/v, στις μεμβράνες CH-CNC-CD επιτεύχθηκε μείωση της OP και της WVP κατά 46%, ενώ στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD επιτεύχθηκε μείωση της OP κατά 35% και της WVP κατά 34%). Ουσιαστικά, η ενσωμάτωση του NE αύξησε τον υδρόφοβο χαρακτήρα των

μεμβρανών (Kong et al., 2022). Τα αποτελέσματα αυτά αποδίδονται στο γεγονός ότι το NE δημιουργεί μεγαλύτερη ομοιογένεια στη δομή των μεμβρανών, μειώνοντας έτσι τις άμορφες περιοχές που ευνοούν τη μεταφορά του νερού και του οξυγόνου (Aswathanarayan & Vittal, 2019; Fuenmayor & Otoni, 2019; Imran et al., 2012).

3.5.4. Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι οπτικές ιδιότητες που μετρήθηκαν σε όλες τις μεμβράνες είναι η διαφορά χρώματος από μία λευκή πλάκα (ΔE), ο δείκτης λευκότητας (WI) και το χρώμα (C^*).

Πίνακας 33: Οπτικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση NE.

Δείγμα	Ενσωμάτωση NE (% v/v)	ΔE	WI (%)	C^*
CH-CNC-CD	0	$47,59 \pm 2,86^{aA}$	$65,79 \pm 1,69^{aA}$	$1,41 \pm 0,69^{aA}$
	5	$28,99 \pm 0,03^{aB}$	$68,51 \pm 0,04^{aB}$	$1,15 \pm 0,02^{aA}$
	10	$35,39 \pm 0,04^{aB}$	$68,70 \pm 0,05^{aB}$	$0,84 \pm 0,03^{aA}$
	15	$29,37 \pm 0,20^{aB}$	$68,96 \pm 0,20^{aB}$	$0,36 \pm 0,04^{aA}$
HPMC-CNC-CD	0	$30,37 \pm 0,19^{aA}$	$60,87 \pm 0,21^{aA}$	$1,41 \pm 0,15^{aA}$
	5	$34,49 \pm 0,14^{aB}$	$56,32 \pm 0,15^{aB}$	$0,95 \pm 0,03^{aA}$
	10	$34,95 \pm 0,10^{aB}$	$55,91 \pm 0,11^{aB}$	$0,58 \pm 0,04^{aA}$
	15	$35,10 \pm 0,16^{aB}$	$55,87 \pm 0,16^{aB}$	$0,20 \pm 0,02^{aA}$

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την ποσότητα του ενσωματούμενου συστατικού. Οι γκριζες στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα στον Πίνακα 33, πριν από την ενσωμάτωση NE, οι μεμβράνες HPMC-CNC-CD παρουσίασαν μικρότερη τιμή ΔE από τις CH-CNC-CD (30,37 έναντι 47,59), μικρότερη τιμή WI (60,87% έναντι 65,79%) και ίδια τιμή C^* (1,41).

Με την ενσωμάτωση NE, οι τιμές C^* μειώθηκαν (για ενσωμάτωση 15% v/v, σε 0,36 στις μεμβράνες CH-CNC-CD και 0,20 στις HPMC-CNC-CD), δηλαδή επιτεύχθηκε χαμηλότερη ένταση χρώματος, το οποίο αποτελεί θετικό αποτέλεσμα για τις εδώδιμες μεμβράνες (Pathare et al., 2012). Οι άλλες δύο ιδιότητες (ΔE και WI) βελτιώθηκαν στην περίπτωση των μεμβρανών CH-CNC-CD ($p < 0,05$) (για ενσωμάτωση 15% v/v, σε 29,37 και 68,96% αντίστοιχα) και υποβαθμίστηκαν ελαφρά στην περίπτωση των HPMC-CNC-CD (σε 35,10 και 55,87% αντίστοιχα). Η ενσωμάτωση NE κατέστησε τις μεμβράνες πιο διαφανείς, διότι, ενώ τα μεγάλα σωματίδια διασπείρουν έντονα το φως αυξάνοντας την αδιαφάνεια, η διασπορά τείνει να είναι ημιδιαφανής ή ακόμη και διαφανής όταν τα σωματίδια είναι μικρότερα (Filho et al., 2020).

3.5.5. Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών που μετρήθηκαν είναι η μέγιστη δύναμη θραύσης (F), το μέτρο ελαστικότητας, το ποσοστό επιμήκυνσης στη θραύση (ϵ) και η τάση θραύσης (σ).

Πίνακας 34: Μηχανικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση NE.

Δείγμα	Ενσωμάτωση NE (% v/v)	F (N)	Μέτρο Ελαστικότητας (N/mm)	ϵ (%)	σ (MPa)
CH-CNC-CD	0	19,31 ± 1,13 ^{aA}	5,76 ± 0,47 ^{aA}	16,78 ± 0,39 ^{aA}	0,98 ± 0,06 ^{aA}
	5	13,51 ± 0,69 ^{aB}	2,84 ± 0,27 ^{aB}	23,95 ± 3,54 ^{aB}	0,69 ± 0,04 ^{aB}
	10	10,07 ± 0,54 ^{aB}	2,15 ± 0,03 ^{aB}	23,43 ± 0,95 ^{aB}	0,51 ± 0,03 ^{aB}
	15	7,12 ± 0,70 ^{aB}	1,20 ± 0,16 ^{aB}	30,03 ± 6,97 ^{aB}	0,36 ± 0,04 ^{aB}
HPMC-CNC-CD	0	13,44 ± 2,39 ^{bA}	4,75 ± 0,38 ^{aA}	14,08 ± 1,38 ^{bA}	0,68 ± 0,12 ^{bA}
	5	5,53 ± 0,74 ^{bB}	1,81 ± 0,14 ^{aB}	19,48 ± 1,80 ^{bB}	0,33 ± 0,04 ^{bB}
	10	4,80 ± 0,67 ^{bB}	1,14 ± 0,04 ^{aB}	23,50 ± 2,05 ^{bB}	0,30 ± 0,03 ^{bB}
	15	3,31 ± 0,67 ^{bB}	0,69 ± 0,07 ^{aB}	25,95 ± 2,62 ^{bB}	0,17 ± 0,03 ^{bB}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την ποσότητα του ενσωματούμενου συστατικού. Οι γκριζες στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Πριν από την ενσωμάτωση NE, όλες οι μεμβράνες ήταν εύκαμπτες και παρουσίασαν υψηλή μηχανική αντοχή, κάτι που συμφωνεί με παρόμοιες μελέτες (Ding et al., 2015; Elsabee & Abdou, 2013; Ghadermazi et al., 2019; Navarro-Tarazaga et al., 2011; Osorio et al., 2011; Pavinatto et al., 2020). Ωστόσο, οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών CH-CNC-CD ήταν ανώτερες από εκείνες των HPMC-CNC-CD (ενδεικτικά, η F ήταν 19,31 N στις μεμβράνες CH-CNC-CD και 13,44 N στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD, και ο δείκτης ϵ ήταν 16,78% στις CH-CNC-CD και 14,08 στις HPMC-CNC-CD).

Με την ενσωμάτωση NE, οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών διαφοροποιήθηκαν σημαντικά (Πίνακας 34). Συγκεκριμένα, μειώθηκαν οι τρεις από τους τέσσερις δείκτες (ενδεικτικά, για ενσωμάτωση 15% v/v, η F μειώθηκε στα 7,12 N στις CH-CNC-CD μεμβράνες και στα 3,31 N στις HPMC-CNC-CD), ενώ ο δείκτης που αυξήθηκε ήταν ο ϵ (για ενσωμάτωση 15% v/v, ο δείκτης ϵ αυξήθηκε στο 30,03% στις CH-CNC-CD μεμβράνες και στο 25,95% στις HPMC-CNC-CD). Δηλαδή το NE έκανε τις μεμβράνες πιο εύκαμπτες αλλά παράλληλα μείωσε την ανθεκτικότητά τους. Η εξήγηση για αυτό βρίσκεται στις διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερών και των νανογαλακτωμάτων. Επειδή η αλληλεπίδραση μεταξύ πολυμερούς και NE ήταν ασθενέστερη από την αλληλεπίδραση μεταξύ πολυμερούς και πολυμερούς, σχηματίστηκαν φράγματα μεταξύ των αλυσίδων πολυμερούς και του NE. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ασυνεχειών, ειδικά στις υψηλές συγκεντρώσεις NE, οι οποίες δημιούργησαν ρήξεις στη μήτρα των μεμβρανών και ως εκ τούτου μικρότερη μηχανική αντοχή (Frank et al., 2018; Kong et al., 2022).

3.6.Μελέτη ενσωμάτωσης καφεΐνης (C) στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD για την προσθήκη αντιοξειδωτικής δράσης

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται διερεύνηση της δυνατότητας προσθήκης αντιοξειδωτικής δράσης στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD (αναλογίας 50-37,5-12,5). Για τον σκοπό αυτό επιλέχθηκε η ενσωμάτωση καφεΐνης (C), ενός υλικού του οποίου η εντός ορίων κατανάλωση θεωρείται επωφελής για τον ανθρώπινο οργανισμό. Όπως έχει αναφερθεί, η χρήση της C σε εδώδιμες μεμβράνες δεν έχει γενικώς μελετηθεί, σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία.

Στον Πίνακα 35 υπάρχει η επεξήγηση των συντομογραφιών που χρησιμοποιούνται στο κεφάλαιο.

Πίνακας 35: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.6.

Συντομογραφία	Επεξήγηση
C	καφεΐνη
C*	χρώμα
CD	β-κυκλοδεξτρίνη
CH	χιτοζάνη
CNC	νανοκρυσταλλική κυτταρίνη
F	μέγιστη δύναμη θραύσης
HPMC	υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη
OP	διαπερατότητα οξυγόνου
WI	δείκτης λευκότητας
WVP	διαπερατότητα υδρατμών
ΔΕ	διαφορά χρώματος
ε	ποσοστό επιμήκυνσης στη θραύση
η	ιξώδες
σ	τάση θραύσης

3.6.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχους μεμβρανών

Στον Πίνακα 36 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πάχους και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που μετρήθηκαν είναι το ιξώδες (η), η επιφανειακή τάση και η υγρασία. Το πάχος και η υγρασία αφορούσαν τις τελικές μεμβράνες και οι άλλες ιδιότητες τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχηματισμό των μεμβρανών.

Πίνακας 36: Φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων με ενσωμάτωση C και των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται τελικώς με ενσωμάτωση C και το πάχος των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται με ενσωμάτωση C.

Δείγμα	Ενσωμάτωση C (% v/v)	η (mPa·s, 256 s ⁻¹)	Επιφανειακή Τάση (mN/m)	Πάχος (mm)	Υγρασία (g H ₂ O/100 g μεμβράνης)
CH-CNC-CD	0	35,83 ± 0,23 ^{aA}	49,505 ± 0,794 ^{aA}	0,04 ± 0,00 ^{aA}	9,6763 ± 0,4578 ^{aA}
	5	21,44 ± 0,51 ^{aB}	48,588 ± 0,787 ^{aA}	0,02 ± 0,00 ^{aB}	9,7334 ± 0,4008 ^{aA}
	10	16,54 ± 0,77 ^{aC}	48,504 ± 0,628 ^{aA}	0,02 ± 0,01 ^{aB}	10,1929 ± 0,3435 ^{aA}
	15	13,08 ± 0,51 ^{aD}	48,414 ± 0,572 ^{aA}	0,02 ± 0,01 ^{aB}	10,5115 ± 0,3411 ^{aA}
HPMC-CNC-CD	0	3,27 ± 0,77 ^{bA}	44,096 ± 0,085 ^{aA}	0,03 ± 0,00 ^{bA}	3,5490 ± 0,1424 ^{aA}
	5	9,09 ± 0,26 ^{bB}	47,466 ± 0,116 ^{aA}	0,02 ± 0,00 ^{bB}	8,1319 ± 0,6216 ^{aA}
	10	13,54 ± 0,13 ^{bC}	47,189 ± 0,036 ^{aA}	0,02 ± 0,00 ^{bB}	13,1899 ± 0,5224 ^{aA}
	15	14,54 ± 0,51 ^{bD}	47,309 ± 0,174 ^{aA}	0,02 ± 0,01 ^{bB}	17,9902 ± 0,4853 ^{aA}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την ποσότητα του ενσωματούμενου συστατικού. Οι γκρίζες στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το αρχικό διάλυμα HPMC-CNC-CD είχε σημαντικά χαμηλότερο ιξώδες και χαμηλότερη επιφανειακή τάση από το διάλυμα CH-CNC-CD (3,27 mPa·s έναντι 35,83 mPa·s και 44,096 mN/m έναντι 49,505 mN/m αντίστοιχα) και η μεμβράνη HPMC-CNC-CD είχε σημαντικά χαμηλότερη υγρασία από τη μεμβράνη CH-CNC-CD (3,5490 g H₂O/100 g μεμβράνης έναντι 9,6763 g H₂O/100 g μεμβράνης). Επίσης, και οι δύο μεμβράνες ήταν αρκετά λεπτές (0,03 έως 0,04 mm). Ωστόσο, το πάχος των μεμβρανών HPMC ήταν στατιστικά σημαντικά μικρότερο ($p < 0,05$) από το πάχος των CH.

Με την ενσωμάτωση C, το ιξώδες των διαλυμάτων CH-CNC-CD μειώθηκε (σε 13,08 mPa·s για ενσωμάτωση 15% v/v), ενώ των HPMC-CNC-CD αυξήθηκε (σε 14,54 mPa·s για ενσωμάτωση 15% v/v). Η επιφανειακή τάση και στα δύο είδη διαλυμάτων δεν επηρεάστηκε σημαντικά. Η υγρασία αυξήθηκε λίγο στις μεμβράνες CH-CNC-CD (για ενσωμάτωση 15% v/v, έφθασε σε 10,5115 g H₂O/100 g μεμβράνης) και αξιοσημείωτα στις HPMC-CNC-CD (για ενσωμάτωση 15% v/v, έφθασε σε 17,9902 g H₂O/100 g μεμβράνης). Τέλος, το πάχος των μεμβρανών και των δύο ειδών μειώθηκε (κατά 0,01 έως 0,02 mm), ενδεχομένως επειδή η C δημιούργησε μεγαλύτερη ομοιομορφία στις σχηματιζόμενες μεμβράνες.

3.6.2. Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών

Ο Πίνακας 37 παρουσιάζει τις τιμές των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών.

Πίνακας 37: Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση C.

Δείγμα	Ενσωμάτωση C (% v/v)	OP ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) $\cdot 10^{-12}$	WVP ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) $\cdot 10^{-9}$
CH-CNC-CD	0	1,89 ± 0,09 ^{aA}	2,26 ± 0,08 ^{aA}
	5	1,25 ± 0,01 ^{aB}	1,43 ± 0,00 ^{aB}
	10	1,22 ± 0,01 ^{aB}	1,40 ± 0,00 ^{aB}
	15	1,20 ± 0,01 ^{aB}	1,38 ± 0,00 ^{aB}
HPMC-CNC-CD	0	1,60 ± 0,03 ^{bA}	1,72 ± 0,00 ^{bA}
	5	1,23 ± 0,01 ^{bB}	1,42 ± 0,00 ^{bB}
	10	1,19 ± 0,01 ^{bB}	1,40 ± 0,00 ^{bB}
	15	1,16 ± 0,01 ^{bB}	1,36 ± 0,00 ^{bB}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την ποσότητα του ενσωματούμενου συστατικού. Οι γκριζες στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, πριν από την ενσωμάτωση C, και οι δύο τύποι μεμβρανών (CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD) παρουσίασαν αρκετά χαμηλές τιμές OP και WVP. Οι μεμβράνες HPMC-CNC-CD παρουσίασαν δε σημαντικά χαμηλότερες ($p < 0,05$) τιμές OP και WVP από τις μεμβράνες CH-CNC-CD (OP: $1,60 \cdot 10^{-12} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ και WVP: $1,72 \cdot 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ στις HPMC-CNC-CD έναντι OP: $1,89 \cdot 10^{-12} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ και WVP: $2,26 \cdot 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ στις CH-CNC-CD).

Με την ενσωμάτωση C, οι τιμές OP και WVP μειώθηκαν σημαντικά ($p < 0,05$) και για τα δύο είδη μεμβρανών. Ειδικότερα για ενσωμάτωση 15% v/v, στην περίπτωση των μεμβρανών CH-CNC-CD οι μειώσεις στην OP έφτασαν το 37% και στη WVP το 39% ενώ στην περίπτωση των μεμβρανών HPMC-CNC-CD οι μειώσεις στην OP έφτασαν το 28% και στη WVP το 21%. Εξήγηση για αυτό αποτελεί ότι η C μειώνει τον μέσο ελεύθερο όγκο και την κινητικότητα της αλυσίδας των πολυμερών που δημιουργούν τη μεμβράνη και επίσης αλλάζει την κατανομή του ελεύθερου όγκου, μειώνοντας έτσι τις περιοχές διάχυσης του οξυγόνου και του νερού (Bajer & Burkowska-But, 2022; Mirón-Mérida et al., 2018).

3.6.3. Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι οπτικές ιδιότητες που μετρήθηκαν σε όλες τις μεμβράνες είναι η διαφορά χρώματος από μία λευκή πλάκα (ΔE), ο δείκτης λευκότητας (WI) και το χρώμα (C^*).

Πίνακας 38: Οπτικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση C.

Δείγμα	Ενσωμάτωση C (% v/v)	ΔE	WI (%)	C^*
CH-CNC-CD	0	$47,59 \pm 2,86$ ^{aA}	$65,79 \pm 1,69$ ^{aA}	$1,41 \pm 0,69$ ^{aA}
	5	$32,68 \pm 0,02$ ^{aB}	$68,42 \pm 0,02$ ^{aB}	$0,90 \pm 0,03$ ^{aA}
	10	$33,59 \pm 0,04$ ^{aB}	$68,64 \pm 0,04$ ^{aB}	$0,66 \pm 0,04$ ^{aA}
	15	$32,28 \pm 0,06$ ^{aB}	$68,96 \pm 0,06$ ^{aB}	$0,63 \pm 0,01$ ^{aA}
HPMC-CNC-CD	0	$30,37 \pm 0,19$ ^{aA}	$60,87 \pm 0,21$ ^{aA}	$1,41 \pm 0,15$ ^{aA}
	5	$32,43 \pm 0,20$ ^{aB}	$58,46 \pm 0,21$ ^{aB}	$0,92 \pm 0,02$ ^{aA}
	10	$32,31 \pm 0,23$ ^{aB}	$58,53 \pm 0,22$ ^{aB}	$0,87 \pm 0,06$ ^{aA}
	15	$31,27 \pm 0,03$ ^{aB}	$59,58 \pm 0,05$ ^{aB}	$0,62 \pm 0,15$ ^{aA}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την ποσότητα του ενσωματούμενου συστατικού. Οι γκριζες στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα στον Πίνακα 38, πριν από την ενσωμάτωση C, οι μεμβράνες HPMC-CNC-CD παρουσίασαν μικρότερη τιμή ΔE από τις CH-CNC-CD (30,37 έναντι 47,59), μικρότερη τιμή WI (60,87% έναντι 65,79%) και ίδια τιμή C^* (1,41).

Με την ενσωμάτωση C, οι τιμές C^* μειώθηκαν (για ενσωμάτωση 15% v/v, σε 0,63 στις μεμβράνες CH-CNC-CD και 0,62 στις HPMC-CNC-CD), δηλαδή επιτεύχθηκε χαμηλότερη ένταση χρώματος. Οι άλλες δύο ιδιότητες (ΔE και WI) βελτιώθηκαν σημαντικά στην περίπτωση των μεμβρανών CH-CNC-CD ($p < 0,05$) (για ενσωμάτωση 15% v/v, σε 32,28 και 68,96% αντίστοιχα) και παρέμειναν στα ίδια επίπεδα για τις HPMC-CNC-CD. Αυτό οφείλεται στην πλήρη διαφάνεια του καθαρού διαλύματος της C.

3.6.4. Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών που μετρήθηκαν είναι η μέγιστη δύναμη θραύσης (F), το μέτρο ελαστικότητας, το ποσοστό επιμήκυνσης στη θραύση (ϵ) και η τάση θραύσης (σ).

Πίνακας 39: Μηχανικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση C.

Δείγμα	Ενσωμάτωση C (% v/v)	F (N)	Μέτρο Ελαστικότητας (N/mm)	ϵ (%)	σ (MPa)
CH-CNC-CD	0	19,31 ± 1,13 ^{aA}	5,76 ± 0,47 ^{aA}	16,78 ± 0,39 ^{aA}	0,98 ± 0,06 ^{aA}
	5	19,15 ± 2,80 ^{aA}	5,81 ± 0,40 ^{aA}	16,88 ± 2,44 ^{aA}	0,97 ± 0,14 ^{aA}
	10	19,15 ± 1,12 ^{aA}	5,37 ± 0,29 ^{aA}	16,90 ± 0,35 ^{aA}	0,92 ± 0,06 ^{aA}
	15	19,27 ± 0,65 ^{aA}	5,48 ± 0,92 ^{aA}	16,18 ± 3,08 ^{aA}	0,92 ± 0,03 ^{aA}
HPMC-CNC-CD	0	13,44 ± 2,39 ^{bA}	4,75 ± 0,38 ^{aA}	14,08 ± 1,38 ^{bA}	0,68 ± 0,12 ^{bA}
	5	19,02 ± 4,02 ^{bA}	5,68 ± 0,44 ^{aA}	16,55 ± 2,05 ^{bA}	0,92 ± 0,20 ^{bA}
	10	19,01 ± 5,92 ^{bA}	5,05 ± 0,70 ^{aA}	16,03 ± 2,79 ^{bA}	0,92 ± 0,30 ^{bA}
	15	18,67 ± 3,37 ^{bA}	5,10 ± 0,52 ^{aA}	16,28 ± 1,73 ^{bA}	0,90 ± 0,17 ^{bA}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την ποσότητα του ενσωματούμενου συστατικού. Οι γκριζες στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Πριν από την ενσωμάτωση C, οι μεμβράνες ήταν εύκαμπτες και παρουσίασαν υψηλή μηχανική αντοχή, με τις μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών CH-CNC-CD να είναι όμως ανώτερες εκείνων των HPMC-CNC-CD (ενδεικτικά, η F ήταν 19,31 N στις μεμβράνες CH-CNC-CD και 13,44 N στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD και ο δείκτης ϵ ήταν 16,78% στις CH-CNC-CD και 14,08% στις HPMC-CNC-CD).

Με την ενσωμάτωση C, οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών CH-CNC-CD παρέμειναν στα ίδια επίπεδα, ενώ των HPMC-CNC-CD παρουσίασαν σχετική βελτίωση (Πίνακας 39). Ενδεικτικά, στις HPMC-CNC-CD μεμβράνες, για ενσωμάτωση 15% v/v, η F αυξήθηκε στα 18,67 N και ο δείκτης ϵ στο 16,28%. Τα ευρήματα αυτά εξηγούνται από τους διαμοριακούς δεσμούς που αναπτύχθηκαν μεταξύ της C και των υπόλοιπων συστατικών και από την επίδραση που άσκησαν στην ανθεκτικότητα των μεμβρανών (Kong et al., 2022).

3.6.5. Αντιοξειδωτική δράση σχηματιζόμενων μεμβρανών

Η αντιοξειδωτική δράση είναι ένας πάρα πολύ σημαντικός παράγοντας διότι συνδράμει στην αύξηση της διάρκειας ζωής του τροφίμου, προστατεύοντάς το από τον οξειδωτικό ταγισμό, την αλλοίωση και τον αποχρωματισμό. Στον Πίνακα 40 παρουσιάζονται οι τιμές της αντιοξειδωτικής δράσης των τελικών εδώδιμων μεμβρανών.

Πίνακας 40: Αντιοξειδωτική δράση των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση C.

Δείγμα	Ενσωμάτωση C (% v/v)	Αντιοξειδωτική Δράση (%)
CH-CNC-CD	0	81,04 ± 1,64 ^{aA}
	5	84,06 ± 0,66 ^{aB}
	10	86,46 ± 0,33 ^{aC}
	15	88,54 ± 0,22 ^{aD}
HPMC-CNC-CD	0	72,14 ± 0,44 ^{bA}
	5	76,93 ± 0,22 ^{bB}
	10	79,80 ± 0,33 ^{bC}
	15	81,19 ± 0,11 ^{bD}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την ποσότητα του ενσωματούμενου συστατικού. Οι γκριζές στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, πριν από την ενσωμάτωση της C οι μεμβράνες CH-CNC-CD παρουσίασαν μεγαλύτερα ποσοστά αντιοξειδωτικής δράσης από τις μεμβράνες HPMC-CNC-CD (81,04% έναντι 72,14%), κάτι που συνεχίστηκε και μετά την ενσωμάτωση της C.

Με την ενσωμάτωση της C, ικανοποιήθηκε ο στόχος να αυξηθεί η αντιοξειδωτική δράση και στα δύο είδη μεμβρανών (για ενσωμάτωση 15% v/v, σε 88,54% στις μεμβράνες CH-CNC-CD και σε 81,19% στις HPMC-CNC-CD), το οποίο ήταν εύλογο, αφού η C είναι μία αντιοξειδωτική ουσία. Πρόκειται για ένα σημαντικό αποτέλεσμα, συνυπολογίζοντας ότι η λελογισμένη λήψη της C μέσω των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών μπορεί να παρέχει τις θετικές της επιδράσεις (τόνωση, εγρήγορση, βελτίωση διάθεσης, μνήμης, αντανακλαστικών) στον καταναλωτή, μειώνοντας την ανάγκη κατανάλωσης άλλων καφεϊνούχων προϊόντων, όπως είναι ο καφές. Έτσι, με την κατανάλωση της C μέσω αυτού του τρόπου, αποφεύγονται βλαβερές ουσίες όπως η καφεστόλη και η καβεόλη που περιέχονται στον καφέ και αυξάνουν τα επίπεδα χοληστερόλης στο αίμα, αλλά και καρκινογόνες ουσίες που πιθανόν δημιουργούνται στους κόκκους καφέ κατά το καβούρδισμα (Flaten et al., 2015; Mirón-Mérida et al., 2018; Pérez-Flores et al., 2019).

3.7.Μελέτη ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων αργύρου (AgNPs) στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD για την προσθήκη αντιμικροβιακής δράσης

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται διερεύνηση της δυνατότητας προσθήκης αντιμικροβιακής δράσης στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD (αναλογίας 50-37,5-12,5). Για τον σκοπό αυτό επιλέχθηκε η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων αργύρου (AgNPs), των οποίων οι αντιμικροβιακές ιδιότητες έχουν αναδειχθεί σε προηγούμενες μελέτες, σε διαφορετικά όμως πεδία έρευνας.

Στον Πίνακα 41 υπάρχει η επεξήγηση των συντομογραφιών που χρησιμοποιούνται στο κεφάλαιο.

Πίνακας 41: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.7.

Συντομογραφία	Επεξήγηση
AgNPs	νανοσωματίδια αργύρου
C*	χρώμα
CD	β-κυκλοδεξτρίνη
CH	χιτοζάνη
CNC	νανοκρυσταλλική κυτταρίνη
F	μέγιστη δύναμη θραύσης
HPMC	υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη
OP	διαπερατότητα οξυγόνου
R	αντιμικροβιακή δραστηριότητα
WI	δείκτης λευκότητας
WVP	διαπερατότητα υδρατμών
ΔΕ	διαφορά χρώματος
ε	ποσοστό επιμήκυνσης στη θραύση
η	ιξώδες
σ	τάση θραύσης

3.7.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες διαλυμάτων και σχηματιζόμενων μεμβρανών/πάχους μεμβρανών

Στον Πίνακα 42 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πάχους και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των δειγμάτων. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που μετρήθηκαν είναι το ιξώδες (η), η επιφανειακή τάση και η υγρασία. Το πάχος και η υγρασία αφορούσαν τις τελικές μεμβράνες και οι άλλες ιδιότητες τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχηματισμό των μεμβρανών.

Πίνακας 42: Φυσικοχημικές ιδιότητες των διαλυμάτων με ενσωμάτωση AgNPs και των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται τελικώς με ενσωμάτωση AgNPs και το πάχος των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται με ενσωμάτωση AgNPs.

Δείγμα	Ενσωμάτωση AgNPs (% v/v)	η (mPa·s, 256 s ⁻¹)	Επιφανειακή Τάση (mN/m)	Πάχος (mm)	Υγρασία (g H ₂ O/100 g μεμβράνης)
CH-CNC-CD	0	35,83 ± 0,23 ^{aA}	49,505 ± 0,794 ^{aA}	0,04 ± 0,00 ^{aA}	9,6763 ± 0,4578 ^{aA}
	5	20,13 ± 0,10 ^{aB}	49,794 ± 0,590 ^{aA}	0,02 ± 0,00 ^{aB}	10,8208 ± 0,5460 ^{aA}
	10	15,43 ± 0,08 ^{aC}	49,197 ± 0,946 ^{aA}	0,02 ± 0,00 ^{aB}	10,0420 ± 0,3435 ^{aA}
	15	13,99 ± 0,15 ^{aD}	49,522 ± 1,088 ^{aA}	0,01 ± 0,01 ^{aB}	10,3691 ± 0,5486 ^{aA}
HPMC-CNC-CD	0	3,27 ± 0,77 ^{bA}	44,096 ± 0,085 ^{aA}	0,03 ± 0,00 ^{bA}	3,5490 ± 0,1424 ^{aA}
	5	6,71 ± 0,08 ^{bB}	44,584 ± 0,950 ^{aA}	0,01 ± 0,00 ^{bB}	4,8676 ± 0,3941 ^{aA}
	10	6,05 ± 0,08 ^{bC}	44,434 ± 0,175 ^{aA}	0,01 ± 0,00 ^{bB}	4,3346 ± 0,6303 ^{aA}
	15	5,18 ± 0,08 ^{bD}	44,518 ± 0,041 ^{aA}	0,01 ± 0,01 ^{bB}	4,1054 ± 0,7025 ^{aA}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την ποσότητα του ενσωματούμενου συστατικού. Οι γκριζες στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, το αρχικό διάλυμα HPMC-CNC-CD είχε σημαντικά χαμηλότερο ιξώδες και χαμηλότερη επιφανειακή τάση από το διάλυμα CH-CNC-CD (3,27 mPa·s έναντι 35,83 mPa·s και 44,096 mN/m έναντι 49,505 mN/m αντίστοιχα) και η μεμβράνη HPMC-CNC-CD είχε σημαντικά χαμηλότερη υγρασία από τη μεμβράνη CH-CNC-CD (3,5490 g H₂O/100 g μεμβράνης έναντι 9,6763 g H₂O/100 g μεμβράνης). Επίσης, και οι δύο μεμβράνες ήταν αρκετά λεπτές (0,03 έως 0,04 mm). Ωστόσο, το πάχος των μεμβρανών HPMC ήταν στατιστικά σημαντικά μικρότερο ($p < 0,05$) από το πάχος των CH.

Με την ενσωμάτωση AgNPs, το ιξώδες των διαλυμάτων CH-CNC-CD μειώθηκε (σε 13,99 mPa·s για ενσωμάτωση 15% v/v), ενώ των HPMC-CNC-CD αυξήθηκε (σε 5,18 mPa·s για ενσωμάτωση 15% v/v). Η επιφανειακή τάση και στα δύο είδη διαλυμάτων δεν επηρεάστηκε σημαντικά. Η υγρασία αυξήθηκε ελαφρώς και στα δύο είδη μεμβρανών (για ενσωμάτωση 15% v/v, σε 10,3691 g H₂O/100 g μεμβράνης στις μεμβράνες CH-CNC-CD και σε 4,1054 g H₂O/100 g μεμβράνης στις HPMC-CNC-CD), το οποίο μπορεί να σχετίζεται με μείωση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των πολυμερών αλυσίδων και συνεπαγόμενη αύξηση της διαθεσιμότητας ελεύθερων υδροξυλομάδων για απορρόφηση νερού (Kanmani & Rhim, 2014). Τέλος, το πάχος και των δύο ειδών μεμβρανών μειώθηκε (κατά 0,02 έως 0,03 mm), παρά την αύξηση της

περιεκτικότητάς τους σε στερεά συστατικά. Αυτό το αποτέλεσμα έρχεται σε αντίθεση με άλλες έρευνες, όπως των Carolina et al. (2020), που έδειξαν αύξηση του πάχους μετά την προσθήκη AgNPs.

3.7.2. Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού σχηματιζόμενων μεμβρανών

Ο Πίνακας 43 παρουσιάζει τις τιμές των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών.

Πίνακας 43: Ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση AgNPs.

Δείγμα	Ενσωμάτωση AgNPs (% v/v)	OP ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) $\cdot 10^{-12}$	WVP ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$) $\cdot 10^{-9}$
CH-CNC-CD	0	1,89 ± 0,09 ^{aA}	2,26 ± 0,08 ^{aA}
	5	1,11 ± 0,01 ^{aB}	1,52 ± 0,00 ^{aB}
	10	1,12 ± 0,01 ^{aB}	1,57 ± 0,00 ^{aB}
	15	1,14 ± 0,01 ^{aB}	1,40 ± 0,00 ^{aB}
HPMC-CNC-CD	0	1,60 ± 0,03 ^{bA}	1,72 ± 0,00 ^{bA}
	5	0,54 ± 0,01 ^{bB}	0,72 ± 0,00 ^{bB}
	10	0,55 ± 0,01 ^{bB}	0,74 ± 0,00 ^{bB}
	15	0,57 ± 0,00 ^{bB}	0,74 ± 0,00 ^{bB}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την ποσότητα του ενσωματούμενου συστατικού. Οι γκρίζες στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, πριν από την ενσωμάτωση AgNPs, και οι δύο τύποι μεμβρανών (CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD) παρουσίασαν αρκετά χαμηλές τιμές OP και WVP. Οι μεμβράνες HPMC-CNC-CD παρουσίασαν δε σημαντικά χαμηλότερες ($p < 0,05$) τιμές OP και WVP από τις μεμβράνες CH-CNC-CD (OP: $1,60 \cdot 10^{-12} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ και WVP: $1,72 \cdot 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ στις HPMC-CNC-CD έναντι OP: $1,89 \cdot 10^{-12} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ και WVP: $2,26 \cdot 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ στις CH-CNC-CD).

Με την ενσωμάτωση των AgNPs, οι τιμές OP και WVP μειώθηκαν σημαντικά ($p < 0,05$) και για τους δύο τύπους μεμβρανών. Ειδικότερα για ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs, στην περίπτωση των μεμβρανών CH-CNC-CD οι μειώσεις στην OP έφτασαν το 40% και στη WVP το 58% ενώ στην περίπτωση των μεμβρανών HPMC-CNC-CD οι μειώσεις στην OP έφτασαν το 38% και στη WVP το 57%. Αυτά τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με σχετικές μελέτες που υποστηρίζουν ότι η προσθήκη νανοϋλικών σε εδώδιμες μεμβράνες βελτιώνει τις ιδιότητες φραγμού (Kaur et al., 2021; Li et al., 2020; Nguyet et al., 2016; Zambrano-Zaragoza et al., 2018). Πιο συγκεκριμένα, τα AgNPs φαίνεται να λειτουργούν ως ασυνεχές φράγμα έναντι της διάχυσης οξυγόνου και υδρατμών, κάτι που αυξάνει το μήκος της διαδρομής της διάχυσης. Καθώς το οξυγόνο και οι υδρατμοί διαχέονται πιο εύκολα μέσω των

άμορφων περιοχών της πολυμερούς μήτρας, η αύξηση της κρυσταλλικής περιοχής με τον σχηματισμό ενός δικτύου δεσμών υδρογόνου οδηγεί σε υψηλότερη σταθερότητα και βελτιωμένη συμπεριφορά διαπερατότητας (Hubbe et al., 2017; Nguyet et al., 2016).

3.7.3. Οπτικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι οπτικές ιδιότητες που μετρήθηκαν σε όλες τις μεμβράνες είναι η διαφορά χρώματος από μία λευκή πλάκα (ΔE), ο δείκτης λευκότητας (WI) και το χρώμα (C^*).

Πίνακας 44: Οπτικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση AgNPs.

Δείγμα	Ενσωμάτωση AgNPs (% v/v)	ΔE	WI (%)	C^*
CH-CNC-CD	0	$47,59 \pm 2,86^{aA}$	$65,79 \pm 1,69^{aA}$	$1,41 \pm 0,69^{aA}$
	5	$32,15 \pm 0,03^{aA}$	$69,01 \pm 0,03^{aA}$	$1,24 \pm 0,02^{aA}$
	10	$31,33 \pm 0,02^{aA}$	$69,93 \pm 0,02^{aA}$	$1,08 \pm 0,01^{aA}$
	15	$31,69 \pm 0,05^{aA}$	$69,78 \pm 0,04^{aA}$	$0,86 \pm 0,08^{aA}$
HPMC-CNC-CD	0	$30,37 \pm 0,19^{aA}$	$60,87 \pm 0,21^{aA}$	$1,41 \pm 0,15^{aA}$
	5	$30,73 \pm 0,12^{aA}$	$60,27 \pm 0,12^{aA}$	$0,54 \pm 0,02^{aA}$
	10	$31,22 \pm 0,11^{aA}$	$59,74 \pm 0,11^{aA}$	$0,51 \pm 0,03^{aA}$
	15	$30,03 \pm 0,05^{aA}$	$60,92 \pm 0,05^{aA}$	$0,42 \pm 0,01^{aA}$

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος \pm τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την ποσότητα του ενσωματούμενου συστατικού. Οι γκριζες στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα στον Πίνακα 44, πριν από την ενσωμάτωση AgNPs, οι μεμβράνες HPMC-CNC-CD παρουσίασαν μικρότερη τιμή ΔE από τις CH-CNC-CD (30,37 έναντι 47,59), μικρότερη τιμή WI (60,87% έναντι 65,79%) και ίδια τιμή C^* (1,41).

Με την ενσωμάτωση των AgNPs, οι τιμές C^* μειώθηκαν (για ενσωμάτωση 15% v/v, σε 0,86 στις μεμβράνες CH-CNC-CD και 0,42 στις HPMC-CNC-CD), δηλαδή επιτεύχθηκε χαμηλότερη ένταση χρώματος. Οι άλλες δύο ιδιότητες (ΔE και WI) βελτιώθηκαν στην περίπτωση CH-CNC-CD (για ενσωμάτωση 15% v/v, σε 31,69 και 69,78% αντίστοιχα) και παρέμειναν στα ίδια επίπεδα στην περίπτωση HPMC-CNC-CD. Συνολικά, η λεπτή διασπορά των AgNPs στις μήτρες των μεμβρανών τις κατέστησε πιο ομοιογενείς, με υψηλότερες τιμές διαφάνειας (Bilbao-Sainz et al., 2011).

3.7.4. Μηχανικές ιδιότητες σχηματιζόμενων μεμβρανών

Οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών που μετρήθηκαν είναι η μέγιστη δύναμη θραύσης (F), το μέτρο ελαστικότητας, το ποσοστό επιμήκυνσης στη θραύση (ϵ) και η τάση θραύσης (σ).

Πίνακας 45: Μηχανικές ιδιότητες των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση AgNPs.

Δείγμα	Ενσωμάτωση AgNPs (% v/v)	F (N)	Μέτρο Ελαστικότητας (N/mm)	ϵ (%)	σ (MPa)
CH-CNC-CD	0	19,31 ± 1,13 ^{aA}	5,76 ± 0,47 ^{aA}	16,78 ± 0,39 ^{aA}	0,98 ± 0,06 ^{aA}
	5	19,66 ± 0,01 ^{aA}	4,94 ± 0,09 ^{aA}	19,90 ± 0,35 ^{aA}	1,00 ± 0,00 ^{aA}
	10	19,63 ± 0,02 ^{aA}	4,59 ± 0,12 ^{aA}	21,38 ± 0,53 ^{aA}	1,00 ± 0,00 ^{aA}
	15	17,91 ± 0,11 ^{aA}	4,34 ± 0,05 ^{aA}	20,65 ± 0,35 ^{aA}	0,91 ± 0,01 ^{aA}
HPMC-CNC-CD	0	13,44 ± 2,39 ^{bA}	4,75 ± 0,38 ^{aA}	14,08 ± 1,38 ^{bA}	0,68 ± 0,12 ^{bA}
	5	12,94 ± 2,33 ^{bA}	4,18 ± 0,41 ^{aA}	15,40 ± 1,27 ^{bA}	0,66 ± 0,12 ^{bA}
	10	16,72 ± 2,75 ^{bA}	4,68 ± 0,51 ^{aA}	17,80 ± 0,99 ^{bA}	0,85 ± 0,14 ^{bA}
	15	12,40 ± 3,77 ^{bA}	4,10 ± 0,44 ^{aA}	14,98 ± 3,01 ^{bA}	0,63 ± 0,19 ^{bA}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την ποσότητα του ενσωματούμενου συστατικού. Οι γκριζες στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Πριν από την ενσωμάτωση AgNPs, οι μεμβράνες ήταν εύκαμπτες και παρουσίασαν υψηλή μηχανική αντοχή, με τις μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών CH-CNC-CD να είναι όμως ανώτερες εκείνων των HPMC-CNC-CD (ενδεικτικά, η F ήταν 19,31 N στις μεμβράνες CH-CNC-CD και 13,44 N στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD και ο δείκτης ϵ ήταν 16,78% στις CH-CNC-CD και 14,08% στις HPMC-CNC-CD).

Με την προσθήκη AgNPs, οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών δεν διαφοροποιήθηκαν σημαντικά (Πίνακας 45). Επομένως, σε αυτές τις ιδιότητες τα AgNPs δεν είχαν αξιοσημείωτη επίδραση.

3.7.5. Αντιμικροβιακή δράση σχηματιζόμενων μεμβρανών

Η αντιμικροβιακή δράση μίας μεμβράνης είναι επίσης πάρα πολύ σημαντική για την αύξηση της διάρκειας ζωής του τροφίμου, καθώς το προστατεύει από την ανάπτυξη μικροοργανισμών και τη δημιουργία αλλοιώσεων.

Στον Πίνακα 46 παρουσιάζονται οι τιμές της αντιμικροβιακής δραστηριότητας (R) και η % μείωση της ανάπτυξης του τροφιμογενούς παθογόνου βακτηρίου *E. coli* (Gram-αρνητικό βακτήριο) στις εδώδιμες μεμβράνες με ενσωμάτωση AgNPs. Ο δείκτης R επιτρέπει την ποσοτικοποίηση της αποτελεσματικότητας του αντιμικροβιακού παράγοντα.

Πίνακας 46: Αντιμικροβιακή δράση των σχηματιζόμενων εδώδιμων μεμβρανών με ενσωμάτωση AgNPs.

Δείγμα	Ενσωμάτωση AgNPs (% v/v)	R	% Μείωση της Μικροβιακής Ανάπτυξης
CH-CNC-CD	0	0,00 ± 0,00 ^{aA}	0,00 ± 0,00 ^{aA}
	5	1,40 ± 0,03 ^{aB}	96,01 ± 0,29 ^{aB}
	10	4,50 ± 0,00 ^{aB}	99,99 ± 0,01 ^{aB}
	15	4,50 ± 0,00 ^{aB}	99,99 ± 0,01 ^{aB}
HPMC-CNC-CD	0	0,00 ± 0,00 ^{bA}	0,00 ± 0,00 ^{aA}
	5	6,76 ± 0,15 ^{bB}	99,99 ± 0,01 ^{aB}
	10	6,92 ± 0,14 ^{bB}	99,99 ± 0,01 ^{aB}
	15	7,56 ± 0,07 ^{bB}	99,99 ± 0,01 ^{aB}

[Οι τιμές δίνονται ως μέσος όρος ± τυπική απόκλιση. Διαφορετικά γράμματα στην ίδια στήλη υποδεικνύουν σημαντικές διαφορές ($p < 0,05$) με βάση το κριτήριο διαφοράς Duncan's test. Τα μικρά γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την επιλογή του βασικού υλικού ενώ τα κεφαλαία γράμματα δείχνουν διαφορές με βάση την ποσότητα του ενσωματούμενου συστατικού. Οι γκρίζες στήλες αναφέρονται στις ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών που σχηματίζονται.]

Όπως αναφέρεται και στο κεφάλαιο 2.5.11., σύμφωνα με το JIS L 1902:2015 και τους Flak et al. (2021) και Scuri et al. (2019), η αντιμικροβιακή δράση ταξινομείται ως εξής:

- $R \leq 0,5$ χωρίς αντιμικροβιακή δράση (έως 68,4% μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης)
- $0,5 < R \leq 1,0$ μικρή αντιμικροβιακή δράση (άνω του 68,4% και έως 90% μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης)
- $1,0 < R \leq 2,0$ μέτρια αντιμικροβιακή δράση (άνω του 90% και έως 99% μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης)
- $2,0 < R \leq 3,0$ μεγάλη αντιμικροβιακή δράση (άνω του 99% και έως 99,9% μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης)
- $R > 3,0$ πολύ μεγάλη αντιμικροβιακή δράση (άνω του 99,9% μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης)

Με βάση την παραπάνω ταξινόμηση και σύμφωνα με τους Pittol et al. (2017), για να θεωρηθεί αποτελεσματική η τιμή του δείκτη R πρέπει να είναι ίση ή μεγαλύτερη του 2,0.

Η αντιμικροβιακή δράση των AgNPs εξαρτάται τόσο από το μέγεθος όσο και από το σχήμα τους. Αποτελούν σημαντικούς αντιμικροβιακούς παράγοντες λόγω της μεγάλης αναλογίας της επιφάνειας προς τον όγκο τους και λόγω της κρυσταλλικής δομής της επιφάνειάς τους.

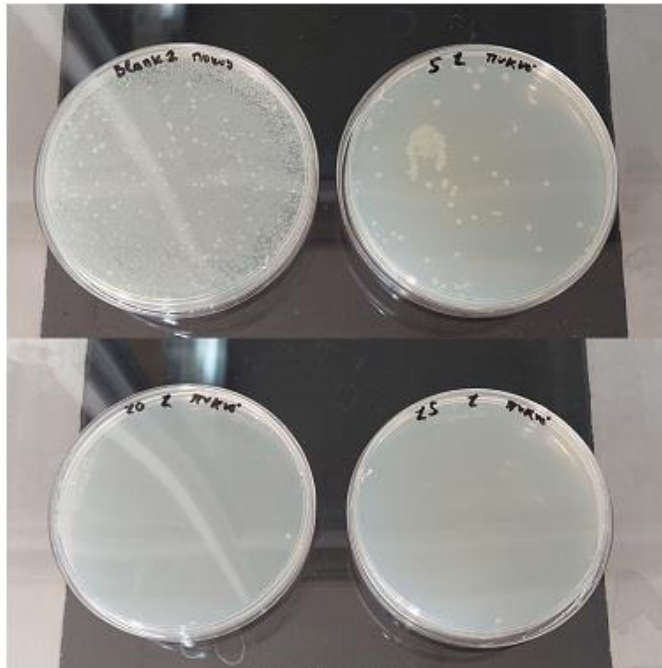
Τα AgNPs, τα οποία έχουν τέσσερις διαφορετικούς τύπους σακχαριτών με μέσο μέγεθος 25 nm, εμφανίζουν υψηλή αντιμικροβιακή και βακτηριοκτόνο δράση έναντι Gram-θετικών και Gram-αρνητικών βακτηρίων (Carbone et al., 2016; X.-F. Zhang et al., 2016).

Το κυτταρικό τοίχωμα της *E. coli* (Gram-αρνητικό βακτήριο) διαθέτει πολύπλοκη δομή με ένα λεπτό στρώμα πεπτιδογλυκάνης που περιβάλλεται από μία εξωτερική μεμβράνη. Τα AgNPs έχουν την ικανότητα να προσβάλλουν τις μεμβράνες των βακτηριακών κυττάρων, δημιουργώντας σε αυτές πολλές κοιλότητες και κενά, και διευκολύνοντας έτσι τη συσσώρευση νανοσωματιδίων τόσο στις μεμβράνες όσο και στις κυτταροπλασματικές περιοχές των βακτηρίων. Η παραγωγή δραστικών ριζών

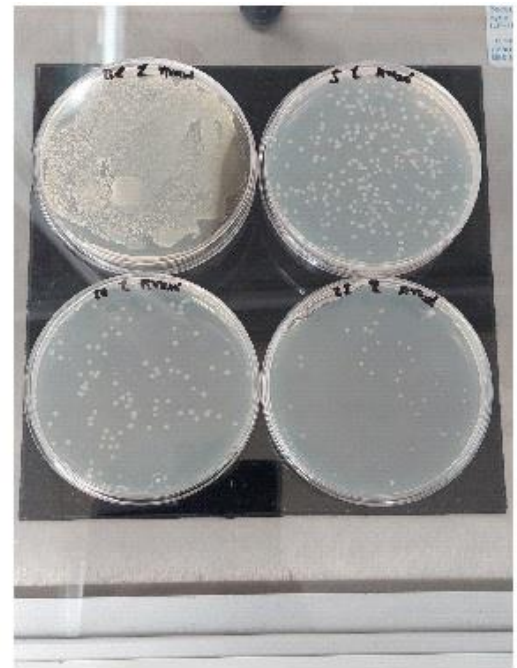
οξυγόνου και η συσσώρευση ή εναπόθεση AgNPs εντός του κυτταροπλάσματος ή στην επιφάνεια των βακτηριακών κυττάρων οδηγούν είτε στη βλάβη είτε στη θανάτωσή τους. Επιπλέον, διεισδύοντας στο εσωτερικό των κυττάρων, τα AgNPs μπορούν να διαταράξουν τον κανονικό μεταβολισμό τους (Carbone et al., 2016; Davoodbasha et al., 2016; Z. Wu et al., 2018).

Όπως αναμενόταν, στις μεμβράνες χωρίς AgNPs η αντιμικροβιακή δράση ήταν μηδενική, ενώ με την ενσωμάτωση των AgNPs αυτή έγινε ισχυρή και για τα δύο είδη μεμβρανών (Πίνακας 46). Στην παρούσα μελέτη, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις η τιμή R είναι μεγαλύτερη από 3,0, που παραπέμπει σε πολύ καλή και αποτελεσματική αντιμικροβιακή δράση. Μόνο οι μεμβράνες CH-CNC-CD με ενσωμάτωση 5% v/v AgNPs έδωσαν τιμή R μικρότερη του 2,0, που παραπέμπει σε μέτρια, μη αποτελεσματική αντιμικροβιακή δράση. Ωστόσο, ακόμη και σε αυτή την περίπτωση η μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης ήταν υψηλή (96,01%). Τα υπόψη αποτελέσματα απεικονίζονται και στην Εικόνα 20 που δείχνει την ανάπτυξη των αποικιών *E. coli* σε τρυβλία Petri.

Τα παραπάνω ευρήματα συμφωνούν με σχετικές μελέτες που υποστηρίζουν ότι η ενσωμάτωση των AgNPs σε εδώδιμες μεμβράνες μπορεί να τους προσφέρει αντιμικροβιακή δράση (Carbone et al., 2016; Davoodbasha et al., 2016; Fontecha-Umaña et al., 2020; Z. Wu et al., 2018; W. Zhang, Zhang, Cao, & Jiang, 2021; X.-F. Zhang et al., 2016). Ωστόσο, η ποσοτική μελέτη της αντιμικροβιακής δράσης με τον υπολογισμό του δείκτη R βρίσκεται ακόμη σε πρώιμο στάδιο, καθώς μέχρι τώρα έχουν γίνει κυρίως ποιοτικές μελέτες. Πάντως, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης με αποτελέσματα άλλων ερευνών, μπορεί να υποστηριχθεί ότι οι συγκεκριμένοι συνδυασμοί υλικών δίνουν υψηλότερες τιμές R. Για παράδειγμα, οι Fontecha-Umaña et al. (2020) δημιούργησαν πολυεστερικές μεμβράνες με υψηλότερες συγκεντρώσεις AgNPs (400, 500, 650 και 850 ppm) και υπολόγισαν τις τιμές 2,35, 4,14, 4,67 και 4,90 για τον δείκτη R αντίστοιχα, ενώ στην τρέχουσα μελέτη, με πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις AgNPs προέκυψαν υψηλότερες τιμές R, ιδιαίτερα στην περίπτωση των μεμβρανών HPMC-CNC-CD.



(i) CH-CNC-CD



(ii) HPMC-CNC-CD

Εικόνα 20: Ανάπτυξη αποικιών *E. coli* σε τρυβλία Petri με ενσωμάτωση 0, 5, 10 και 15% v/v AgNPs.

3.8. Σύγκριση της επιρροής των ενσωματούμενων συστατικών NE, C και AgNPs στις τριαδικές μεμβράνες CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD

Το NE, η C και τα AgNPs είναι καταρχήν τρία διαφορετικά υλικά. Το NE ανήκει στην κατηγορία των νανογαλακτωμάτων, τα οποία αποτελούνται από δύο μη αναμίξιμα υγρά και έναν σταθεροποιητή, η C είναι ένα πολύ γνωστό, ευρείας κατανάλωσης φυσικό προϊόν, με σημαντικό πλεονέκτημα τις αντιοξειδωτικές της ιδιότητες, και τα AgNPs συγκαταλέγονται στα νέας τεχνολογίας νανοϋλικά, με σημαντικό πλεονέκτημα τις αντιμικροβιακές τους ιδιότητες λόγω της κρυσταλλικής δομής της επιφάνειάς τους και της μεγάλης αναλογίας της επιφάνειας προς τον όγκο τους.

Καθένα από αυτά, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του, επιλέχθηκε για να βελτιώσει διαφορετικές ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών. Το NE τις ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού, η C την αντιοξειδωτική προστασία και τα AgNPs την αντιμικροβιακή προστασία. Από τη μελέτη προέκυψαν θετικά αποτελέσματα και για τα τρία συστατικά. Ενδεικτικά, με ενσωμάτωση 15% v/v NE, στις μεμβράνες CH-CNC-CD επιτεύχθηκε μείωση τόσο της OP όσο και της WVP κατά 46%, ενώ στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD επιτεύχθηκε μείωση της OP κατά 35% και της WVP κατά 34%. Η C αύξησε την αντιοξειδωτική δράση των μεμβρανών, η οποία για ενσωμάτωση 15% v/v ξεπέρασε το 88% στις CH-CNC-CD και το 81% στις HPMC-CNC-CD. Τα AgNPs πρόσθεσαν στις μεμβράνες αντιμικροβιακή δράση (μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης, η οποία με προσθήκη μόνο 5% v/v AgNPs έφτασε το 96,01% στις μεμβράνες CH-CNC-CD και το 99,99% στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD, ενώ με 10% v/v AgNPs έφτασε το 99,99% και στις μεμβράνες CH-CNC-CD).

Είναι ωστόσο προφανές ότι η βελτίωση μίας συγκεκριμένης ιδιότητας από ένα ενσωματούμενο συστατικό πρέπει να συνοδεύεται οπωσδήποτε από τη διατήρηση και των υπόλοιπων ιδιοτήτων της μεμβράνης σε ικανοποιητικά επίπεδα ή ιδανικά από τη βελτίωση και αυτών στον μεγαλύτερο δυνατό βαθμό.

Έτσι, έχει ενδιαφέρον να επιχειρηθεί μία σύγκριση της επίδρασης των εν λόγω συστατικών και στις υπόλοιπες ιδιότητες των μεμβρανών που διερευνήθηκαν.

Αρχικά, σε σχέση με τις οπτικές ιδιότητες, και τα τρία συστατικά βοήθησαν στη μείωση της έντασης του χρώματος. Συγκεκριμένα, για ενσωμάτωση 15% v/v NE, επιτεύχθηκε μείωση του C^* στις μεμβράνες CH-CNC-CD από 1,41 σε 0,36 και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD από 1,41 σε 0,20. Για ενσωμάτωση 15% v/v C, επιτεύχθηκε μικρότερη μείωση του C^* αφού οι τελικές τιμές ήταν 0,63 στις μεμβράνες CH-CNC-CD και 0,62 στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD. Τέλος, η ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs πέτυχε επίσης μείωση του C^* με τελικές τιμές να είναι 0,86 στις μεμβράνες CH-CNC-CD και 0,42 στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD. Την καλύτερη επίδοση παρουσίασε επομένως το NE.

Όσον αφορά το ιξώδες, το NE το οδήγησε σε αύξηση και στα δύο είδη τριαδικών διαλυμάτων (για ενσωμάτωση 15% v/v NE, από 35,83 mPa·s σε 85,04 mPa·s στην περίπτωση CH-CNC-CD και από 3,27 mPa·s σε 10,54 mPa·s στην περίπτωση HPMC-CNC-CD). Η C και τα AgNPs το αύξησαν στο τριαδικό διάλυμα HPMC-CNC-CD (από 3,27 mPa·s σε 14,54 mPa·s για ενσωμάτωση 15% v/v C και σε 5,18 mPa·s για ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs) αλλά το μείωσαν στο CH-CNC-CD (από 35,83 mPa·s σε 13,08 mPa·s για ενσωμάτωση 15% v/v C και σε 13,99 mPa·s για ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs). Ορισμένα από τα παραπάνω αποτελέσματα χαρακτηρίζονται ως αρνητικά για το ιξώδες. Επειδή όμως δεν απέτρεψαν τον σχηματισμό αποδεκτών και ομοιογενών μεμβρανών, δεν αποτελούν λόγο απόρριψης κάποιου εκ των τριών ενσωματούμενων συστατικών.

Στο πάχος των μεμβρανών η C και τα AgNPs λειτούργησαν θετικά, μειώνοντάς το και στα δύο είδη μεμβρανών. Συγκεκριμένα, από 0,04 mm στις μεμβράνες CH-CNC-CD και 0,03 mm στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD, το πάχος μειώθηκε στα 0,02 mm με ενσωμάτωση 15% v/v C και στο 0,01 mm με την ίδια ενσωμάτωση AgNPs, και για τα δύο είδη μεμβρανών. Αντίθετα μη θετική επίπτωση είχε το NE που για ενσωμάτωση 15% v/v οδήγησε σε μεμβράνες CH-CNC-CD πάχους 0,06 mm και μεμβράνες HPMC-CNC-CD πάχους 0,04 mm. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτά δεν αποτελούν λόγο απόρριψης του NE, καθώς βρίσκονται πολύ κάτω από το όριο λεπτότητας μεμβρανών των 0,25 mm.

Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, με την ενσωμάτωση C αυτές των μεμβρανών CH-CNC-CD παρέμειναν στα ίδια επίπεδα, ενώ των HPMC-CNC-CD παρουσίασαν σχετική βελτίωση. Ενδεικτικά, στις HPMC-CNC-CD μεμβράνες, για ενσωμάτωση 15% v/v C, η δύναμη θραύσης αυξήθηκε από 13,44 N σε 18,67 N. Τα AgNPs δεν επηρέασαν ιδιαίτερα τη μηχανική σταθερότητα, ενώ το NE οδήγησε σε αξιοσημείωτη μείωση αυτής. Συγκεκριμένα, για ενσωμάτωση 15% v/v NE, παρατηρήθηκε μείωση της δύναμης θραύσης στις μεμβράνες CH-CNC-CD κατά 63% (από 19,31 N σε 7,12 N) και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD κατά 75% (από 13,44 N σε 3,31 N). Παρότι το NE έδωσε μη θετικά αποτελέσματα και στην ιδιότητα αυτή, δεν απορρίπτεται ως

επιλογή, καθώς η τελική δύναμη θραύσης παρέμεινε σε αποδεκτά για την αντοχή των μεμβρανών επίπεδα.

Κλείνοντας, στις ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού και τα τρία ενσωματούμενα συστατικά είχαν θετική επίδραση. Το NE είχε επιλεγεί ούτως ή άλλως με αυτόν τον στόχο και τα θετικά του αποτελέσματα επισημάνθηκαν ήδη παραπάνω (για ενσωμάτωση 15% v/v NE, στις μεμβράνες CH-CNC-CD μείωση της OP και της WVP κατά 46% και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD μείωση της OP κατά 35% και της WVP κατά 34%). Ωστόσο, και τα άλλα δύο ενσωματούμενα συστατικά έδωσαν ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Η C, για ενσωμάτωση 15% v/v, έφερε στις μεμβράνες CH-CNC-CD μείωση της OP κατά 37% και της WVP κατά 39%, ενώ στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD έφερε μείωση της OP κατά 28% και της WVP κατά 21%. Τέλος, τα AgNPs είχαν πολύ σημαντική επιρροή και συγκεκριμένα, για ενσωμάτωση 15% v/v, έφεραν στις μεμβράνες CH-CNC-CD μείωση της OP κατά 40% και της WVP κατά 58%, ενώ στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD έφεραν μείωση της OP κατά 38% και της WVP κατά 57%.

3.9.Μελέτη εφαρμογής των τριαδικών επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ενσωμάτωση NE για τη διατηρησιμότητα φραουλών

Το κεφάλαιο αυτό και τα δύο επόμενα επικεντρώνονται στην εφαρμογή των τριαδικών επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ορισμένα ενσωματωμένα συστατικά πάνω σε επιλεγμένα τρόφιμα και στη διερεύνηση της αποτελεσματικότητας στην προστασία συγκεκριμένων ιδιοτήτων των τροφίμων.

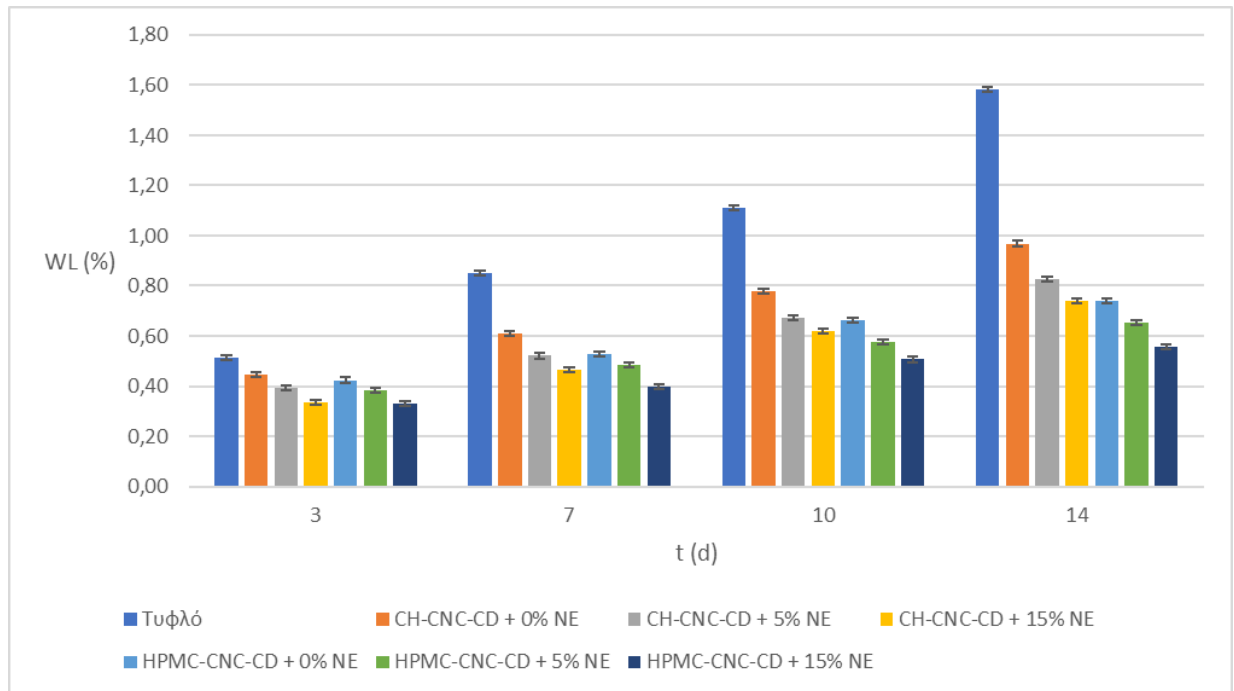
Ειδικότερα, το κεφάλαιο αυτό διερευνά την αποτελεσματικότητα των επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD σε φράουλες, χωρίς ενσωμάτωση NE και με ενσωμάτωση NE 5% και 15% v/v. Οι φράουλες διακρίνονται για την υψηλή περιεκτικότητά τους σε βιολογικά ενεργά συστατικά όπως φαινολικά (φλαβονοειδή, ανθοκυανίνες και ελλαγιτανίνες), ίνες, μικροθρεπτικά συστατικά (φολικό οξύ, βιταμίνη C, λουτεΐνη, ζεαξανθίνη και χολίνη) και μέταλλα (ασβέστιο, σίδηρος, μαγνήσιο, φώσφορος, νάτριο, ψευδάργυρος, χαλκός, μαγνήσιο και σελήνιο). Λόγω αυτών των βιοδραστικών συστατικών, οι φράουλες προσφέρουν πολλαπλά οφέλη για την υγεία. Ωστόσο, οι πόροι τους ευνοούν τη μεταφορά του οξυγόνου (O_2) από το περιβάλλον προς το εσωτερικό τους μέσω της διαδικασίας της αναπνοής και τη μεταφορά του νερού (H_2O) από το εσωτερικό τους προς το περιβάλλον, με συνέπεια τη γρήγορη υποβάθμιση της ποιότητάς τους. Έτσι, στο πλαίσιο της διατριβής, κύριος σκοπός της εφαρμογής των συγκεκριμένων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών ήταν η μείωση τόσο της διαπερατότητας του O_2 όσο και του H_2O . Ο υπολογισμός της μείωσης της διαπερατότητας O_2 βασίστηκε στη μεταβολή της ποσότητας των αερίων μέσα στη συσκευασία κατά το διάστημα της αποθήκευσης, ενώ ο υπολογισμός της μείωσης της διαπερατότητας H_2O βασίστηκε στη μεταβολή της υγρασίας στα δείγματα κατά το διάστημα της αποθήκευσης.

Στον Πίνακα 47 υπάρχει η επεξήγηση των συντομογραφιών που χρησιμοποιούνται στο κεφάλαιο.

Πίνακας 47: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.9.

Συντομογραφία	Επεξήγηση
CD	β-κυκλοδεξτρίνη
CH	χιτοζάνη
CNC	νανοκρυσταλλική κυτταρίνη
CO ₂	διοξείδιο του άνθρακα
HPMC	υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη
NE	νανογαλάκτωμα με βάση το πυρηνέλαιο
O ₂	οξυγόνο
M _w	υγρασία νωπής βάσης
t	χρόνος
WL	απώλεια βάρους
ΔΕ	διαφορά χρώματος

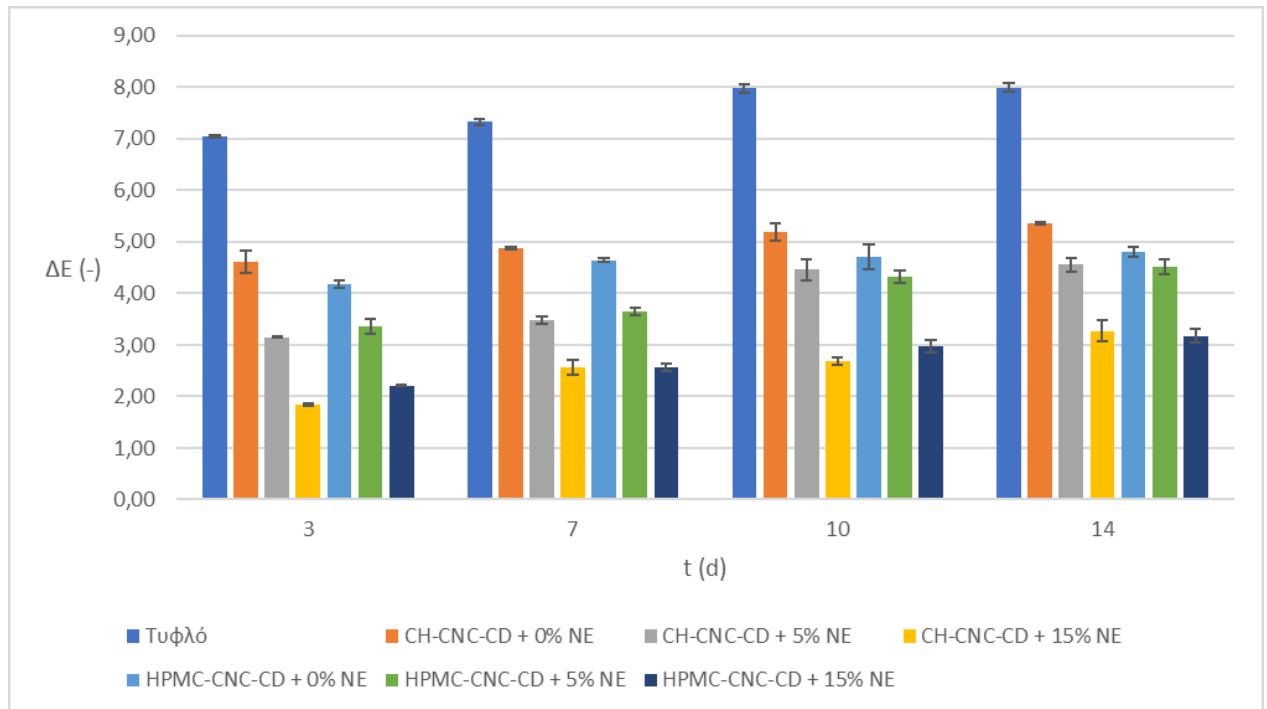
3.9.1. Απώλεια βάρους (WL)



Διάγραμμα 10: Μεταβολή της απώλειας βάρους (WL) των φραουλών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.

Η αξιολόγηση της απώλειας βάρους (WL) για τον συνολικό αριθμό των τύπων των δειγμάτων φράουλας ξεκίνησε από την 3^η ημέρα αποθήκευσης, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 10 (προφανώς δεν υπήρξε απώλεια βάρους στον χρόνο 0 d). Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης η WL αυξάνεται. Είναι εμφανής όμως η διαφορά στα αποτελέσματα μεταξύ τυφλών και επικαλυμμένων δειγμάτων. Ιδιαίτερα τα δείγματα με τις εδώδιμες επικαλύψεις στις οποίες είχε ενσωματωθεί NE, παρουσίασαν χαμηλότερη WL σε όλες περιπτώσεις, με τη διαφορά να είναι αισθητή ήδη από την 7^η ημέρα αποθήκευσης (στα επικαλυμμένα με ενσωμάτωση NE δείγματα η απώλεια βάρους διατηρήθηκε κάτω του 0,80% σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα, ενώ στα τυφλά δείγματα είχε φθάσει κοντά στο 1,60% την ίδια ημέρα). Αυτό το αποτέλεσμα συνάδει με τις τιμές της WVP που είχαν μετρηθεί στις μεμβράνες, αφού το βασικό αίτιο της μεταβολής του βάρους ενός τροφίμου είναι η μεταβολή της ποσότητας του νερού στο εσωτερικό του. Επίσης, τα δείγματα με τις εδώδιμες επικαλύψεις HPMC-CNC-CD είχαν χαμηλότερη WL από αυτά με CH-CNC-CD, το οποίο συνάδει με τις χαμηλότερες τιμές WVP των μεμβρανών HPMC-CNC-CD (κεφάλαιο 3.5.3.).

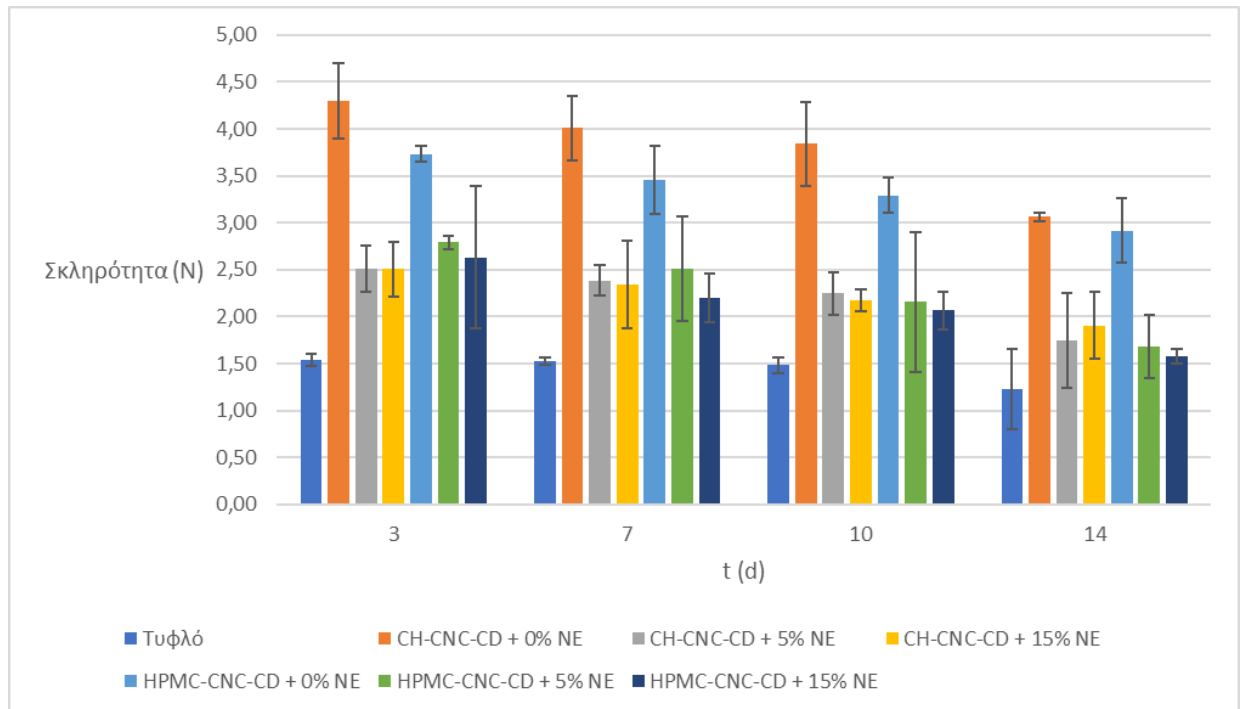
3.9.2. Διαφορά χρώματος (ΔE)



Διάγραμμα 11: Μεταβολή της διαφοράς χρώματος (ΔE) των φραουλών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.

Η αξιολόγηση της διαφοράς χρώματος (ΔE) για τον συνολικό αριθμό των τύπων των δειγμάτων φράουλας ξεκίνησε από την 3^η ημέρα αποθήκευσης, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 11, ώστε η κάλυψη να έχει σταθεροποιηθεί πλήρως και τα αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικά. Η επίδραση της χρήσης των εδώδιμων επικαλύψεων είναι σημαντική, αφού σε όλες τις φάσεις τα τυφλά δείγματα εμφάνισαν τουλάχιστον 3 μονάδες μεγαλύτερη ΔE από τα επικαλυμμένα δείγματα. Πρόκειται για αξιοσημείωτο αποτέλεσμα, δεδομένου ότι οι οπτικές ιδιότητες επηρεάζουν την αίσθηση του καταναλωτή για την ποιότητα του τροφίμου. Επίσης, τα δείγματα με επικάλυψη που περιείχε NE παρουσίασαν ακόμη χαμηλότερες τιμές ΔE (στα επικαλυμμένα δείγματα η διαφορά χρώματος διατηρήθηκε κάτω του 5 σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα, ενώ στα τυφλά δείγματα ήταν μεγαλύτερη κατά 5 μονάδες έναντι των επικαλυμμένων την ίδια ημέρα), το οποίο εξηγείται από τη μειωμένη διαπερατότητα της επιφάνειας, που επιτρέπει λιγότερες αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον και κατά συνέπεια μικρότερες αλλαγές χρώματος και χαμηλότερη ενζυμική αμαύρωση. Τέλος, τόσο οι επικαλύψεις με βασικό υλικό CH όσο και αυτές με βασικό υλικό HPMC παρουσίασαν περίπου την ίδια συμπεριφορά.

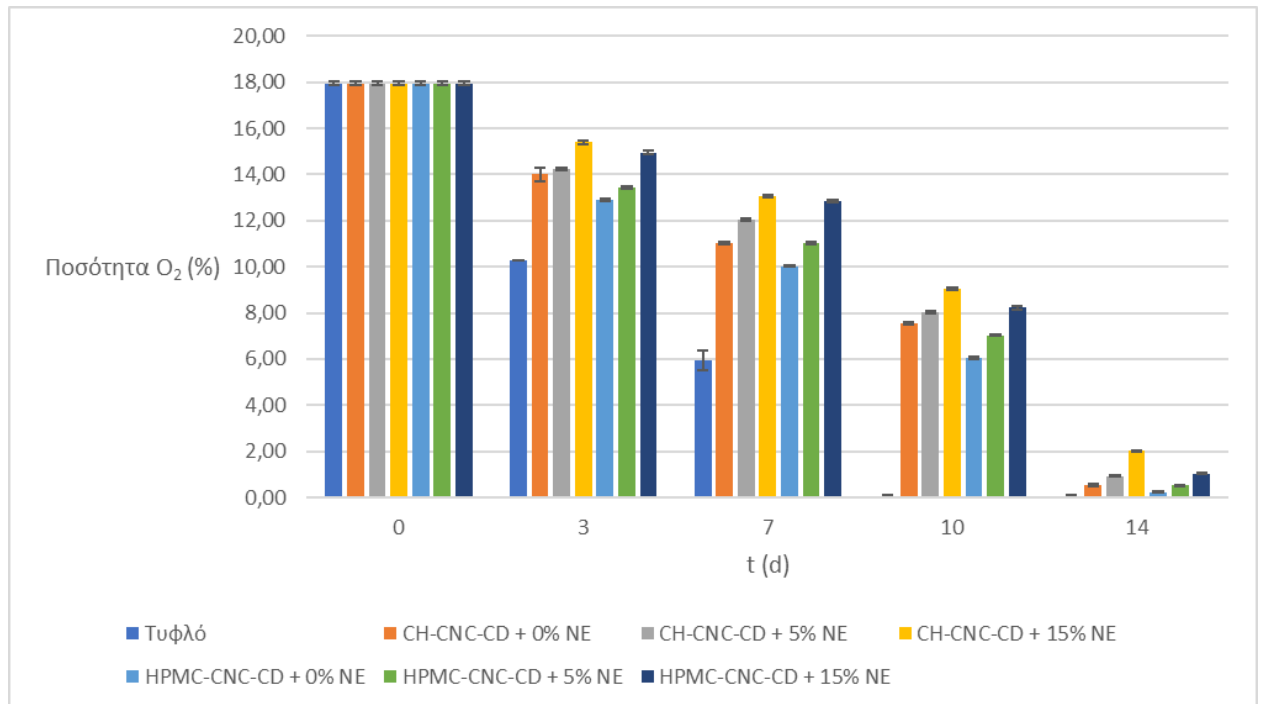
3.9.3. Σκληρότητα



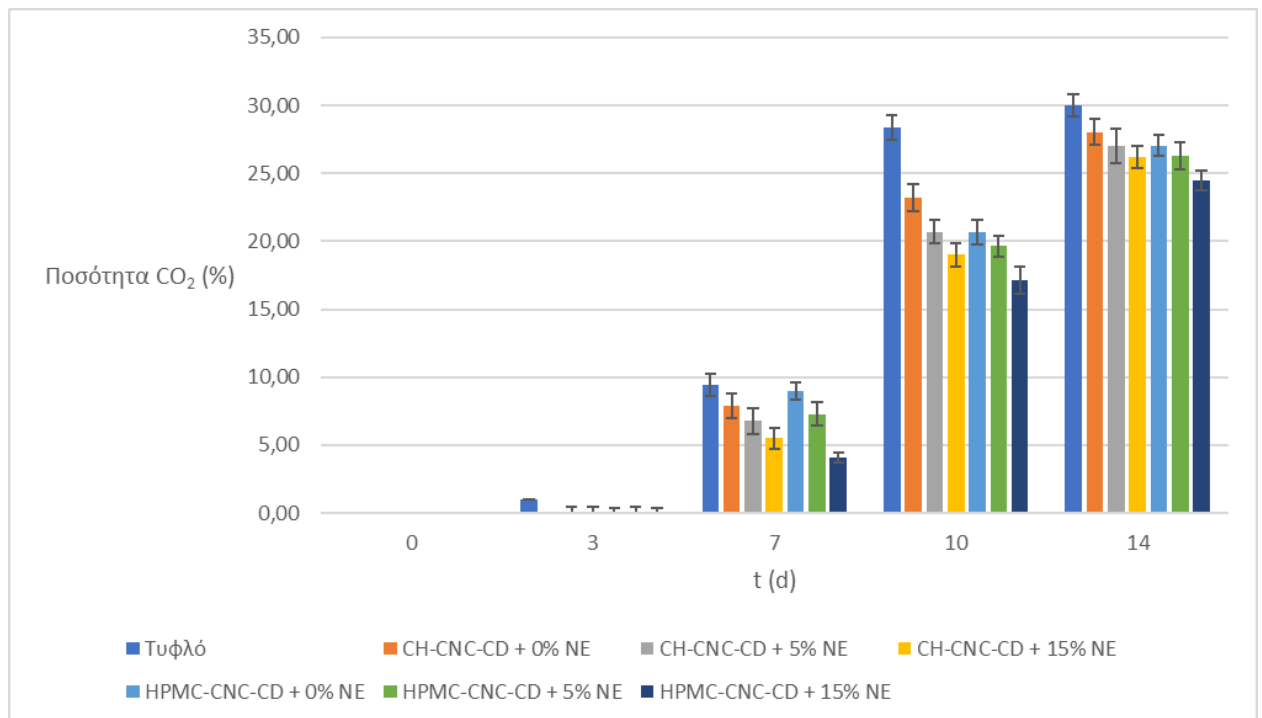
Διάγραμμα 12: Μεταβολή της σκληρότητας των φραουλών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.

Τον χρόνο 0 d, η σκληρότητα του τυφλού δείγματος φράουλας μετρήθηκε στα 2,022 N. Η αξιολόγηση της σκληρότητας για τον συνολικό αριθμό των τύπων των δειγμάτων φράουλας ξεκίνησε από την 3^η ημέρα αποθήκευσης, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 12, ώστε η κάλυψη να έχει σταθεροποιηθεί πλήρως και τα αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικά. Είναι εμφανές ότι τα δείγματα που είχαν εδώδιμη επικάλυψη απέκτησαν πολύ υψηλότερη σκληρότητα από τα τυφλά δείγματα, το οποίο ήταν σημαντικό για τη διάρκεια ζωής τους. Η αυξημένη σκληρότητα διασφαλίζει την καλή κατάσταση της επιφάνειας του τροφίμου κατά την αποθήκευση και τη διατήρηση της ποιότητάς του για περισσότερο χρόνο. Τα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD έδειξαν μάλιστα υψηλότερες τιμές σκληρότητας (με τιμή άνω των 3 N ακόμη και τη 14^η ημέρα) από αυτά με επικάλυψη HPMC-CNC-CD (σε όλο το διάστημα αποθήκευσης υπερτερούσαν κατά 0,20 N έως 0,60 N), το οποίο αποδίδεται στη μεγαλύτερη μηχανική αντοχή της CH έναντι της HPMC. Τέλος, τα δείγματα με επικάλυψη που περιείχε NE, αν και εμφάνισαν μεγαλύτερη σκληρότητα από τα τυφλά δείγματα (με τιμή άνω του 1,50 N σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα, έναντι του 1,25 N των τυφλών δειγμάτων την ίδια ημέρα), υστερούσαν πολύ έναντι των δειγμάτων που είχαν επικάλυψη χωρίς NE. Το αποτέλεσμα αυτό συμφωνεί με την προηγούμενη διαπίστωση ότι η προσθήκη NE επέφερε μείωση της ανθεκτικότητας των μεμβρανών (κεφάλαιο 3.5.5.).

3.9.4. Μεταβολή ποσότητας αερίων στη συσκευασία



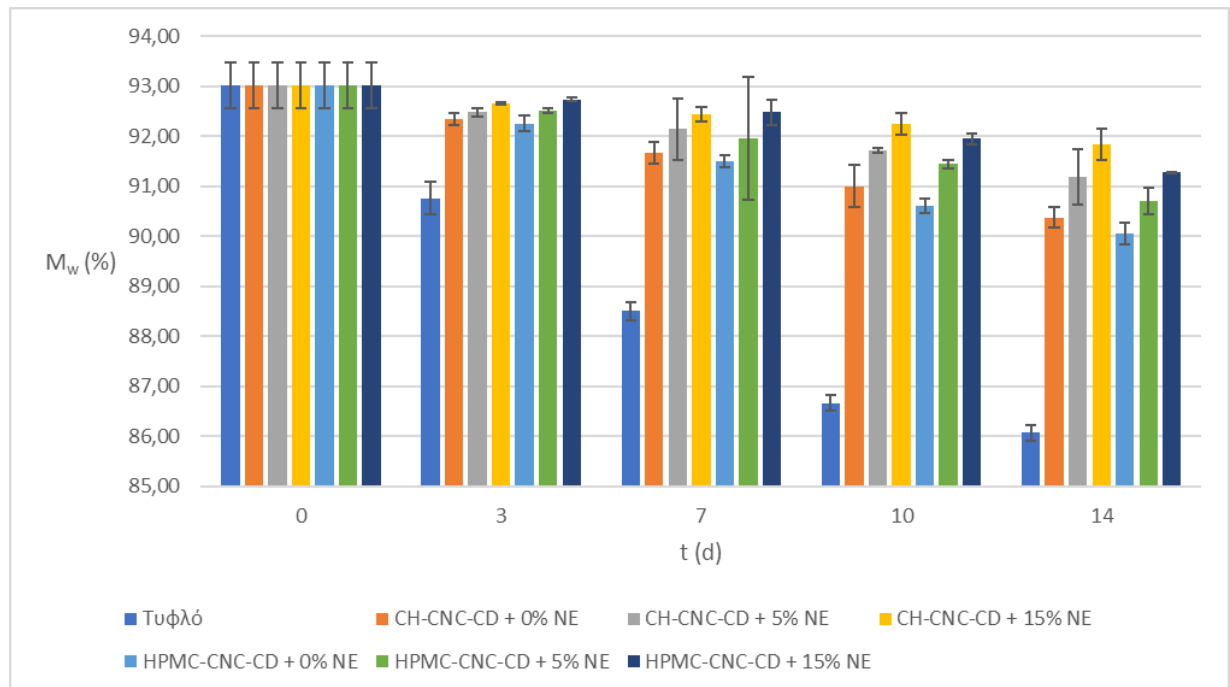
Διάγραμμα 13: Μεταβολή της ποσότητας O₂ στη συσκευασία των φραουλών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.



Διάγραμμα 14: Μεταβολή της ποσότητας CO₂ στη συσκευασία των φραουλών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.

Το Διάγραμμα 13 απεικονίζει τη μεταβολή της ποσότητας του O₂ στη συσκευασία κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα φραουλών και το Διάγραμμα 14 απεικονίζει αντίστοιχα τη μεταβολή της ποσότητας του CO₂. Όπως φαίνεται στα διαγράμματα, λόγω της διαδικασίας της αναπνοής των τροφίμων, κατά την αποθήκευση η ποσότητα του O₂ στη συσκευασία μειώνεται ενώ η ποσότητα του CO₂ αυξάνεται. Αυτό συμβαίνει επειδή το O₂ διεισδύει στο τρόφιμο και στη συνέχεια αποβάλλεται από αυτό μέσω του CO₂. Η εφαρμογή της επικάλυψης βοήθησε σημαντικά στον περιορισμό του φαινομένου. Ιδιαίτερα τα δείγματα με επικαλύψεις που περιείχαν NE παρουσίασαν τις μικρότερες απώλειες O₂ και αντίστοιχα τις μικρότερες αυξήσεις CO₂, με τη διαφορά να γίνεται αντιληπτή ήδη από την 3^η ημέρα αποθήκευσης (τη 10^η ημέρα, στα τυφλά δείγματα η ποσότητα του O₂ είχε μηδενιστεί και του CO₂ ήταν άνω του 28%, ενώ την ίδια ημέρα, στα επικαλυμμένα δείγματα με ενσωμάτωση NE η ποσότητα του O₂ ήταν άνω του 7% και του CO₂ μεταξύ 17 και 21%). Αυτό το αποτέλεσμα συνδέεται με τη μείωση της OP που επιτυγχάνουν οι επικαλυπτικές μεμβράνες και ιδιαίτερα αυτές που περιέχουν NE. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD παρουσίασαν ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα από τα αντίστοιχα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD (ιδιαίτερα σε ό,τι αφορά το O₂), παρόλο που οι μεμβράνες με βασικό υλικό την HPMC είχαν παρουσιάσει χαμηλότερες τιμές OP έναντι αυτών με βασικό υλικό τη CH (κεφάλαιο 3.5.3.).

3.9.5. Υγρασία νοπής βάσης (M_w) των φραουλών



Διάγραμμα 15: Μεταβολή της υγρασίας νοπής βάσης (M_w) των φραουλών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.

Το Διάγραμμα 15 απεικονίζει της μεταβολή της M_w των φραουλών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα φραουλών. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, η M_w των τροφίμων μειώνεται κατά την αποθήκευση, προφανώς λόγω των απωλειών H_2O από το εσωτερικό τους. Η εφαρμογή της επικάλυψης βοήθησε και εδώ σημαντικά στον περιορισμό του φαινομένου. Ιδιαίτερα τα δείγματα με επικαλύψεις που περιείχαν NE παρουσίασαν τις μικρότερες μειώσεις M_w σε όλες τις περιπτώσεις, με τη διαφορά να γίνεται αντιληπτή ήδη από την 3^η ημέρα αποθήκευσης (διατήρησαν την M_w των φραουλών άνω του 90% ακόμη και τη 14^η ημέρα αποθήκευσης, ενώ την ίδια ημέρα η M_w των τυφλών δειγμάτων είχε μειωθεί στο 86% από το 93% που ήταν την 1^η ημέρα). Αυτό το αποτέλεσμα συνδέεται με τη μείωση της WVP που επιτυγχάνουν οι επικαλυπτικές μεμβράνες και ιδιαίτερα αυτές που περιέχουν NE. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD έφεραν παρόμοια αποτελέσματα με τα αντίστοιχα με επικάλυψη CH-CNC-CD παρόλο που οι μεμβράνες με βασικό υλικό την HPMC είχαν παρουσιάσει χαμηλότερες τιμές WVP έναντι αυτών με βασικό υλικό τη CH (κεφάλαιο 3.5.3.).

Συμπερασματικά, οι εδώδιμες επικαλύψεις που επελέγησαν, και ιδιαίτερα αυτές με ενσωματωμένο NE, ικανοποίησαν τον βασικό σκοπό της μείωσης της διαπερατότητας μέσω της επιφάνειας των φραουλών τόσο του H_2O όσο και του O_2 , στο πλαίσιο της μεγαλύτερης δυνατής ενίσχυσης της διατηρησιμότητάς τους.

3.10.Μελέτη εφαρμογής των τριαδικών επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ενσωμάτωση C για τη διατηρησιμότητα αβοκάντο

Το κεφάλαιο αυτό διερευνά την αποτελεσματικότητα των επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD σε αβοκάντο, χωρίς ενσωμάτωση C και με ενσωμάτωση C 5% και 15% v/v. Το αβοκάντο είναι ένα τροπικό φρούτο που παράγεται και καταναλώνεται ευρέως. Η υψηλή θρεπτική του σύνθεση και η ελαφριά του γεύση το καθιστούν προϊόν υψηλής καταναλωτικής ζήτησης. Επηρεάζεται όμως έντονα από το φαινόμενο της οξειδωσης λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε λιπαρά (περίπου 15-20%). Έτσι, στο πλαίσιο της διατριβής, κύριος σκοπός της εφαρμογής των συγκεκριμένων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών ήταν η προσθήκη ικανοποιητικής αντιοξειδωτικής δράσης. Ο υπολογισμός της αντιοξειδωτικής δράσης των επικαλυπτικών μεμβρανών βασίστηκε στη μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων στα δείγματα αβοκάντο κατά το διάστημα της αποθήκευσης.

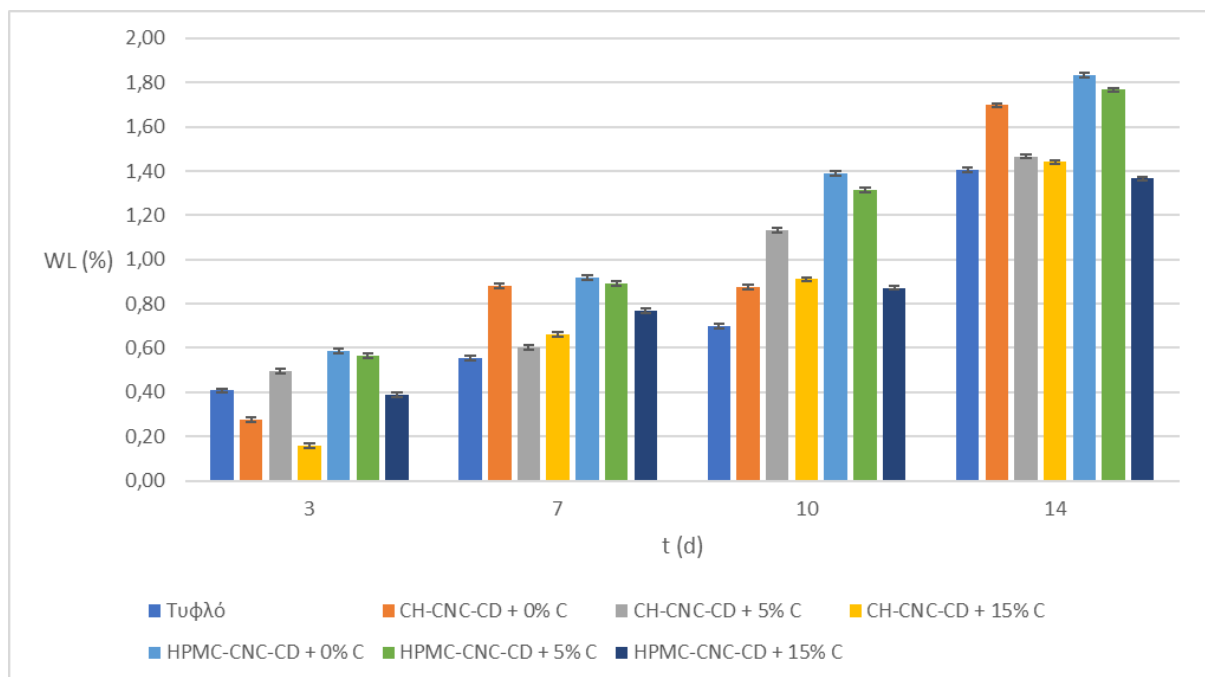
Στον Πίνακα 48 υπάρχει η επεξήγηση των συντομογραφιών που χρησιμοποιούνται στο κεφάλαιο.

Πίνακας 48: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.10.

Συντομογραφία	Επεξήγηση
C	καφεΐνη

CD	β-κυκλοδεξτρίνη
CH	χιτοζάνη
CNC	νανοκρυσταλλική κυτταρίνη
HPMC	υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη
PV	αριθμός υπεροξειδίων
t	χρόνος
WL	απώλεια βάρους
ΔΕ	διαφορά χρώματος

3.10.1. Απώλεια βάρους (WL)

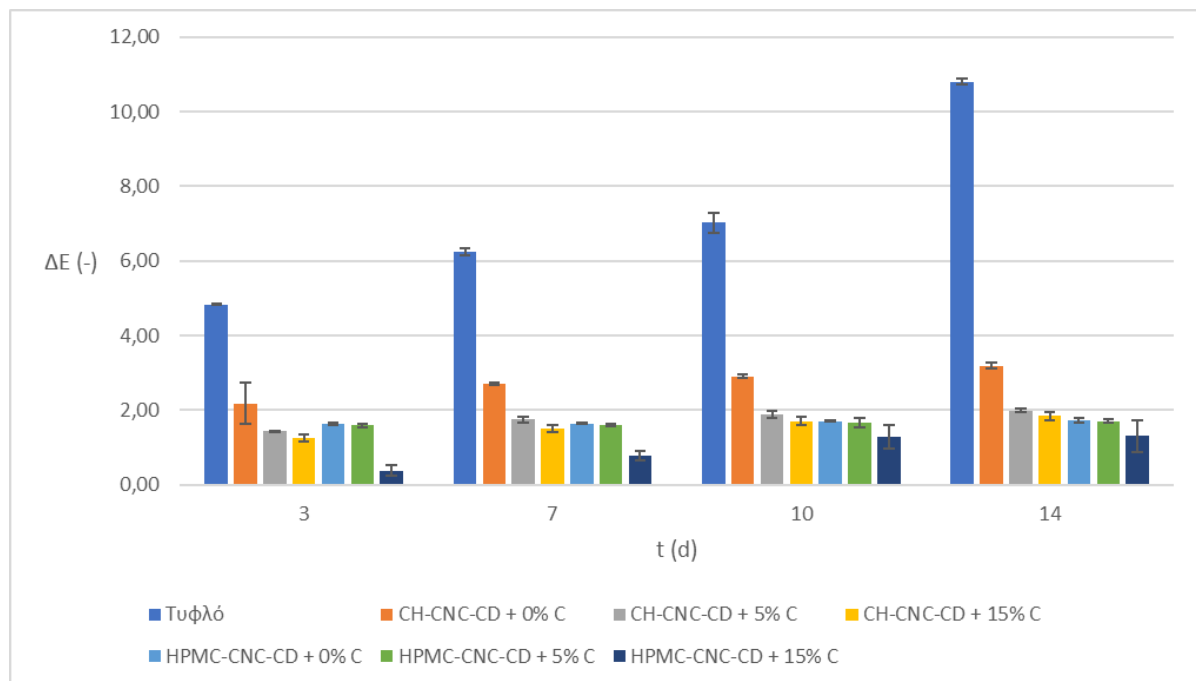


Διάγραμμα 16: Μεταβολή της απώλειας βάρους (WL) του αβοκάντο κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.

Η αξιολόγηση της απώλειας βάρους (WL) για τον συνολικό αριθμό των τύπων των δειγμάτων αβοκάντο ξεκίνησε από την 3^η ημέρα αποθήκευσης, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 16 (προφανώς δεν υπήρξε απώλεια βάρους στον χρόνο 0 d). Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης η WL αυξάνεται. Τα δείγματα με τις εδώδιμες επικαλύψεις στις οποίες δεν είχε ενσωματωθεί C, έφεραν μη ικανοποιητικά αποτελέσματα κατά τη διάρκεια του χρόνου αποθήκευσης (την 7^η ημέρα, η απώλεια βάρους στα επικαλυμμένα δείγματα ήταν άνω του 0,80%, ενώ στα τυφλά δείγματα κάτω από 0,60%). Ωστόσο η προσθήκη της C διόρθωσε αρκετά τα αποτελέσματα στις τρεις από τις τέσσερις περιπτώσεις ενσωμάτωσης, ιδιαίτερα όσο

πλησίαζε ο τελικός χρόνος αποθήκευσης. Συγκεκριμένα, τη 14^η ημέρα, με εξαίρεση την περίπτωση HPMC-CNC-CD με ενσωμάτωση 5% v/v C που δεν έφερε ουσιαστική βελτίωση, η απώλεια βάρους στα υπόλοιπα επικαλυμμένα δείγματα με ενσωμάτωση C ήταν γύρω στο 1,40%, όπως και στα τυφλά δείγματα, ενώ στα επικαλυμμένα δείγματα χωρίς ενσωμάτωση C είχε φθάσει 1,70% και άνω. Αυτό το αποτέλεσμα συνάδει με τη μείωση των τιμών WVP που είχε παρατηρηθεί στις μεμβράνες μετά την ενσωμάτωση C. Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD είχαν γενικά υψηλότερη WL από εκείνα με επικάλυψη CH-CNC-CD, παρόλο που οι μεμβράνες με βασικό υλικό την HPMC είχαν παρουσιάσει χαμηλότερες τιμές WVP έναντι αυτών με βασικό υλικό τη CH (κεφάλαιο 3.6.2.).

3.10.2. Διαφορά χρώματος (ΔΕ)

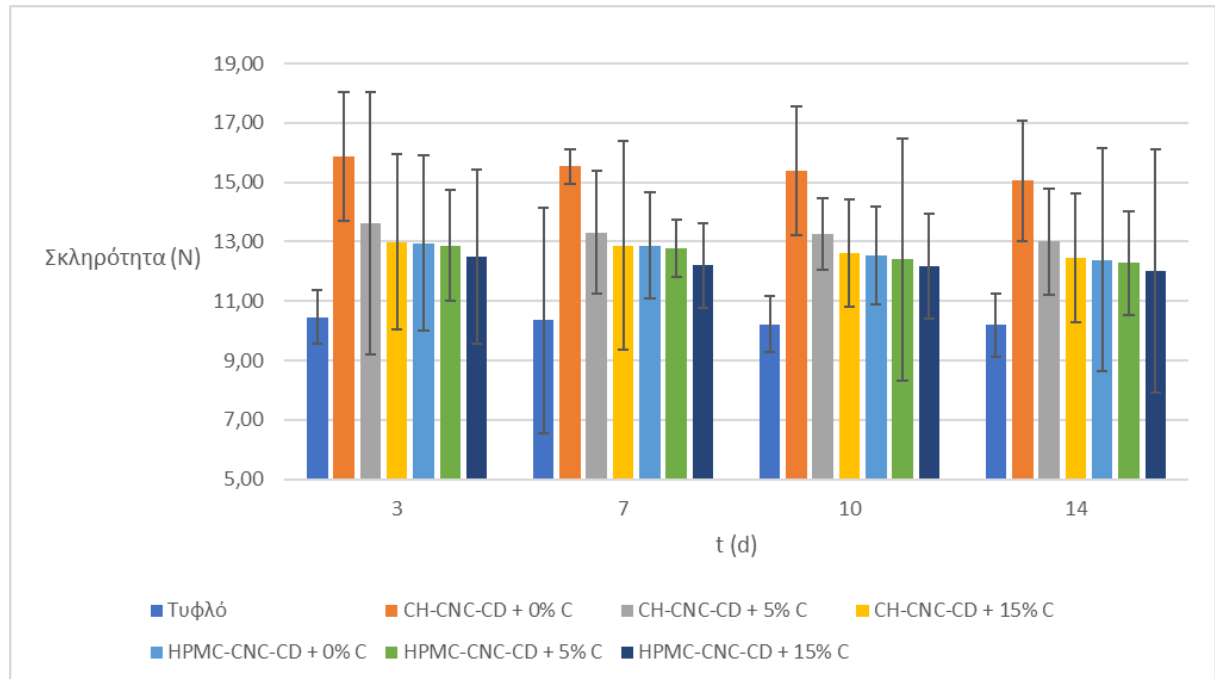


Διάγραμμα 17: Μεταβολή της διαφοράς χρώματος (ΔΕ) του αβοκάντο κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.

Η αξιολόγηση της διαφοράς χρώματος (ΔΕ) για τον συνολικό αριθμό των τύπων των δειγμάτων αβοκάντο ξεκίνησε από την 3^η ημέρα αποθήκευσης, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 17, ώστε η κάλυψη να έχει σταθεροποιηθεί πλήρως και τα αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικά. Η επίδραση της χρήσης των εδώδιμων επικαλύψεων είναι σημαντική, αφού σε όλους τους χρόνους τα επικαλυμμένα δείγματα παρουσίασαν ελάχιστες μεταβολές (με τιμή από 3 και κάτω σε όλες τις περιπτώσεις) και τη 14^η ημέρα αποθήκευσης έφτασαν να έχουν ακόμη και κατά 10 μονάδες μικρότερη ΔΕ από τα τυφλά δείγματα ελέγχου. Πρόκειται για ένα θετικό αποτέλεσμα, καθώς συμβάλλει στη διατήρηση της καλής εικόνας του τροφίμου. Τέλος, χωρίς ενσωμάτωση C, και τα δύο είδη επικαλύψεων παρουσίασαν περίπου την ίδια

συμπεριφορά, με την προσθήκη της C να βελτιώνει περισσότερο τα αποτελέσματα στις επικαλύψεις με βασικό υλικό την HPMC.

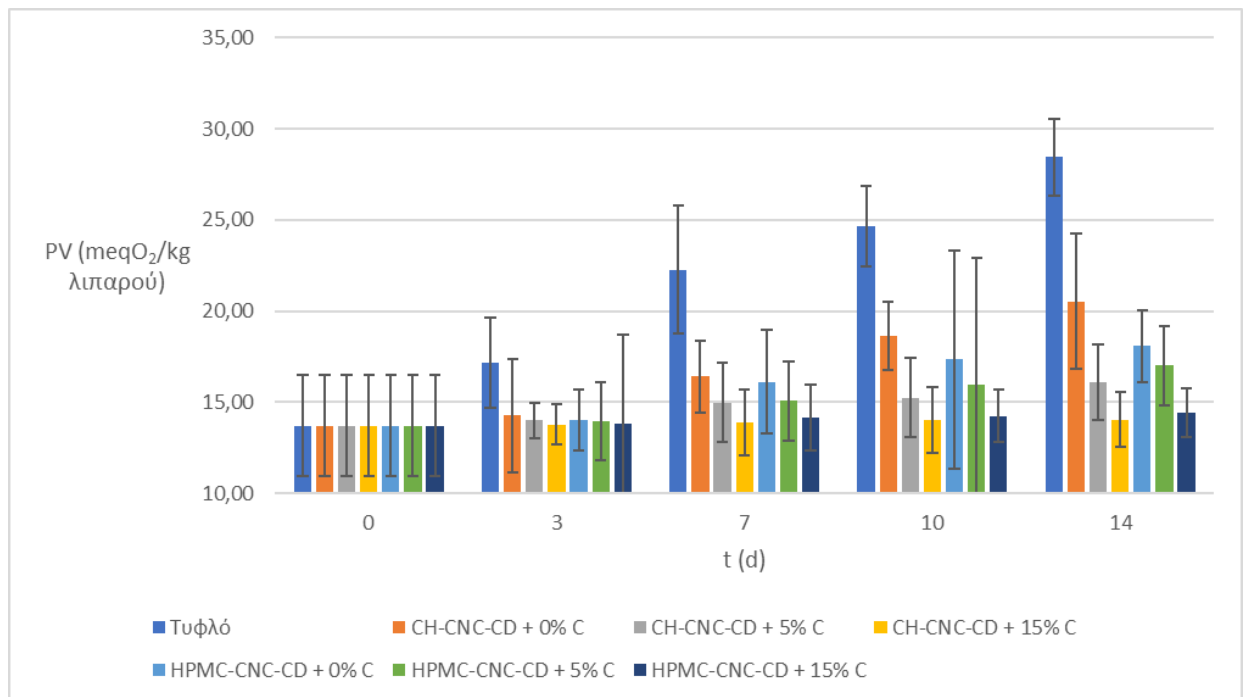
3.10.3. Σκληρότητα



Διάγραμμα 18: Μεταβολή της σκληρότητας του αβοκάντο κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.

Τον χρόνο 0 d, η σκληρότητα του τυφλού δείγματος αβοκάντο μετρήθηκε στα 12,164 N. Η αξιολόγηση της σκληρότητας για τον συνολικό αριθμό των τύπων των δειγμάτων αβοκάντο ξεκίνησε από την 3^η ημέρα αποθήκευσης, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 18, ώστε η κάλυψη να έχει σταθεροποιηθεί πλήρως και τα αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικά. Όλα τα δείγματα με εδώδιμη επικάλυψη απέκτησαν εμφανώς υψηλότερη σκληρότητα από τα τυφλά δείγματα (πάνω από 12 N σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα, έναντι των 10 N των τυφλών δειγμάτων την ίδια ημέρα), ενώ αυτά με επικάλυψη CH-CNC-CD έδωσαν υψηλότερες τιμές σκληρότητας από εκείνα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD, προφανώς λόγω της μεγαλύτερης μηχανικής αντοχής της CH (σε κάποιες περιπτώσεις η διαφορά πλησίασε τα 3 N). Τέλος, τα δείγματα με επικάλυψη που περιείχε C, αν και εμφάνισαν μεγαλύτερη σκληρότητα από τα τυφλά δείγματα, στην περίπτωση της CH-CNC-CD υστερούσαν αρκετά έναντι των δειγμάτων χωρίς C και στην περίπτωση της HPMC-CNC-CD είχαν περίπου την ίδια συμπεριφορά με τα δείγματα χωρίς C. Το αποτέλεσμα αυτό είναι συμβατό με την προηγούμενη διαπίστωση ότι με την ενσωμάτωση C, οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών CH-CNC-CD παρέμειναν στα ίδια επίπεδα, ενώ των HPMC-CNC-CD παρουσίασαν σχετική βελτίωση (κεφάλαιο 3.6.4.).

3.10.4. Αριθμός υπεροξειδίων (PV)



Διάγραμμα 19: Μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων (PV) του αβοκάντο κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.

Το Διάγραμμα 19 απεικονίζει τη μεταβολή του αριθμού υπεροξειδίων (PV) κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα αβοκάντο. Γενικώς ο PV αυξάνεται κατά την αποθήκευση των τροφίμων λόγω των αντιδράσεων οξείδωσης που συμβαίνουν. Όπως ήταν αναμενόμενο, τη μεγαλύτερη αύξηση στον PV εμφάνισαν τα τυφλά δείγματα ελέγχου. Επίσης, τα δείγματα με τις εδώδιμες επικαλύψεις στις οποίες είχε ενσωματωθεί C, παρουσίασαν τις μικρότερες αυξήσεις στον PV, με τη διαφορά να γίνεται αντιληπτή ήδη από την 3^η ημέρα αποθήκευσης. Μάλιστα με την ενσωμάτωση 15% v/v C, ο αριθμός των υπεροξειδίων παρέμεινε στα ίδια επίπεδα σε όλη τη διάρκεια αποθήκευσης (περίπου 14 meqO₂/kg λιπαρού), και για τα δύο είδη επικαλύψεων. Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώνει την αντιοξειδωτική δράση της C που είχε παρατηρηθεί και στις ίδιες τις μεμβράνες (κεφάλαιο 3.6.5.). Τέλος, φαίνεται στο διάγραμμα ότι η επιλογή του βασικού υλικού δεν είχε σημαντική επίδραση σε αυτή την ιδιότητα.

Συμπερασματικά, οι εδώδιμες επικαλύψεις που επελέγησαν, και ιδιαίτερα αυτές με ενσωματωμένη C, ικανοποίησαν τον βασικό σκοπό της εφαρμογής αντιοξειδωτικής δράσης στα δείγματα αβοκάντο, στο πλαίσιο της μεγαλύτερης δυνατής ενίσχυσης της διατηρησιμότητάς τους.

3.11.Μελέτη εφαρμογής των τριαδικών επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ενσωμάτωση AgNPs για τη διατηρησιμότητα κερασιών

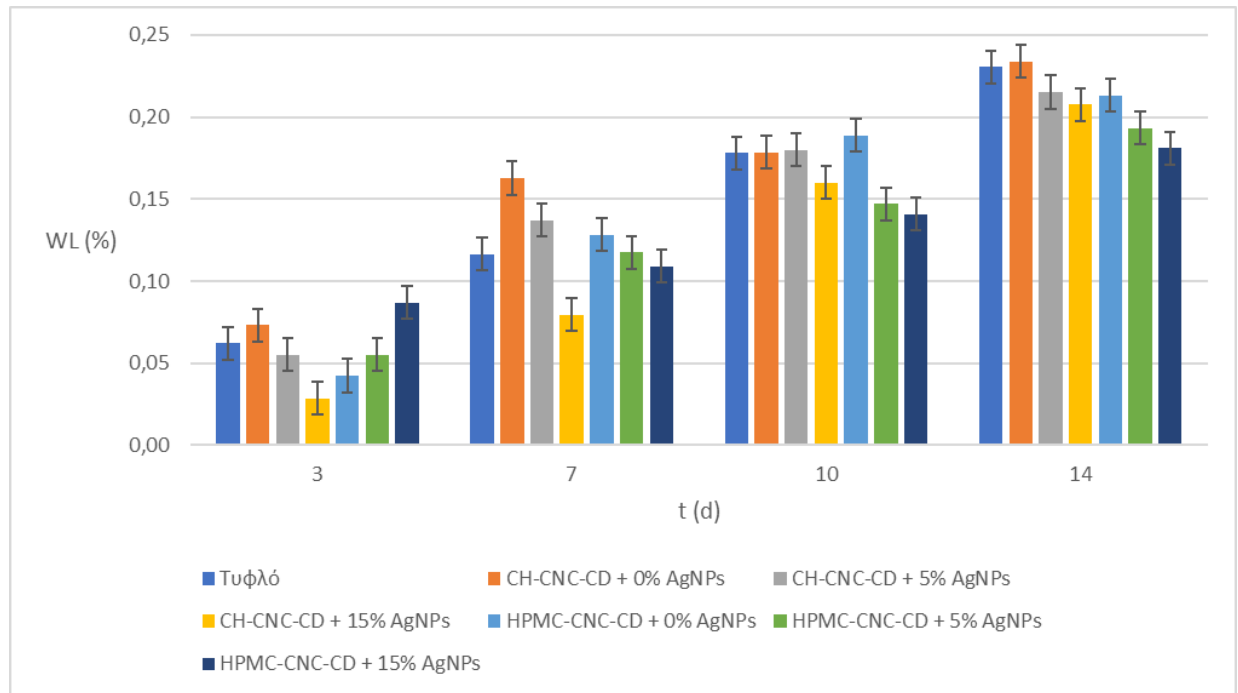
Το κεφάλαιο αυτό διερευνά την αποτελεσματικότητα των επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD σε κεράσια, χωρίς ενσωμάτωση AgNPs και με ενσωμάτωση AgNPs 5% και 15% v/v. Τα κεράσια είναι καλή πηγή αντιοξειδωτικών, ανθοκυανίνης, φαινολικών ενώσεων και μελατονίνης, που προσφέρουν πολλαπλά οφέλη για την υγεία. Ωστόσο, τα φρούτα αυτά αλλοιώνονται γρήγορα μετά τη συγκομιδή και δεν φτάνουν πάντα στους καταναλωτές στην καλύτερη ποιότητα μετά τη μεταφορά και την εμπορία. Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά της αλλοίωσης των κερασιών είναι η αύξηση του μικροβιακού φορτίου. Λόγω του φλοιού που διαθέτουν, τα κεράσια δεν παρουσιάζουν πρόβλημα διαπερατότητας O₂ ή H₂O. Όμως, η ποιότητά τους κινδυνεύει από την πρόσληψη ουσιών στην επιφάνεια που μπορούν να επηρεάσουν το μικροβιακό φορτίο τους. Έτσι, στο πλαίσιο της διατριβής, κύριος σκοπός της εφαρμογής των συγκεκριμένων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών ήταν η προσθήκη αντιμικροβιακής δράσης για τον καλύτερο δυνατό έλεγχο του μικροβιακού φορτίου των κερασιών. Η αποτελεσματικότητα της αντιμικροβιακής δράσης μελετήθηκε μέσω του υπολογισμού της μεταβολής του ολικού μικροβιακού φορτίου των δειγμάτων κατά το διάστημα της αποθήκευσης.

Στον Πίνακα 49 υπάρχει η επεξήγηση των συντομογραφιών που χρησιμοποιούνται στο κεφάλαιο.

Πίνακας 49: Επεξήγηση συντομογραφιών κεφαλαίου 3.11.

Συντομογραφία	Επεξήγηση
AgNPs	νανοσωματίδια αργύρου
C	καφεΐνη
CD	β-κυκλοδεξτρίνη
CFU	μικροβιακές αποικίες
CH	χιτοζάνη
CNC	νανοκρυσταλλική κυτταρίνη
HPMC	υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη
t	χρόνος
WL	απώλεια βάρους
ΔΕ	διαφορά χρώματος

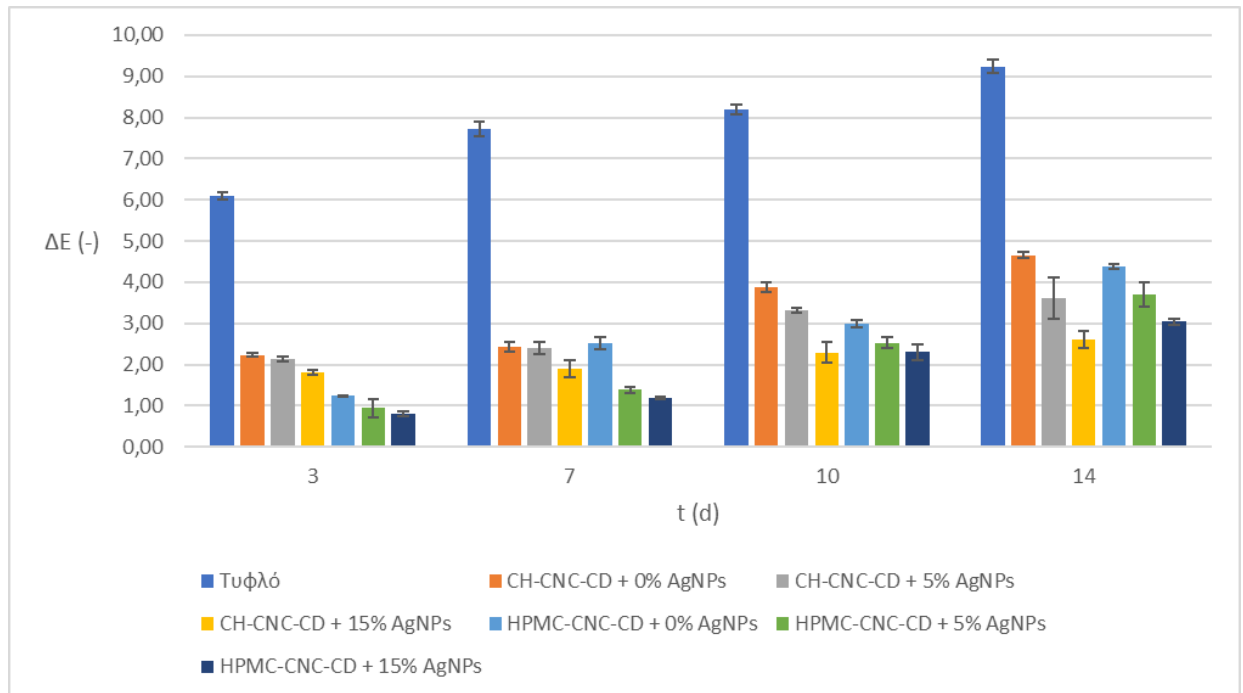
3.11.1. Απώλεια βάρους (WL)



Διάγραμμα 20: Μεταβολή της απώλειας βάρους (WL) των κερασιών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.

Η αξιολόγηση της απώλειας βάρους (WL) για τον συνολικό αριθμό των τύπων των δειγμάτων κερασιών ξεκίνησε από την 3^η ημέρα αποθήκευσης, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 20 (προφανώς δεν υπήρξε απώλεια βάρους στον χρόνο 0 d). Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης η WL αυξάνεται. Ωστόσο, οι τιμές της WL παρέμειναν γενικά χαμηλές, λόγω της προστασίας που παρέχεται στα κεράσια από τον φλοιό τους. Συγκριτικά όμως, τα δείγματα με τις εδώδιμες επικαλύψεις στις οποίες δεν είχαν ενσωματωθεί AgNPs, έφεραν μη ικανοποιητικά αποτελέσματα κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης (είτε την αύξησαν είτε την άφησαν στα ίδια περίπου επίπεδα, π.χ. την 7^η ημέρα ήταν 0,12% στα τυφλά δείγματα, 0,16% στα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD και 0,13% στα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD και τη 14^η ημέρα ήταν 0,23% στα τυφλά δείγματα, 0,23% στα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD και 0,21% στα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD). Από την άλλη πλευρά, τα δείγματα που διέθεταν εδώδιμες επικαλύψεις στις οποίες είχαν ενσωματωθεί AgNPs, παρουσίασαν χαμηλότερη WL σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις (π.χ. για την ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs, την 7^η ημέρα ήταν 0,08% στα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD και 0,11% στα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD και τη 14^η ημέρα ήταν 0,21% στα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD και 0,18% στα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD). Αυτό το αποτέλεσμα συνάδει με τις μειωμένες τιμές της WVP στην επιφάνεια των κερασιών ως συνέπεια της επικάλυψης. Επίσης, τα δείγματα με τις εδώδιμες επικαλύψεις HPMC-CNC-CD διατήρησαν συνολικά χαμηλότερη WL από αυτά με CH-CNC-CD, το οποίο συνάδει με τις χαμηλότερες τιμές WVP των μεμβρανών HPMC-CNC-CD (κεφάλαιο 3.7.2.).

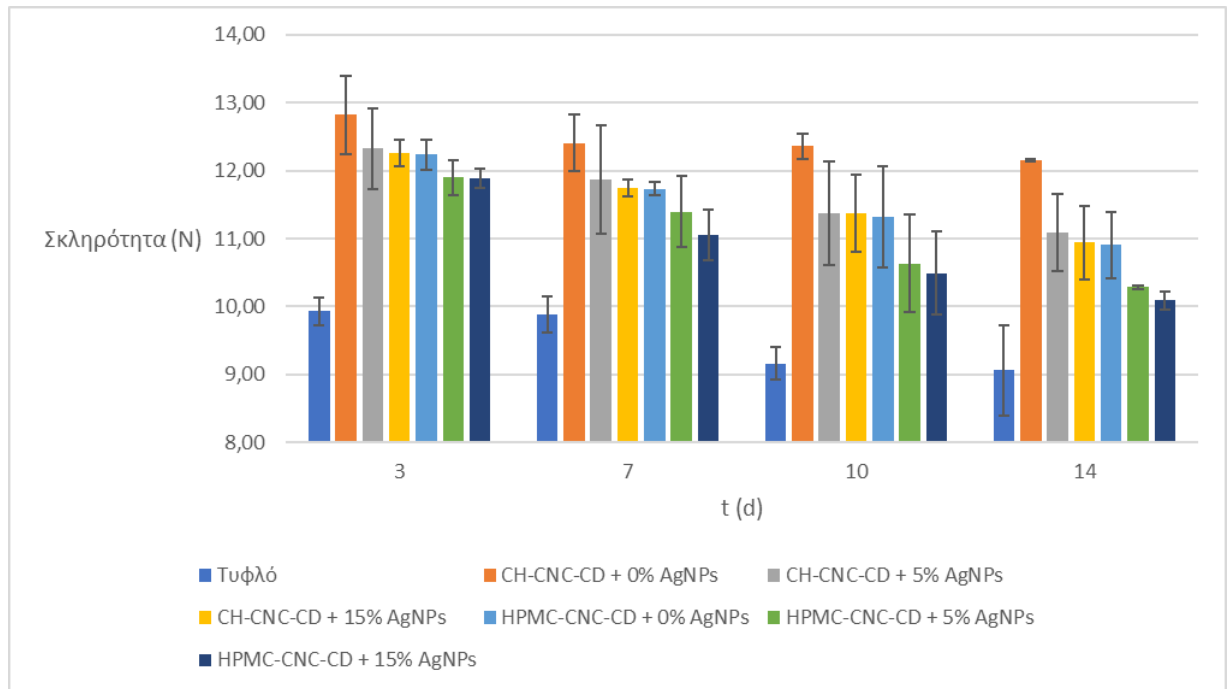
3.11.2. Διαφορά χρώματος (ΔE)



Διάγραμμα 21: Μεταβολή της διαφοράς χρώματος (ΔE) των κερασιών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.

Η αξιολόγηση της διαφοράς χρώματος (ΔE) για τον συνολικό αριθμό των τύπων των δειγμάτων κερασιών ξεκίνησε από την 3^η ημέρα αποθήκευσης, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 21, ώστε η κάλυψη να έχει σταθεροποιηθεί πλήρως και τα αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικά. Η επίδραση της χρήσης των εδώδιμων επικαλύψεων είναι σημαντική, αφού σε όλες τις φάσεις τα τυφλά δείγματα εμφάνισαν τουλάχιστον 5 μονάδες μεγαλύτερη ΔE από τα επικαλυμμένα δείγματα. Επίσης, τα δείγματα με επικάλυψη που περιείχε AgNPs παρουσίασαν χαμηλότερες τιμές ΔE (κάτω του 4 σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα), το οποίο εξηγείται από την υψηλή διαφάνεια των εδώδιμων μεμβρανών με AgNPs και από τις μειωμένες αλληλεπιδράσεις με το περιβάλλον, με συνέπεια μικρότερες αλλαγές χρώματος και χαμηλότερη ενζυμική αμαύρωση. Τέλος, τόσο οι επικαλύψεις με βασικό υλικό CH όσο και αυτές με βασικό υλικό HPMC παρουσίασαν περίπου την ίδια συμπεριφορά.

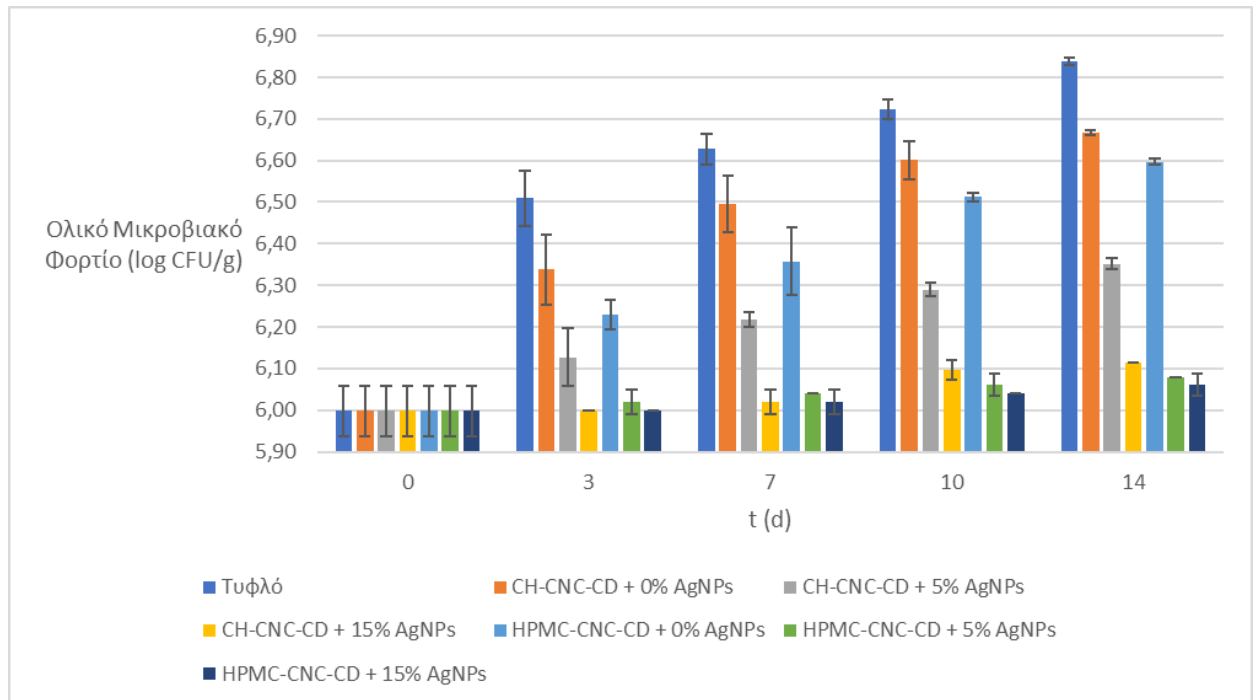
3.11.3. Σκληρότητα



Διάγραμμα 22: Μεταβολή της σκληρότητας των κερασιών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.

Τον χρόνο 0 d, η σκληρότητα του τυφλού δείγματος κερασιών μετρήθηκε στα 9,957 N. Η αξιολόγηση της σκληρότητας για τον συνολικό αριθμό των τύπων των δειγμάτων κερασιών ξεκίνησε από την 3^η ημέρα αποθήκευσης, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 22, ώστε η κάλυψη να έχει σταθεροποιηθεί πλήρως και τα αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικά. Όπως και στις περιπτώσεις φραουλών και αβοκάντο, τα επικαλυμμένα δείγματα απέκτησαν εμφανώς υψηλότερη σκληρότητα από τα τυφλά δείγματα, με την επικάλυψη CH-CNC-CD να εξασφαλίζει υψηλότερες τιμές από την επικάλυψη HPMC-CNC-CD, λόγω της μεγαλύτερης μηχανικής αντοχής της CH (τη 14^η ημέρα, πάνω από 12 N με επικάλυψη CH-CNC-CD και λίγο κάτω από 11 N με HPMC-CNC-CD). Τέλος, τα δείγματα με επικάλυψη που περιείχε AgNPs, αν και εμφάνισαν μεγαλύτερη σκληρότητα από τα τυφλά δείγματα (πάνω από 10 N σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα, έναντι της σκληρότητας κάτω από 9 N των τυφλών δειγμάτων την ίδια ημέρα), υστερούσαν έναντι των δειγμάτων που είχαν επικάλυψη χωρίς AgNPs. Το αποτέλεσμα αυτό είναι συμβατό με την προηγούμενη διαπίστωση ότι η ενσωμάτωση AgNPs δεν βελτίωσε τις μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών (κεφάλαιο 3.7.4.).

3.11.4. Ολικό μικροβιακό φορτίο (log CFU/g)



Διάγραμμα 23: Μεταβολή του ολικού μικροβιακού φορτίου (log CFU/g) των κερασιών κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα.

Το Διάγραμμα 23 απεικονίζει τη μεταβολή του ολικού μικροβιακού φορτίου (log CFU/g) κατά την αποθήκευση για όλα τα δείγματα κερασιών. Από τα αποτελέσματα είναι εμφανής η σημασία των εδώδιμων επικαλύψεων και ιδιαίτερα αυτών με ενσωμάτωση AgNPs, αφού όλα τα δείγματα παρουσίασαν σημαντικά καλύτερα αποτελέσματα από τα τυφλά δείγματα ελέγχου σε όλη τη διάρκεια της αποθήκευσης (π.χ. τη 14^η ημέρα, με ενσωμάτωση 5% v/v AgNPs το ολικό μικροβιακό φορτίο ήταν 6,35 log CFU/g στα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD και 6,08 log CFU/g στα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD, ενώ με ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs ήταν 6,11 log CFU/g και 6,06 log CFU/g αντίστοιχα, έναντι 6,84 log CFU/g των τυφλών δειγμάτων). Σε αυτό συνετέλεσαν οι χαμηλές τιμές OP και WVP των επικαλυμμένων δειγμάτων και σε πολύ μεγάλο βαθμό η αντιμικροβιακή δράση των AgNPs (κεφάλαιο 3.7.5.). Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD εμφάνισαν γενικά χαμηλότερο ολικό μικροβιακό φορτίο από τα αντίστοιχα με επικάλυψη CH-CNC-CD, το οποίο αποδίδεται επίσης στις χαμηλότερες τιμές OP και WVP των μεμβρανών HPMC-CNC-CD, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές των μεμβρανών CH-CNC-CD.

Συμπερασματικά, οι εδώδιμες επικαλύψεις που επελέγησαν, και ιδιαίτερα αυτές με ενσωματωμένα AgNPs, ικανοποίησαν τον βασικό σκοπό της εφαρμογής αντιμικροβιακής δράσης στα δείγματα κερασιών, στο πλαίσιο της μεγαλύτερης δυνατής ενίσχυσης της διατηρησιμότητάς τους.

*Παραγωγή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών με χρήση βιοπολυμερών:
Μελέτη ιδιοτήτων και εφαρμογή σε ενεργό συσκευασία τροφίμων*

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν να επεκτείνει το πεδίο έρευνας και να συνεισφέρει στην εξέλιξη των φυσικών μεθόδων συντήρησης και ενίσχυσης της ποιότητας των προϊόντων διατροφής, μέσα από τη δημιουργία καινοτόμων σύνθετων (με νέα υλικά) και λειτουργικών (με νέα συστατικά) εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών για χρήση ως ενεργή συσκευασία σε τρόφιμα, ειδικά σε φρούτα.

Στα επί μέρους στάδια της διατριβής αναδείχθηκε η σημασία της επιλογής των κατάλληλων υλικών και μεθόδων και της εύρεσης των βέλτιστων αναλογιών των συστατικών για να παραχθεί το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα, σύμφωνα με τις επιθυμητές ιδιότητες και την επιθυμητή αποτελεσματικότητα της τελικής επικάλυψης.

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, εξάγονται οι ακόλουθες επισημάνσεις και συμπεράσματα:

Καταρχάς, διενεργήθηκε μελέτη απλών μεμβρανών με τα βασικά υλικά χιτοζάνη (CH), υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη (HPMC) και πουλλουλάνη (P).

Όσον αφορά τη CH, διαπιστώθηκε ότι όσο αυξανόταν η συγκέντρωσή της στα πρωτογενή διαλύματα (από 1 έως 2% w/v), τόσο πιο δυσχερής γινόταν η διαδικασία διαχείρισης αυτών, λόγω της αύξησης του ιξώδους (από 111,58 mPa·s στη μικρότερη συγκέντρωση σε 639,18 mPa·s στη μεγαλύτερη). Από την άλλη πλευρά, μικρότερη συγκέντρωση CH (1% w/v) οδηγούσε σε καλύτερη επίστρωση και σε πιο λεπτές (από 0,06 mm στη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε 0,04 mm στη μικρότερη), πιο ανοιχτόχρωμες και πιο διαφανείς μεμβράνες (από 0,845 Abs·mm⁻¹ στη μεγαλύτερη συγκέντρωση σε 0,969 Abs·mm⁻¹ στη μικρότερη). Έτσι, αν και η μεγαλύτερη συγκέντρωση CH (2% w/v) έδινε, όπως ήταν φυσικό, καλύτερες τιμές στη μηχανική αντοχή και στις ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού έναντι του οξυγόνου ($3,50 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ έναντι $3,79 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, δηλαδή κατά 8% μικρότερη διαπερατότητα σε σχέση με τη CH 1% w/v) και έναντι των υδρατμών ($3,92 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ έναντι $4,29 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, δηλαδή κατά 9% μικρότερη διαπερατότητα σε σχέση με τη CH 1% w/v), με συνεκτίμηση του συνόλου των επιθυμητών χαρακτηριστικών, η συγκέντρωση 1% w/v αποτιμήθηκε ως η πιο πλεονεκτική και επιλέχθηκε για τα διαλύματα των δύο άλλων βασικών υλικών.

Στο πρωτογενές διάλυμα CH διερευνήθηκε επίσης η αποτελεσματικότητα της χρήσης υπερήχων (HPU) και διαπιστώθηκε ότι μέσω της προκαλούμενης απαέρωσης, αυξήθηκε η ομοιογένεια των διαλυμάτων και κατ' επέκταση η ομοιογένεια των σχηματιζόμενων μεμβρανών και αποφεύχθηκε η ύπαρξη φυσαλίδων στις μεμβράνες. Άμεση συνέπεια ήταν η αισθητή βελτίωση των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού έναντι του οξυγόνου ($2,99 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ έναντι $3,79 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, δηλαδή 21% μείωση διαπερατότητας, για CH 1% w/v) και έναντι των υδρατμών ($2,20 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ έναντι $4,29 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, δηλαδή 49% μείωση διαπερατότητας, για CH 1% w/v). Για τον λόγο αυτό επιλέχθηκε να γίνει χρήση HPU σε όλες τις επόμενες παρασκευές.

Συγκρίνοντας μεταξύ τους τα τρία είδη απλών μεμβρανών, συγκέντρωσης 1% w/v, προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Η P εμφάνισε στις περισσότερες ιδιότητες ανάλογη συμπεριφορά με την HPMC (ιξώδες διαλύματος, ιδιότητες διαπερατότητας/φραγμού και οπτικές ιδιότητες).

Το πρωτογενές διάλυμα της HPMC εμφάνισε πολύ χαμηλό ιξώδες (2,73 mPa·s) σε συνδυασμό με υψηλή επιφανειακή τάση (44,628 mN/m), κάτι που ήταν επιθυμητό για την καλή ροή και την επίτευξη επιτυχούς επίστρωσης. Η P δημιούργησε διάλυμα με επίσης υψηλή επιφανειακή τάση (46,536 mN/m) και ακόμη χαμηλότερο ιξώδες από αυτό του διαλύματος της HPMC (1,27 mPa·s). Το ιξώδες του διαλύματος CH ήταν γενικά πολύ υψηλότερο (167,34 mPa·s), ωστόσο αποδεκτό για τον σχηματισμό μεμβράνης.

Η HPMC και η P σχημάτισαν μεμβράνες με υψηλή διαφάνεια, ενώ η CH έδωσε μεμβράνες με μεγαλύτερο δείκτη κίτρινου χρώματος (YI) (3,55 έναντι 3,10 της HPMC και 2,98 της P) λόγω του κίτρινου χρώματος της CH.

Η HPMC και η P σχημάτισαν μεμβράνες με χαμηλή διαπερατότητα οξυγόνου (OP), $1,98 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ και $2,15 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ αντίστοιχα, και υδρατμών (WVP), $1,84 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ και $2,06 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ αντίστοιχα. Συγκριτικά με τις μεμβράνες CH (OP: $2,99 \cdot 10^{-12} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ και WVP: $2,20 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), η διαπερατότητα των μεμβρανών HPMC ήταν μικρότερη κατά 34% στο οξυγόνο και κατά 16% στους υδρατμούς ενώ η διαπερατότητα των P ήταν μικρότερη κατά 28% στο οξυγόνο και κατά 6% στους υδρατμούς.

Η P έδωσε μεμβράνες πολύ μικρού πάχους (0,02 mm). Ωστόσο και το πάχος των CH και των HPMC μεμβρανών ήταν μικρό (0,04 mm). Σημειώνεται ότι το πάχος των μεμβρανών που προέκυψαν για όλα τα βασικά υλικά κρίνεται πολύ ικανοποιητικό, δεδομένου ότι μεμβράνες κάτω των 0,25 mm θεωρούνται λεπτές.

Η HPMC και η P σχημάτισαν μεμβράνες με χαμηλότερη μηχανική σταθερότητα σε σχέση με τις μεμβράνες CH, λόγω της υψηλότερης μηχανικής αντοχής της CH. Ιδιαίτερα οι μεμβράνες με βασικό υλικό την P υστερούσαν σημαντικά έναντι των άλλων δύο στη μηχανική αντοχή. Συγκεκριμένα, η δύναμη θραύσης (F) των μεμβρανών P ήταν 4,25 N, δηλαδή χαμηλότερη κατά 82% από αυτήν των CH (23,94 N) και κατά 70% από αυτήν των HPMC (14,29 N).

Η μελέτη δυαδικών σύνθετων μεμβρανών (με ένα βασικό και ένα δεύτερο υλικό) διενεργήθηκε εκτενώς για τη CH και σε μικρότερη κλίμακα για την HPMC. Ως δεύτερα υλικά διερευνήθηκαν εναλλακτικά η ναοκρυσταλλική κυτταρίνη (CNC) και η β-κυκλοδεξτρίνη (CD).

Από τη διερεύνηση της προσθήκης των CNC ή CD στα διαλύματα CH σε διάφορες αναλογίες, προέκυψε η θετική συμβολή τόσο της CNC όσο και της CD στη βελτίωση των ιδιοτήτων των διαλυμάτων και των τελικών δυαδικών σύνθετων μεμβρανών. Και τα δύο πρόσθετα υλικά συνετέλεσαν σε βελτιωμένα χαρακτηριστικά επίστρωσης, μειώνοντας το ιξώδες των διαλυμάτων κατά περισσότερο από 50% (από 167,34 mPa·s σε 90,67 έως 54,83 mPa·s) και διατηρώντας την επιφανειακή τάση υψηλή ακόμη και στα ανώτερα επίπεδα προσθήκης τους. Βελτίωσαν ακόμη τις ιδιότητες

διαπερατότητας/φραγμού των τελικών μεμβρανών. Ιδιαίτερα η CD μείωσε την OP κατά περισσότερο από 50% ενώ η CNC τη μείωσε κατά περισσότερο από 30%. Όσον αφορά τη WVP, η μείωση ήταν κατά 20% με τη CD και κατά 6% με τη CNC. Και τα δύο υλικά συνέβαλαν επίσης στη βελτίωση των οπτικών ιδιοτήτων, με συγκρίσιμα αποτελέσματα. Ωστόσο, τα δείγματα CH/CD έδειξαν ελαφρώς χαμηλότερες τιμές στο χρώμα (C^*) (1,30 έναντι 1,40 των CH/CNC) δίνοντας ένα μικρό πλεονέκτημα στην επιλογή CD έναντι της CNC. Από την άλλη πλευρά, η προσθήκη CNC ή CD υποβάθμισε ελαφρώς τις μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών CH. Ωστόσο η υποβάθμιση δεν ήταν στατιστικά σημαντική (δύναμη θραύσης από 23,94 N σε 21,71 N στην περίπτωση CH/CNC 50/50 και σε 20,90 N στην περίπτωση CH/CD 50/50). Οι μεμβράνες που περιείχαν CNC παρουσίασαν ελαφρώς υψηλότερη μηχανική αντοχή από τις μεμβράνες που περιείχαν CD πιθανόν λόγω της ικανότητας των νανοκρυστάλλων να διευκολύνουν τη μεταφορά φορτίου και την κατανομή των τάσεων, αυξάνοντας έτσι τη σταθερότητα των εδώδιμων μεμβρανών. Ολοκληρώνοντας, και για τα δύο υλικά η αναλογία 50/50 με τη CH έδωσε τα καλύτερα συνολικά αποτελέσματα. Σε συνέχεια αυτού, επιλέχθηκε όλα τα επόμενα σύνθετα διαλύματα να έχουν το βασικό υλικό σε αναλογία 50%.

Στο διάλυμα HPMC/CD (αναλογίας 50/50) το ιξώδες ήταν τόσο χαμηλό (1,64 mPa·s) που δεν επέτρεψε να σχηματιστούν αποδεκτές ή ομοιογενείς μεμβράνες, οπότε δεν υπήρξε δυνατότητα σύγκρισης μεμβρανών CH και HPMC για αυτήν την περίπτωση. Σε ό,τι αφορά τις μεμβράνες HPMC/CNC, η CNC βελτίωσε τις περισσότερες ιδιότητες. Συγκεκριμένα, μειώθηκαν η OP κατά 14% και η WVP κατά 8%, ενώ οι οπτικές ιδιότητες παρουσίασαν επίσης βελτίωση (μείωση κατά 15% του YI, από 3,10 σε 2,63, και κατά 33% του C^* , από 2,23 σε 1,49). Ωστόσο, η προσθήκη CNC υποβάθμισε ελαφρώς αλλά όχι σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες (μείωση κατά 8% της F, από 14,29 N σε 13,19 N).

Η μελέτη τριαδικών σύνθετων μεμβρανών (με ένα βασικό και δύο δεύτερα υλικά, τα CNC και CD) διενεργήθηκε και για τα τρία βασικά υλικά.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για τα τρία είδη των τριαδικών σύνθετων μεμβρανών (CH-CNC-CD, HPMC-CNC-CD και P-CNC-CD), προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Σε όλα τα είδη, τόσο η προσθήκη της CNC όσο και της CD στα διαλύματα βελτίωσε τις περισσότερες από τις ιδιότητες.

Και τα δύο υλικά (CNC και CD) συνέβαλαν στη μείωση της διαπερατότητας οξυγόνου και υδρατμών, αφενός λόγω της υψηλής κρυσταλλικότητας και της χαμηλής υγροσκοπικότητας της CNC, αφετέρου λόγω της υδρόφοβης φύσης της CD (στις μεμβράνες CH η μείωση της OP έφτασε το 51% και της WVP το 18%, στις HPMC η μείωση της OP έφτασε το 38% και της WVP το 36%, ενώ στις P η μείωση της OP έφτασε στο 28% και της WVP το 30%, σε σχέση με τις αντίστοιχες απλές μεμβράνες).

Και τα δύο υλικά (CNC και CD) βελτίωσαν τις οπτικές ιδιότητες ή τις διατήρησαν στα ίδια περίπου επίπεδα. Ιδιαίτερα οι δείκτες για το χρώμα και τη διαφάνεια παρουσίασαν μεγαλύτερη βελτίωση με την αύξηση της συγκέντρωσης της CD. Συγκεκριμένα, στη συγκέντρωση CD 37,5%, ο YI μειώθηκε από το 3,55 της απλής μεμβράνης CH στο

3,07 της αντίστοιχης σύνθετης, από το 3,10 της απλής μεμβράνης HPMC στο 0,07 της αντίστοιχης σύνθετης και από το 2,98 της απλής μεμβράνης P στο 1,77 της αντίστοιχης σύνθετης. Η μικρότερη μείωση του ΥΙ στις μεμβράνες CH αποδίδεται στο κίτρινο χρώμα της CH.

Και τα δύο υλικά (CNC και CD) συνέβαλαν στην ενίσχυση των χαρακτηριστικών επίστρωσης (μείωση ιξώδους). Το ιξώδες των CH διαλυμάτων διατηρήθηκε υψηλότερο από αυτό των διαλυμάτων των άλλων δύο βασικών υλικών, ωστόσο σε ικανοποιητικά για τον σχηματισμό μεμβράνης επίπεδα. Στα διαλύματα HPMC το ιξώδες παρέμεινε πολύ χαμηλό και μάλιστα σε μεγάλες αναλογίες CD μειώθηκε τόσο (έφτασε το 2,18 mPa·s) που δεν επέτρεψε να σχηματιστούν αποδεκτές ή ομοιογενείς μεμβράνες. Έτσι, διερευνήθηκε το ελάχιστο ιξώδες για τον σχηματισμό αποδεκτής μεμβράνης και προσδιορίστηκε στα 2,40 mPa·s, που αντιστοιχούσε στην αναλογία 50-17,5-32,5, και αντίστοιχα διερευνήθηκε το ελάχιστο ιξώδες για τον σχηματισμό ομοιογενούς μεμβράνης και προσδιορίστηκε στα 2,94 mPa·s, που αντιστοιχούσε στην αναλογία 50-30-20. Τα διαλύματα P-CNC-CD παρουσίασαν επίσης χαμηλό ιξώδες, χαμηλότερο μάλιστα από αυτό των διαλυμάτων της HPMC, οπότε και σε αυτά έγινε διερεύνηση του ελάχιστου ιξώδους για τη δημιουργία αποδεκτής και ομοιογενούς μεμβράνης. Συγκεκριμένα, για τον σχηματισμό τόσο μίας αποδεκτής όσο και μίας ομοιογενούς εδώδιμης μεμβράνης, το ελάχιστο ιξώδες προσδιορίστηκε στα 1,45 mPa·s, που αντιστοιχούσε στην αναλογία 50-25-25.

Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες των τριαδικών σύνθετων μεμβρανών, η προσθήκη CNC και CD είχε ως αποτέλεσμα την υποβάθμισή τους και στις τρεις περιπτώσεις. Οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών CH ήταν ωστόσο ανώτερες από εκείνες των HPMC και P, προφανώς λόγω της υψηλής μηχανικής αντοχής της CH. Ιδιαίτερα μειωμένη μηχανική αντοχή παρουσιάστηκε στις σύνθετες μεμβράνες HPMC με 25% αναλογία της CD, πιθανόν λόγω των μη ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων HPMC και CD (ενδεικτικά η F, από 23,94 N και 14,29 N στις βασικές μεμβράνες CH και HPMC αντίστοιχα, μειώθηκε σε 15,28 N και 7,77 N στις CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD αντίστοιχα, αναλογίας 50-25-25). Οι μεμβράνες με βασικό υλικό την P παρουσίασαν ακόμη χαμηλότερη επίδοση. Και για την P, την πιο χαμηλή αντοχή παρουσίασαν αυτές με 25% αναλογία της CD (μείωση της F από 4,25 N στις βασικές μεμβράνες P σε 1,34 N στις P-CNC-CD αναλογίας 50-25-25), πιθανόν και στην περίπτωση αυτή λόγω της χαμηλής αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων P και CD. Λόγω μάλιστα της τόσο μειωμένης μηχανικής αντοχής των μεμβρανών με βασικό υλικό την P, επιλέχθηκε η μη περαιτέρω διερεύνησή τους.

Σημαντικό παράγοντα στην τεχνολογία των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών αποτελεί η ενσωμάτωση βιοενεργών συστατικών είτε για τη βελτίωση συγκεκριμένων ιδιοτήτων τους είτε για την προσθήκη αντιοξειδωτικής ή αντιμικροβιακής δράσης. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι πέραν της επιλογής του βιοενεργού συστατικού, καθοριστικό ρόλο διαδραματίζει και η ποσότητα ενσωμάτωσής του στη μεμβράνη.

Ειδικότερα, μελετήθηκε η ενσωμάτωση σε τριαδικά μείγματα CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD (αναλογίας 50-37,5-12,5) του νανογαλακτώματος με βάση το πυρηνέλαιο (NE), της καφεΐνης (C) και των νανοσωματιδίων αργύρου (AgNPs), σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις (5%, 10% και 15% v/v),

Η ενσωμάτωση NE στα τριαδικά μείγματα CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD, στις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις, είχε ως στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, ο στόχος επιτεύχθηκε και μάλιστα όσο αυξανόταν η ποσότητα ενσωμάτωσης του NE τόσο αυξανόταν και η μείωση της OP και της WVP (για ενσωμάτωση 15% v/v NE, στις μεμβράνες CH-CNC-CD επιτεύχθηκε μείωση της OP και της WVP κατά 46%, ενώ στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD επιτεύχθηκε μείωση της OP κατά 35% και της WVP κατά 34%). Θετική επίδραση είχε επίσης η προσθήκη NE στη μείωση του χρώματος των τελικών μεμβρανών (για ενσωμάτωση 15% v/v NE, επιτεύχθηκε μείωση του C* στις μεμβράνες CH-CNC-CD από 1,41 σε 0,36 και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD από 1,41 σε 0,20). Στις αρνητικές επιπτώσεις της ενσωμάτωσης NE συγκαταλέγονται η αύξηση του πάχους των τελικών μεμβρανών (για ενσωμάτωση 15% v/v NE, επήλθε αύξηση του πάχους στις μεμβράνες CH-CNC-CD από 0,04 mm σε 0,06 mm και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD από 0,03 mm σε 0,04 mm), η μείωση της μηχανικής αντοχής των μεμβρανών με συνέπεια να είναι πιο επιρρεπείς στη θραύση (για ενσωμάτωση 15% v/v NE, παρατηρήθηκε μείωση της F στις μεμβράνες CH-CNC-CD κατά 63%, από 19,31 N σε 7,12 N, και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD κατά 75%, από 13,44 N σε 3,31 N, σε σχέση με τα δείγματα χωρίς ενσωμάτωση NE), η μείωση της επιφανειακής τάσης των διαλυμάτων και η αύξηση του ιξώδους, με το ιξώδες των διαλυμάτων HPMC να παραμένει πάντως πολύ χαμηλότερο από αυτό των CH (για ενσωμάτωση 15% v/v NE, αύξηση από 3,27 mPa·s σε 10,54 mPa·s στην περίπτωση HPMC-CNC-CD και από 35,83 mPa·s σε 85,04 mPa·s στην περίπτωση CH-CNC-CD). Ωστόσο, επειδή οι μεταβολές των τιμών δεν έφθασαν σε τέτοια επίπεδα ώστε να θεωρούνται αποτρεπτικές, το τελικό συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι η ενσωμάτωση του NE ενδείκνυται στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες για την επίτευξη της βελτίωσης των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού.

Η ενσωμάτωση C στα τριαδικά μείγματα CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD, στις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις, είχε ως στόχο την προσθήκη αντιοξειδωτικής δράσης στις μεμβράνες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, ο στόχος και πάλι επιτεύχθηκε αφού η αντιοξειδωτική δράση αυξήθηκε σημαντικά και στα δύο είδη μεμβρανών (για ενσωμάτωση 15% v/v C, έφτασε να ξεπεράσει το 88% στις μεμβράνες CH-CNC-CD και το 81% στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD). Η ενσωμάτωση της C λειτούργησε θετικά και σε άλλες ιδιότητες, καθώς μείωσε το πάχος των τελικών μεμβρανών (για ενσωμάτωση 15% v/v C, επιτεύχθηκε μείωση του πάχους στις μεμβράνες CH-CNC-CD από 0,04 mm σε 0,02 mm και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD από 0,03 mm σε 0,02 mm), το χρώμα (για ενσωμάτωση 15% v/v C, επιτεύχθηκε μείωση του C* στις μεμβράνες CH-CNC-CD από 1,41 σε 0,63 και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD από 1,41 σε 0,62) αλλά και τις τιμές OP και WVP (για ενσωμάτωση 15% v/v C, στις μεμβράνες CH-CNC-CD επιτεύχθηκε μείωση της OP κατά 37% και της WVP κατά 39%, ενώ στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD επιτεύχθηκε μείωση της OP κατά 28% και της WVP κατά 21%). Επίσης, με την ενσωμάτωση C, οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών CH-CNC-CD παρέμειναν στα ίδια επίπεδα, ενώ των HPMC-CNC-CD παρουσίασαν σχετική βελτίωση. Ενδεικτικά, στις HPMC-CNC-CD μεμβράνες, για ενσωμάτωση 15% v/v C, η F αυξήθηκε από 13,44 N σε 18,67 N. Ακόμη, για ενσωμάτωση 15% v/v, η C αύξησε το ιξώδες στο διάλυμα HPMC-CNC-CD (από 3,27 mPa·s σε 14,54 mPa·s), χωρίς όμως να δυσχεραίνει τον σχηματισμό μεμβράνης, αλλά

το μείωσε στο CH-CNC-CD (από 35,83 mPa·s σε 13,08 mPa·s). Συμπερασματικά, για τους παραπάνω λόγους και ιδιαίτερα για την επίτευξη της αύξησης της αντιοξειδωτικής δράσης, προκρίνεται η ενσωμάτωση της C στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες.

Τέλος, η ενσωμάτωση AgNPs στα τριαδικά μείγματα CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD, στις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις, είχε ως στόχο την προσθήκη αντιμικροβιακής δράσης στις μεμβράνες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα AgNPs όχι μόνο πρόσθεσαν αντιμικροβιακή δράση (έναντι του βακτηρίου *E. coli*) στις τελικές εδώδιμες μεμβράνες αλλά βελτίωσαν και άλλες ιδιότητες. Συγκεκριμένα, σχηματίστηκαν μεμβράνες με μικρότερο πάχος (για ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs, παρατηρήθηκε μείωση του πάχους στις μεμβράνες CH-CNC-CD από 0,04 mm σε 0,01 mm και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD από 0,03 mm σε 0,01 mm), μικρότερη ένταση χρώματος (για ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs, επιτεύχθηκε μείωση του C* στις μεμβράνες CH-CNC-CD από 1,41 σε 0,86 και στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD από 1,41 σε 0,42) και σημαντικά χαμηλότερες τιμές OP και WVP (για ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs, στις μεμβράνες CH-CNC-CD επιτεύχθηκε μείωση της OP κατά 40% και της WVP κατά 58%, ενώ στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD επιτεύχθηκε μείωση της OP κατά 38% και της WVP κατά 57%). Οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών διατηρήθηκαν γενικά στα ίδια επίπεδα. Ακόμη, για ενσωμάτωση 15% v/v, τα AgNPs αύξησαν το ιξώδες στο διάλυμα HPMC-CNC-CD (από 3,27 mPa·s σε 5,18 mPa·s), χωρίς όμως να δυσχεραίνουν τον σχηματισμό μεμβράνης, αλλά το μείωσαν στο CH-CNC-CD (από 35,83 mPa·s σε 13,99 mPa·s). Σε ό,τι αφορά την αντιμικροβιακή δράση που ήταν το κύριο ζητούμενο, με προσθήκη μόνο 5% v/v AgNPs η μείωση της μικροβιακής ανάπτυξης έφτασε το 96,01% στις μεμβράνες CH-CNC-CD και το 99,99% στις μεμβράνες HPMC-CNC-CD, ενώ με 10% v/v AgNPs έφτασε το 99,99% και στις μεμβράνες CH-CNC-CD. Συμπερασματικά, μετά από τα παραπάνω θετικά αποτελέσματα, προκρίνεται η ενσωμάτωση των AgNPs στις εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες.

Συγκρίνοντας τα παραπάνω πρόσθετα βιοενεργά συστατικά όσον αφορά τις κοινές διερευνώμενες ιδιότητες των παραγόμενων μεμβρανών, εξάγονται συνοπτικά τα εξής συμπεράσματα: Και τα τρία συστατικά οδήγησαν σε βελτίωση των ιδιοτήτων διαπερατότητας/φραγμού και σε μείωση της έντασης του χρώματος των μεμβρανών. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, με την ενσωμάτωση C αυτές των μεμβρανών HPMC-CNC-CD παρουσίασαν κάποια βελτίωση, ενώ των CH-CNC-CD διατηρήθηκαν στα ίδια επίπεδα. Τα AgNPs δεν επηρέασαν ιδιαίτερα τη μηχανική σταθερότητα των μεμβρανών, ενώ το NE οδήγησε σε αξιοσημείωτη μείωση αυτής. Επίσης, ενώ το NE οδήγησε σε αύξηση του ιξώδους και στα δύο είδη τριαδικών διαλυμάτων, η C και τα AgNPs το αύξησαν στο τριαδικό διάλυμα HPMC-CNC-CD και το μείωσαν στο CH-CNC-CD. Τέλος, η C και τα AgNPs μείωσαν περαιτέρω το πάχος των μεμβρανών, ενώ το NE επέφερε κάποια αύξηση σε αυτό, διατηρώντας το όμως σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

Στο τελευταίο στάδιο της διατριβής ελέγχθηκε η αποτελεσματικότητα των τριαδικών επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD με ενσωμάτωση 5% και 15% v/v NE στη διατήρηση φραουλών, 5% και 15% v/v C στη διατήρηση αβοκάντο και 5% και 15% v/v AgNPs στη διατήρηση κερασιών. Σκοπός αυτού του σταδίου ήταν η επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων της μελέτης των ίδιων των επικαλυπτικών

μεμβρανών, καθώς και η αξιολόγηση και επιλογή της κατάλληλης σύνθετης επικάλυψης ανάλογα με τα χαρακτηριστικά και την επιθυμητή προστασία του τροφίμου.

Η εφαρμογή των τριαδικών επικαλυπτικών μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD στην επιφάνεια φραουλών, με και χωρίς ενσωμάτωση NE, είχε σκοπό τη μείωση της διαπερατότητας του οξυγόνου και των υδρατμών μέσω των πόρων αυτής. Στο πλαίσιο της μελέτης, υπολογίστηκαν η μεταβολή της ποσότητας του οξυγόνου (O_2) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) στη συσκευασία των φραουλών και η μεταβολή της υγρασίας νωπής βάσης (M_w) των φραουλών, σε διάστημα 14 ημερών. Πράγματι, οι εδώδιμες επικαλύψεις, και περισσότερο αυτές με ενσωμάτωση NE, οδήγησαν σε μικρότερες απώλειες O_2 και σε μικρότερες αυξήσεις CO_2 (τη 10^η ημέρα, στα τυφλά δείγματα η ποσότητα του O_2 είχε μηδενιστεί και του CO_2 ήταν άνω του 28%, ενώ την ίδια ημέρα, στα επικαλυμμένα δείγματα με ενσωμάτωση NE η ποσότητα του O_2 ήταν άνω του 7% και του CO_2 μεταξύ 17 και 21%). Επίσης, οι εδώδιμες επικαλύψεις, και ιδιαίτερα αυτές με ενσωμάτωση NE, μείωσαν την απώλεια υγρασίας των φραουλών, φτάνοντας να διατηρήσουν την M_w αυτών άνω του 90% ακόμη και τη 14^η ημέρα αποθήκευσης (ενώ την ίδια ημέρα η M_w των τυφλών δειγμάτων είχε μειωθεί στο 86% από το 93% που ήταν την 1^η ημέρα αποθήκευσης). Όσον αφορά τις υπόλοιπες παραμέτρους που μελετήθηκαν (απώλεια βάρους, διαφορά χρώματος και σκληρότητα), οι εδώδιμες επικαλύψεις λειτούργησαν θετικά σε όλες. Τα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD έδειξαν μάλιστα υψηλότερες τιμές σκληρότητας (με τιμή άνω των 3 N ακόμη και τη 14^η ημέρα) από αυτά με επικάλυψη HPMC-CNC-CD (σε όλο το διάστημα αποθήκευσης υπερτερούσαν κατά 0,20 N έως 0,60 N), το οποίο αποδίδεται στη μεγαλύτερη μηχανική αντοχή της CH έναντι της HPMC. Το NE εξασθένησε όμως τη δράση των εδώδιμων επικαλύψεων στη σκληρότητα, διατηρώντας την παρόλα αυτά σε υψηλότερα επίπεδα έναντι των τυφλών δειγμάτων (με τιμή άνω του 1,50 N σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα, έναντι του 1,25 N των τυφλών δειγμάτων την ίδια ημέρα). Το NE βοήθησε πάντως στην περαιτέρω μείωση της απώλειας βάρους (στα επικαλυμμένα δείγματα η απώλεια βάρους διατηρήθηκε κάτω του 0,80% σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα, ενώ στα τυφλά δείγματα είχε φθάσει κοντά στο 1,60% την ίδια ημέρα) και στη μείωση της διαφοράς χρώματος (στα επικαλυμμένα δείγματα η διαφορά χρώματος διατηρήθηκε κάτω του 5 σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα, ενώ στα τυφλά δείγματα ήταν μεγαλύτερη κατά 5 μονάδες έναντι των επικαλυμμένων την ίδια ημέρα). Συμπερασματικά, οι εδώδιμες επικαλύψεις που επελέγησαν, και ιδιαίτερα αυτές με ενσωματωμένο NE, ικανοποίησαν τον βασικό σκοπό της μείωσης της διαπερατότητας του O_2 και του H_2O στις φράουλες, διατηρώντας και τις υπόλοιπες ιδιότητες σε αποδεκτά έως υψηλά επίπεδα, και επομένως συνιστάται η εφαρμογή τους για την ενίσχυση της διατηρησιμότητάς τους.

Η εφαρμογή των τριαδικών επικαλυπτικών σύνθετων μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD σε τεμάχια αβοκάντο, με και χωρίς ενσωμάτωση C, είχε σκοπό την άσκηση αντιοξειδωτικής δράσης σε αυτό το ιδιαίτερα ευαίσθητο στην οξείδωση φρούτο. Τα αποτελέσματα πιστοποίησαν την αποτελεσματικότητα των εδώδιμων επικαλύψεων, και ιδιαίτερα αυτών με ενσωματωμένη C. Μάλιστα με την ενσωμάτωση 15% v/v C, ο αριθμός των υπεροξειδίων (PV) παρέμεινε στα ίδια επίπεδα σε όλη τη διάρκεια αποθήκευσης (περίπου 14 meq O_2 /kg λιπαρού), και για τα δύο είδη

επικαλύψεων. Όσον αφορά τις υπόλοιπες παραμέτρους που μελετήθηκαν, οι εδώδιμες επικαλύψεις, με ή χωρίς ενσωμάτωση C, βοήθησαν γενικά στη διατήρηση τόσο του χρώματος των δειγμάτων (με τιμή της διαφοράς χρώματος από 3 και κάτω σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα, ενώ στα τυφλά δείγματα η τιμή ήταν σχεδόν 11 την ίδια ημέρα) όσο και της σκληρότητας (πάνω από 12 N σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα, έναντι των 10 N των τυφλών δειγμάτων την ίδια ημέρα). Τα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD εμφάνισαν και πάλι υψηλότερες τιμές σκληρότητας από αυτά με επικάλυψη HPMC-CNC-CD (σε κάποιες περιπτώσεις η διαφορά πλησίασε τα 3 N). Στον έλεγχο της απώλειας βάρους όμως, οι εδώδιμες επικαλύψεις στις οποίες δεν είχε ενσωματωθεί C έφεραν μη ικανοποιητικά αποτελέσματα (την 7^η ημέρα, η απώλεια βάρους στα επικαλυμμένα δείγματα ήταν άνω του 0,80%, ενώ στα τυφλά δείγματα κάτω από 0,60%). Ωστόσο, η προσθήκη της C διόρθωσε αρκετά τα αποτελέσματα στις τρεις από τις τέσσερις περιπτώσεις ενσωμάτωσης, ιδιαίτερα όσο πλησίαζε ο τελικός χρόνος αποθήκευσης. Συγκεκριμένα, τη 14^η ημέρα, με εξαίρεση την περίπτωση HPMC-CNC-CD με ενσωμάτωση 5% v/v C που δεν έφερε ουσιαστική βελτίωση, η απώλεια βάρους στα υπόλοιπα επικαλυμμένα δείγματα με ενσωμάτωση C ήταν γύρω στο 1,40%, όπως και στα τυφλά δείγματα, ενώ στα επικαλυμμένα δείγματα χωρίς ενσωμάτωση C είχε φθάσει 1,70% και άνω. Συμπερασματικά, οι εδώδιμες επικαλύψεις που επελέγησαν, και ιδιαίτερα αυτές με ενσωματωμένη C, ικανοποίησαν τον βασικό σκοπό της εφαρμογής αντιοξειδωτικής δράσης στα δείγματα αβοκάντο, διατηρώντας και τις υπόλοιπες ιδιότητες σε αποδεκτά έως υψηλά επίπεδα, και επομένως συνιστάται η εφαρμογή τους για την ενίσχυση της διατηρησιμότητάς τους.

Τέλος, η εφαρμογή των τριαδικών επικαλυπτικών σύνθετων μεμβρανών CH-CNC-CD και HPMC-CNC-CD στην επιφάνεια κερασιών, με και χωρίς ενσωμάτωση AgNPs, είχε σκοπό την άσκηση αντιμικροβιακής δράσης σε αυτά τα φρούτα, η πρόσληψη ουσιών στην επιφάνεια των οποίων αυξάνει το μικροβιακό τους φορτίο. Στον έλεγχο του ολικού μικροβιακού φορτίου, η επίδραση όλων των επικαλύψεων ήταν θετική, με τις HPMC-CNC-CD να υπερέχουν των CH-CNC-CD. Η προσθήκη των AgNPs διατήρησε μάλιστα το ολικό μικροβιακό φορτίο σε αξιοσημείωτα χαμηλά επίπεδα, ως αποτέλεσμα των ισχυρών αντιμικροβιακών ιδιοτήτων τους (π.χ. τη 14^η ημέρα, με ενσωμάτωση 5% v/v AgNPs το ολικό μικροβιακό φορτίο ήταν 6,35 log CFU/g στα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD και 6,08 log CFU/g στα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD, ενώ με ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs ήταν 6,11 log CFU/g και 6,06 log CFU/g αντίστοιχα, έναντι 6,84 log CFU/g των τυφλών δειγμάτων). Επιπλέον, οι εδώδιμες επικαλύψεις βοήθησαν γενικά στη διατήρηση του χρώματος των κερασιών. Σε όλες τις φάσεις τα τυφλά δείγματα εμφάνισαν τουλάχιστον 5 μονάδες μεγαλύτερη διαφορά χρώματος από τα επικαλυμμένα δείγματα, με την ενσωμάτωση AgNPs να δίνει τις πιο χαμηλές τιμές (κάτω του 4 σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα). Οι εδώδιμες επικαλύψεις βοήθησαν επίσης στη διατήρηση της σκληρότητας των κερασιών. Τα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD έδειξαν και πάλι υψηλότερες τιμές σκληρότητας από αυτά με HPMC-CNC-CD (τη 14^η ημέρα, πάνω από 12 N με επικάλυψη CH-CNC-CD και λίγο κάτω από 11 N με HPMC-CNC-CD), όπως ήταν αναμενόμενο. Τα AgNPs εξασθένησαν όμως τη δράση των επικαλύψεων σε αυτή την ιδιότητα, διατηρώντας την ωστόσο σε υψηλότερα επίπεδα (πάνω από 10 N σε όλες τις περιπτώσεις, ακόμη και τη 14^η ημέρα) έναντι των τυφλών δειγμάτων ελέγχου (κάτω

από 9 N, τη 14^η ημέρα). Κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης οι τιμές της απώλειας βάρους παρέμειναν γενικά χαμηλές, λόγω της προστασίας που παρέχεται στα κεράσια από τον φλοιό τους. Συγκριτικά όμως, τα επικαλυμμένα δείγματα χωρίς AgNPs έφεραν μη ικανοποιητικά αποτελέσματα (είτε αύξησαν την απώλεια βάρους είτε την άφησαν στα ίδια περίπου επίπεδα, π.χ. την 7^η ημέρα η τιμή της ήταν 0,12% στα τυφλά δείγματα, 0,16% στα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD και 0,13% στα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD, και τη 14^η ημέρα ήταν 0,23% στα τυφλά δείγματα, 0,23% στα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD και 0,21% στα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD), τα οποία βελτίωσε όμως η ενσωμάτωση των AgNPs σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις (π.χ. για την ενσωμάτωση 15% v/v AgNPs, την 7^η ημέρα ήταν 0,08% στα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD και 0,11% στα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD, και τη 14^η ημέρα ήταν 0,21% στα δείγματα με επικάλυψη CH-CNC-CD και 0,18% στα δείγματα με επικάλυψη HPMC-CNC-CD). Συμπερασματικά, οι εδώδιμες επικαλύψεις που επελέγησαν, και ιδιαίτερα αυτές με ενσωματωμένα AgNPs, ικανοποίησαν τον βασικό σκοπό της εφαρμογής αντιμικροβιακής δράσης στα δείγματα κερασιών, διατηρώντας και τις υπόλοιπες ιδιότητες σε αποδεκτά έως υψηλά επίπεδα, και επομένως συνιστάται η εφαρμογή τους για την ενίσχυση της διατηρησιμότητάς τους.

Προτάσεις

Η τεχνολογία των εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών των τροφίμων, αν και αποτελεί αντικείμενο μελέτης για αρκετές δεκαετίες, βρίσκεται στο προσκήνιο ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, παρουσιάζοντας συνεχώς μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Η αναγκαιότητα στη βιομηχανία τροφίμων για χρήση φιλικών προς το περιβάλλον υλικών, καθώς και οι σύγχρονες τάσεις στη διατροφή, προωθούν την έρευνα για χρήση νέων υλικών και συνδυασμών ή για τη βελτίωση των υπαρχόντων, με στόχο τη δημιουργία πιο αποτελεσματικών και πιο αποδεκτών από τους καταναλωτές εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών. Στο πλαίσιο αυτό, η προσθήκη φυσικών αντιοξειδωτικών, αντιμικροβιακών και άλλων συστατικών, για τον σχηματισμό σύνθετων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών, στοχεύει να διατηρήσει αλλά και να βελτιώσει τα ποιοτικά και οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων, χωρίς παράλληλα να επιβαρύνει το περιβάλλον και την υγεία των καταναλωτών.

Γενικότερα, οι συλλογικές προσπάθειες που γίνονται από τους ακαδημαϊκούς φορείς, τα ερευνητικά ινστιτούτα αλλά και τις εταιρείες τροφίμων, με στόχο την πιο αποτελεσματική διατήρηση των τροφίμων, συμβάλλουν ήδη, και οπωσδήποτε θα συνεχίσουν να συμβάλλουν με ανοδική πορεία, στον συνδυασμό των επιστημονικών και τεχνολογικών εξελίξεων.

Εν προκειμένω, από την παρούσα διδακτορική διατριβή προέκυψαν σημαντικά και ενθαρρυντικά αποτελέσματα, αναδεικνύοντας καινοτόμους συνδυασμούς συστατικών σε τριαδικές εδώδιμες επικαλυπτικές μεμβράνες και προτείνοντας ενσωμάτωση σύγχρονων βιοενεργών υλικών και συστατικών που δεν είχαν διερευνηθεί επαρκώς στον τομέα αυτό. Ωστόσο, υπάρχουν ακόμη και συνεχώς εμπλουτίζονται πολλές

ερευνητικές δυνατότητες, όπως δείχνουν οι ακόλουθες προτάσεις για μελλοντικές δράσεις:

- Η μελέτη και άλλων υλικών, είτε συμβατικών είτε νανοϋλικών, σε συνδυασμό με τα υλικά που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή ή με άλλα.
- Η μελέτη επιπλέον ενσωματούμενων συστατικών ή η μελέτη των ίδιων σε διαφορετικά ποσοστά ενσωμάτωσης.
- Η μελέτη εφαρμογής των συγκεκριμένων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε άλλα φρούτα αλλά και σε άλλα είδη τροφίμων (ψάρια, κρέατα, τυριά και τηγανητά προϊόντα).
- Η μελέτη της δράσης των συγκεκριμένων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών έναντι άλλων βακτηρίων και άλλων κατηγοριών μικροβίων.
- Η μελέτη της επίδρασης των συγκεκριμένων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε αισθητήριες ιδιότητες όπως η γεύση και η υφή.
- Η μελέτη εφαρμογής των συγκεκριμένων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε τρόφιμα, με άλλες μεθόδους πέραν της εμφύσησης, όπως είναι ο ψεκασμός.
- Η μελέτη της συντήρησης των δειγμάτων σε διαφορετικές συνθήκες, όπως σε συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας ή σε άλλες θερμοκρασίες αποθήκευσης.
- Η μελέτη της συντήρησης των δειγμάτων σε μεγαλύτερη διάρκεια αποθήκευσης, για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των συγκεκριμένων εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών σε πιο ακραίες απαιτήσεις διατηρησιμότητας.

Η διεύρυνση των πειραματικών διαδικασιών, με παράλληλη παρακολούθηση των αποτελεσμάτων άλλων σχετικών μελετών, αναμένεται να εμπλουτίσει και ενδεχομένως να επαναξιολογήσει πολλά από τα τρέχοντα δεδομένα. Οι παραπάνω προτάσεις είναι ενδεικτικές μόνο για τα ζητήματα που θα μπορούσαν ακόμη να εξετασθούν, αφού το διαφαινόμενο πεδίο έρευνας είναι ευρύτατο και προσφέρει μεγάλα περιθώρια για νέες ιδέες και για περισσότερες μελέτες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- (EC), E. C. (2012a). COMMISSION STAFF WORKING PAPER Types and uses of nanomaterials, including safety aspects Accompanying the Communication from the Commission to the European Parliament, the Council and the European Economic and Social Committee on the Second Regulatory Rev. *SWD(2012) 288 Final Brussels, 3.10.2012*, 1–111.
- (EC), E. C. (2012b). COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL AND THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE Second Regulatory Review on Nanomaterials. *COM(2012) 572 Final Brussels, 3.10.2012*, 1–15.
- (EU), E. U. (1989). Council Directive of 21 December 1988 on the approximation of the laws of the Member States concerning food additive authorised for use in foodstuffs intended for human consumption (89/107/EEC). *Official Journal*, 40, 27–33.
- Abdou, E. S., & Sorour, M. A. (2014). Preparation and characterization of starch/carrageenan edible films. *International Food Research Journal*, 21, 189–193.
- Ahmed, S., Ahmad, M., & Ikram, S. (2014). Chitosan: A Natural Antimicrobial Agent - A Review. *Journal of Applicable Chemistry*, 3(2), 493–503.
- Altamirano-Fortoul, R., Moreno-Terrazas, R., Quezada-Gallo, A., & Rosell, C. M. (2012). Viability of some probiotic coatings in bread and its effect on the crust mechanical properties. *Food Hydrocolloids*, 29, 166–174.
- Alvarez, M. V., Ortega-Ramirez, L. A., Gutierrez-Pacheco, M. M., Bernal-Mercado, A. T., Rodriguez-Garcia, I., Gonzalez-Aguilar, G. A., ... Ayala-Zavala, J. F. (2014). Oregano essential oil-pectin edible films as anti-quorum sensing and food antimicrobial agents. *Frontiers in Microbiology*, 5, 1–7.
- Amenta, V., Aschberger, K., Arena, M., Bouwmeester, H., Moniz, F. B., Brandhoff, P., ... Peters, R. J. (2015). Regulatory aspects of nanotechnology in the agri/feed/food sector in EU and non-EU countries. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 73, 463–476.
- Ananey-Obiri, D., Matthews, L., Azahrani, M. H., Ibrahim, S. A., Galanakis, C. M., & Tahergorabi, R. (2018). Application of protein-based edible coatings for fat uptake reduction in deep-fat fried foods with an emphasis on muscle food proteins. *Trends in Food Science & Technology*, 80, 167–174. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.08.012>
- Andrade, R. D., Skurtys, O., & Osorio, F. A. (2012). Atomizing Spray Systems for Application of Edible Coatings. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 11, 323–337.
- Angor, M. M. (2014). Application of Whey Protein and Whey Protein Isolate as Edible Coating Films on Potato Pellets Chips to Reduce Oil Uptake During Deep Frying. *Contemporary Engineering Sciences*, 7, 1839–1851.
- Angor, M. M. (2016). Reducing Fat Content of Fried Potato Pellet Chips Using

- Carboxymethyl Cellulose and Soy Protein Isolate Solutions as Coating Films. *Journal of Agricultural Science*, 8, 162–168.
- Aparicio-Fernández, X., Vega-Ahuatzin, A., Ochoa-Velasco, C. E., Cid-Pérez, S., Hernández-Carranza, P., & Ávila-Sosa, R. (2018). Physical and Antioxidant Characterization of Edible Films Added with Red Prickly Pear (*Opuntia ficus-indica* L.) cv . San Martín Peel and/or Its Aqueous Extracts. *Food and Bioprocess Technology*, 11, 368–379.
- Appendini, P., & Hotchkiss, J. H. (2002). Review of antimicrobial food packaging. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 3, 113–126.
- Arancibia, C., Riquelme, N., Zúñiga, R., & Matiacevich, S. (2017). Comparing the effectiveness of natural and synthetic emulsifiers on oxidative and physical stability of avocado oil-based nanoemulsions. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 44, 159–166.
- Arendash, G. W., & Cao, C. (2010). Caffeine and Coffee as Therapeutics Against Alzheimer's Disease. *Journal of Alzheimer's Disease*, 20, 117–126.
- Arnon-Rips, H., Cohen, Y., Saidi, L., Porat, R., & Poverenov, E. (2021). Covalent Linkage of Bioactive Volatiles to a Polysaccharide Support as a Potential Approach for Preparing Active Edible Coatings and Delivery Systems for Food Products. *Food Chemistry*, 338, 1–9.
- Arnon-Rips, H., & Poverenov, E. (2018). Improving food products' quality and storability by using Layer by Layer edible coatings. *Trends in Food Science & Technology*, 75(March), 81–92. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.03.003>
- Artiga-Artigas, M., Acevedo-Fani, A., & Martín-Belloso, O. (2017). Improving the shelf life of low-fat cut cheese using nanoemulsion-based edible coatings containing oregano essential oil and mandarin fiber. *Food Control*, 76, 1–12. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.01.001>
- Arulmoorthy, M. P., & Srinivasan, M. (2015). Preparation , characterization and antimicrobial activity of curcumin loaded chitosan and alginate biocomposite edible films impregnated with silver nanoparticle. *Scholars Academic Journal of Biosciences (SAJB)*, 3, 712–719.
- Assis, R. Q., Pagno, C. H., Costa, T. M. H., Flôres, S. H., & Rios, A. de O. (2018). Synthesis of biodegradable films based on cassava starch containing free and nanoencapsulated β -carotene. *Packaging Technology and Science*, 31, 157–166.
- ASTM D3985-05. (2013). Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor. *ASTM International: West Conshohocken, PN, USA*, 15, 1–7.
- ASTM D882-10. (2010). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. *ASTM International: West Conshohocken, PN, USA*, 1, 1–10.
- Aswathanarayan, J. B., & Vittal, R. R. (2019). Nanoemulsions and Their Potential Applications in Food Industry. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 3, 1–21.
- Ayranci, E., & Tunc, S. (2003). A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative

- reactions in fresh foods. *Food Chemistry*, 80, 423–431.
- Aziz, M. S. A., Salama, H. E., & Sabaa, M. W. (2018). Biobased alginate/castor oil edible films for active food packaging. *LWT - Food Science and Technology*, 96, 455–460.
- Bahrami, A., Mokarram, R. R., Khiabani, M. S., Ghanbarzadeh, B., & Salehi, R. (2019). Physico-mechanical and antimicrobial properties of tragacanth / hydroxypropyl methylcellulose / beeswax edible films reinforced with silver nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129, 1103–1112.
- Bajer, D., & Burkowska-But, A. (2022). Innovative and environmentally safe composites based on starch modified with dialdehyde starch, caffeine, or ascorbic acid for applications in the food packaging industry. *Food Chemistry*, 374, 1–12.
- Basavegowda, N., Mandal, T. K., & Baek, K.-H. (2020). Bimetallic and Trimetallic Nanoparticles for Active Food Packaging Applications: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, 13, 30–44.
- Basch, C. Y., Jagus, R. J., & Flores, S. K. (2013). Physical and Antimicrobial Properties of Tapioca Starch-HPMC Edible Films Incorporated with Nisin and/or Potassium Sorbate. *Food and Bioprocess Technology*, 6, 2419–2428.
- Basiak, E., Linke, M., Debeaufort, F., Lenart, A., & Geyer, M. (2019). Dynamic Behaviour of Starch-Based Coatings on Fruit Surfaces. *Postharvest Biology and Technology*, 147, 166–173.
- Beg, M. D. H., Pickering, K. L., & Weal, S. J. (2005). Corn gluten meal as a biodegradable matrix material in wood fibre reinforced composites. *Materials Science & Engineering A*, 412, 7–11. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.015>
- Benbettaïeb, N., Tanner, C., Cayot, P., Karbowski, T., & Debeaufort, F. (2018). Impact of functional properties and release kinetics on antioxidant activity of biopolymer active films and coatings. *Food Chemistry*, 242, 369–377. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.09.065>
- Bertuzzi, M. A., Armada, M., & Gottifredi, J. C. (2007). Physicochemical characterization of starch based films. *Journal of Food Engineering*, 82, 17–25.
- Bilbao-Sainz, C., Avena-Bustillos, R. J., Wood, D. F., Williams, T. G., & McHugh, T. H. (2010a). Composite Edible Films Based on Hydroxypropyl Methylcellulose Reinforced with Microcrystalline Cellulose Nanoparticles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 3753–3760.
- Bilbao-Sainz, C., Avena-Bustillos, R. J., Wood, D. F., Williams, T. G., & McHugh, T. H. (2010b). Nanoemulsions Prepared by a Low-Energy Emulsification Method Applied to Edible Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 11932–11938.
- Bilbao-Sainz, C., Bras, J., Williams, T., Sénechal, T., & Orts, W. (2011). HPMC Reinforced with Different Cellulose Nano-Particles. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1549–1557. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.060>
- Bizymis, A.-P., Giannou, V., & Tzia, C. (2022). Improved Properties of Composite Edible Films Based on Chitosan by Using Cellulose Nanocrystals and Beta-Cyclodextrin. *Applied Sciences*, 12, 1–17.

- Bizymis, A.-P., Giannou, V., & Tzia, C. (2023). Contribution of Hydroxypropyl Methylcellulose to the Composite Edible Films and Coatings Properties. *Food and Bioprocess Technology*, *16*, 1488–1501.
- Bizymis, A.-P., & Tzia, C. (2021). Edible films and coatings: properties for the selection of the components, evolution through composites and nanomaterials, and safety issues. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *62*, 8777–8792.
- Bourtoom, T. (2008). Review Article Edible films and coatings: characteristics and properties. *International Food Research Journal*, *15*(3), 237–248.
- Bouwmeester, H., Brandhoff, P., Marvin, H. J. P., Weigel, S., & Peters, R. J. B. (2014). State of the safety assessment and current use of nanomaterials in food and food production. *Trends in Food Science & Technology*, *20*, 1–11.
- Bravin, B., Peressini, D., & Sensidoni, A. (2006). Development and application of polysaccharide–lipid edible coating to extend shelf-life of dry bakery products. *Journal of Food Engineering*, *76*, 280–290.
- Bumbudsanpharoke, N., Choi, J., & Ko, S. (2015). Applications of Nanomaterials in Food Packaging. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *15*(9), 6357–6372.
- Bustamante-Torres, M., Arcentales-Vera, B., Estrella-Nuñez, J., Yáñez-Vega, H., & Bucio, E. (2022). Antimicrobial Activity of Composites-Based on Biopolymers. *Macromol*, *2*, 258–283.
- Cacicedo, M. L., Islan, G. A., Drachemberg, M. F., Alvarez, V. A., Bartel, L. C., Bolzán, A. D., & Castro, G. R. (2018). Hybrid bacterial cellulose-pectin films for delivery of bioactive molecules. *New Journal of Chemistry*, *42*, 7457–7467.
- Campos, C. A., Gerschenson, L. N., & Flores, S. K. (2011). Development of Edible Films and Coatings with Antimicrobial Activity. *Food Bioprocess Technology*, *4*, 849–875.
- Carbone, M., Donia, D. T., Sabbatella, G., & Antiochia, R. (2016). Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging. *Journal of King Saud University - Science*, *28*(4), 273–279. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jksus.2016.05.004>
- Cazon, P., Velazquez, G., Ramírez, J. A., & Vazquez, M. (2017). Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids*, *68*, 136–148.
- Cecchini, M. E., Paoloni, C., Campra, N., Picco, N., Grosso, M. C., Perez, M. L. S., ... Bellingeri, R. (2021). Nanoemulsion of *Minthostachys verticillata* essential oil. In-vitro evaluation of its antibacterial activity. *Heliyon*, *7*, 1–8.
- Cerqueira, M. A., Bourbon, A. I., Pinheiro, A. C., Martins, J. T., Souza, B. W. S., Teixeira, J. A., & Vicente, A. A. (2011). Galactomannans use in the development of edible films / coatings for food applications. *Trends in Food Science & Technology*, *22*, 662–671. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2011.07.002>
- Cha, D. S. U., & Chinnan, M. S. (2010). Biopolymer-Based Antimicrobial Packaging: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *44*, 223–237.

- Chawla, R., Sivakumar, S., & Kaur, H. (2021). Antimicrobial edible films in food packaging: Current scenario and recent nanotechnological advancements- a review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2, 1–19.
- Chen, F., & Chi, C. (2021). Development of pullulan/carboxylated cellulose nanocrystal/tea polyphenol bionanocomposite films for active food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 186, 405–413.
- Chen, X., Chen, M., Xu, C., & Yam, K. L. (2019). Critical review of controlled release packaging to improve food safety and quality. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(0), 2386–2399.
- Chen, Y., Xu, L., Wang, Y., Chen, Z., Zhang, M., & Chen, H. (2020). Characterization and Functional Properties of a Pectin/Tara Gum Based Edible Film with Ellagitannins from the Unripe Fruits of *Rubus Chingii* Hu. *Food Chemistry*, 325, 1–7. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126964>
- Chiralt, A., & Atar, L. (2016). Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 48, 51–62.
- Chiumarelli, M., & Hubinger, M. D. (2012). Stability , solubility , mechanical and barrier properties of cassava starch - Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples. *Food Hydrocolloids*, 28, 59–67. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.12.006>
- Choi, W. S., Singh, S., & Lee, Y. S. (2016). Characterization of Edible Film Containing Essential Oils in Hydroxypropyl Methylcellulose and its Effect on Quality Attributes of “Formosa” plum (*Prunus salicina* L.). *LWT - Food Science and Technology*, 70, 213–222. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2016.02.036>
- Chu, Y., Gao, C., Liu, X., Zhang, N., Xu, T., Feng, X., ... Tang, X. (2020). Improvement of storage quality of strawberries by pullulan coatings incorporated with cinnamon essential oil nanoemulsion. *LWT - Food Science and Technology*, 122, 1–8.
- Comba, L., Belforte, G., & Gay, P. (2011). Modelling techniques for the control of thermal exchanges in mixed continuous-discontinuous flow food plants. *J. Food Eng.*
- Conforti, F. D., & Zinck, J. B. (2002). Hydrocolloid-lipid coating effect on weight loss, pectin content and textural quality of green bell peppers. *Journal of Food Science*.
- Correa-Pacheco, Z. N., Bautista-Baños, S., Ramos-García, M. de L., Martínez-González, M. del C., & Hernández-Romano, J. (2019). Physicochemical Characterization and Antimicrobial Activity of Edible Propolis-Chitosan Nanoparticle Films. *Progress in Organic Coatings*, 137, 1–14. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105326>
- Costa, M. J., Maciel, L. C., Teixeira, J. A., Vicente, A. A., & Cerqueira, M. A. (2018). Use of edible films and coatings in cheese preservation: Opportunities and challenges. *Food Research International*, 107, 84–92.
- Davoodbasha, M., Kim, S., Lee, S., & Kim, J. (2016). The facile synthesis of chitosan-

- based silver nano-biocomposites via a solution plasma process and their potential antimicrobial efficacy. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 605, 49–58.
- De Bellis, P., Valerio, F., Sisto, A., Lonigro, S. L., & Lavermicocca, P. (2010). Probiotic table olives: Microbial populations adhering on olive surface in fermentation sets inoculated with the probiotic strain *Lactobacillus paracasei* IMPC2.1 in an industrial plant, *Internatio*(140), 6–13.
- Dehghani, S., Hosseini, S. V., & Regenstein, J. M. (2018). Edible films and coatings in seafood preservation: A review. *Food Chemistry*, 240, 505–513. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.034>
- Dehnad, D., Emam-Djomeh, Z., Mirzaei, H., Jafari, S.-M., & Dadashi, S. (2014). Optimization of physical and mechanical properties for chitosan–nanocellulose biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 105, 222–228.
- Deng, Z., Jung, J., Simonsen, J., Wang, Y., & Zhao, Y. (2017). Cellulose Nanocrystal Reinforced Chitosan Coatings for Improving the Storability of Postharvest Pears Under Both Ambient and Cold Storages. *Journal of Food Science*, 82, 453–462.
- Di, P., & Villalonga-Santana, R. (2018). Bioactive mesoporous silica nanocomposite films obtained from native and transglutaminase-crosslinked bitter vetch proteins. *Food Hydrocolloids*, 82, 106–115.
- Dias, D. de O., Colombo, M., Kelmann, R. G., Kaiser, S., Lucca, L. G., Teixeira, H. F., ... Koester, L. S. (2014). Optimization of Copaiba oil-based nanoemulsions obtained by different preparation methods. *Industrial Crops & Products*, 59, 154–162.
- Díaz-Galindo, E. P., Nestic, A., Cabrera-Barjas, G., Mardones, C., Baer, D. von, Bautista-Baños, S., & Garcia, O. D. (2020). Physical-Chemical Evaluation of Active Food Packaging Material Based on Thermoplastic Starch Loaded with Grape cane Extract. *Molecules*, 25, 1–13.
- Díaz-Montes, E., & Castro-Muñoz, R. (2021). Edible Films and Coatings as Food-Quality Preservers: An Overview. *Foods*, 10, 1–26.
- Ding, C., Zhang, M., & Li, G. (2015). Preparation and Characterization of Collagen/Hydroxypropyl Methylcellulose (HPMC) Blend Film. *Carbohydrate Polymers*, 119, 194–201. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.057>
- Domínguez, R., Barba, F. J., Gómez, B., Putnik, P., Kovacevic, D. B., Pateiro, M., ... Lorenzo, J. M. (2018). Active packaging films with natural antioxidants to be used in meat industry: A review. *Food Research International*, 113, 93–101.
- Duong, N. T. C., Uthairatanakij, A., Laohakunjit, N., Jitareerat, P., & Kaisangsri, N. (2022). An Innovative Single Step of Cross-Linked Alginate-Based Edible Coating for Maintaining Postharvest Quality and Reducing Chilling Injury in Rose Apple cv. “Tabtimchan” (*Syzygium Samarangense*). *Scientia Horticulturae*, 292, 110648.
- Ed-Dra, A., Nalbone, L., Filali, F. R., Trabelsi, N., Majdoub, Y. O. El, Bouchrif, B., ... Giuffrida, A. (2021). Comprehensive Evaluation on the Use of *Thymus vulgaris* Essential Oil as Natural Additive against Different Serotypes of *Salmonella*

- enterica. *Sustainability*, *13*, 1–19.
- El-Wakil, N. A., Hassan, E. A., Abou-Zeid, R. E., & Dufresne, A. (2015). Development of wheat gluten/nanocellulose/titanium dioxide nanocomposites for active food packaging. *Carbohydrate Polymers*, *124*, 337–346.
- Elsabee, M. Z., & Abdou, E. S. (2013). Chitosan based edible films and coatings: A review. *Materials Science & Engineering C*, *33*(4), 1819–1841. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.010>
- Embuscado, M. E., & Huber, K. C. (Eds.). (2009). *Edible Films and Coatings for Food Applications*. Springer.
- Espitia, P. J. P., Batista, R. A., Azeredo, H. M. C., & Otoni, C. G. (2016). Probiotics and their potential applications in active edible films and coatings. *Food Research International*, *90*, 42–52. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2016.10.026>
- Espitia, P. J. P., Du, W.-X., Avena-Bustillos, R. de J., Soares, N. de F. F., & McHugh, T. H. (2014). Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. *Food Hydrocolloids*, *35*, 287–296. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.06.005>
- Fagundes, C., Palou, L., Monteiro, A. R., & Pérez-Gago, M. B. (2014). Postharvest Biology and Technology Effect of antifungal hydroxypropyl methylcellulose-beeswax edible coatings on gray mold development and quality attributes of cold-stored cherry tomato fruit. *Postharvest Biology and Technology*, *92*, 1–8. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.postharvbio.2014.01.006>
- Falguera, V., Quintero, J. P., Jimenez, A., Munoz, J. A., & Ibarz, A. (2011). Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. *Trends in Food Science & Technology*, *22*, 292–303.
- Farris, S., Unalan, I. U., Introzzi, L., Fuentes-Alventosa, J. e M., & Cozzolino, C. A. (2014). Pullulan-Based Films and Coatings for Food Packaging: Present Applications, Emerging Opportunities, and Future Challenges. *Journal of Applied Polymer Science*, *40539*, 1–12.
- Fernandez-Bats, I., Pierro, P. Di, Villalonga-Santana, R., Garcia-Almendarez, B., & Porta, R. (2018). Bioactive mesoporous silica nanocomposite films obtained from native and transglutaminase-crosslinked bitter vetch proteins. *Food Hydrocolloids*, *82*, 106–115.
- Fernández-Catalán, A., Palou, L., Taberner, V., Grimal, A., Argente-Sanchis, M., & Pérez-Gago, M. B. (2021). Hydroxypropyl Methylcellulose-Based Edible Coatings Formulated with Antifungal Food Additives to Reduce Alternaria Black Spot and Maintain Postharvest Quality of Cold-Stored “Rojo Brillante” Persimmons. *Agronomy*, *11*, 1–16.
- Filho, J. G. de O., Bezerra, C. C. de O. N., Albiero, B. R., Oldoni, F. C. A., Miranda, M., Egea, M. B., ... Ferreira, M. D. (2020). New Approach in the Development of Edible Films: The use of Carnuba Wax Micro- or Nanoemulsions in Arrowroot Starch-Based Films. *Food Packaging and Shelf Life*, *26*, 1–9.
- Flak, T., Trejnowska, E., Skoczynski, S., Gabor, J., Swinarew, B., Grzywnowicz, K.,

- ... Swinarew, A. S. (2021). Novel Antibacterial Modification of Polycarbonate for Increment Prototyping in Medicine. *Materials*, *14*, 1–16.
- Flaten, V., Laurent, C., Coelho, J. E., Sandau, U., Batalha, V. L., Burnouf, S., ... Blum, D. (2015). From epidemiology to pathophysiology: what about caffeine in Alzheimer's disease? *Biochemical Society Transactions*, *42*, 587–592.
- Fontecha-Umaña, F., Ríos-Castillo, A. G., Ripolles-Avila, C., & Rodríguez-Jerez, J. J. (2020). Antimicrobial Activity and Prevention of Bacterial Biofilm Formation of Silver and Zinc Oxide Nanoparticle-Containing Polyester Surfaces at Various Concentrations for Use. *Foods*, *9*, 1–15.
- Food and Drug Administration (FDA). (2022). Food Code 2022 Recommendations of the United States Public Health Service Food and Drug Administration. *FDA Food Code 2022*, *10*, 1–668.
- Frank, K., Garcia, C. V, Shin, G. H., & Kim, J. T. (2018). Alginate Biocomposite Films Incorporated with Cinnamon Essential Oil Nanoemulsions: Physical, Mechanical, and Antibacterial Properties. *International Journal of Polymer Science*, *2018*, 1–8.
- Frazão, G. G. S., Blank, A. F., & Santana, L. C. L. de A. (2017). Optimisation of edible chitosan coatings formulations incorporating Myrcia ovata Cambessedes essential oil with antimicrobial potential against foodborne bacteria and natural microflora of mangaba fruits Gladslene. *LWT - Food Science and Technology*, 1–44. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2017.01.011>
- Fu, B., Mei, S., Su, X., Chen, H., Zhu, J., Zheng, Z., ... Yang, D.-P. (2021). Integrating Waste Fish Scale-Derived Gelatin and Chitosan into Edible Nanocomposite Film for Perishable Fruits. *International Journal of Biological Macromolecules*, *191*, 1164–1174. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.09.171>
- Fuenmayor, C. A., & Otoni, C. G. (2019). Nanoemulsions: Synthesis, Characterization, and Application in Bio-Based Active Food Packaging. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, *18*, 264–285.
- Gahruie, H. H., Ziaee, E., & Eskandari, M. H. (2017). Characterization of basil seed gum-based edible films incorporated with Zataria multiflora essential oil nanoemulsion. *Carbohydrate Polymers*, *166*, 93–103. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.103>
- Gai, Q. Y., Jiao, J., Mu, P. S., Wang, W., Luo, M., Li, C. Y., ... Fu, Y. J. (2013). Microwave-assisted aqueous enzymatic extraction of oil from Isatis indigotica seeds and its evaluation of physicochemical properties, fatty acid compositions and antioxidant activities. *Industrial Crops and Products*, *45*, 303–311. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.12.050>
- Galus, S., & Kadzinska, J. (2015). Food applications of emulsion-based edible films and coatings. *Trends in Food Science & Technology*, *45*, 273–283.
- Galus, S., & Lenart, A. (2013). Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin. *Journal of Food Engineering*, *115*(4), 459–465. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.03.006>
- Garcia, M. A., Pinotti, A., Martino, M. N., & Zaritzky, N. E. (2004). Characterization

- of composite hydrocolloid films. *Carbohydrate Polymers*, 56, 339–345.
- Garcia, T., Lafuente, D., Blanco, J., Sanchez, D. J., Sirvent, J. J., Domingo, J. L., & Gomez, M. (2016). Oral subchronic exposure to silver nanoparticles in rats. *Food and Chemical Toxicology*, 92, 177–187.
- Gasa-Falcon, A., Odriozola-Serrano, I., Oms-Oliu, G., & Martín-Belloso, O. (2019). Impact of emulsifier nature and concentration on the stability of β -carotene enriched nanoemulsions during in vitro digestion. *Food & Function*, 10, 713–722.
- George, J., Kumar, R., Sajeevkumar, V. A., Sabapathy, S. N., & Siddaramaiah. (2014). Amine functionalised nanoclay incorporated hydroxypropyl methyl cellulose nanocomposites: synthesis and characterisation. *International Journal of Plastics Technology*, 18, 252–262.
- Ghadermazi, R., Hamdipour, S., Sadeghi, K., Ghadermazi, R., & Asl, A. K. (2019). Effect of Various Additives on the Properties of the Films and Coatings Derived from Hydroxypropyl Methylcellulose—A Review. *Food Science & Nutrition*, 7, 3363–3377.
- Ghani, S., Barzegar, H., Noshad, M., & Hojjati, M. (2018). The preparation, characterization and in vitro application evaluation of soluble soybean polysaccharide films incorporated with cinnamon essential oil nanoemulsions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112, 197–202.
- Ghidelli, C., & Perez-Gago, M. B. (2016). Recent advances in modified atmosphere packaging and edible coatings to maintain quality of fresh-cut fruits and vegetables. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 58, 662–679.
- Ghosh, T., Mondal, K., Giri, B. S., & Katiyar, V. (2021). Silk Nanodisc Based Edible Chitosan Nanocomposite Coating for Fresh Produce: A Candidate with Superior Thermal, Hydrophobic, Optical, Mechanical and Food Properties. *Food Chemistry*, 360, 1–11. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130048>
- Gómez-Guillén, M. C., Montero, P., López-Caballero, M. E., Baccan, G. C., & Gómez-Estaca, J. (2018). Bioactive and technological functionality of a lipid extract from shrimp (*L. vannamei*) cephalothorax. *LWT - Food Science and Technology*, 89, 704–711.
- Gomez-Guillen, M. C., Perez-Mateos, M., Gomez-Estaca, E., Lopez-Caballero, E., Gimenez, B., & Montero, P. (2009). Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. *Trends in Food Science & Technology*, 20, 3–16.
- Gonzalez-Reza, R. M., Garcia-Betanzos, C. I., Sanchez-Valdes, L. I., Quintanar-Guerrero, D., Cornejo-Villegas, M. A., & Zambrano-Zaragoza, M. L. (2018). The Functionalization of Nanostructures and Their Potential Applications in Edible Coatings. *Coatings*, 8, 1–24.
- Gorrasi, G., & Bugatti, V. (2016). Edible bio-nano-hybrid coatings for food protection based on pectins and LDH-salicylate: preparation and analysis of physical properties. *LWT - Food Science and Technology*, 1–21. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2016.01.038>

- Goulao, L. F., & Oliveira, C. M. (2008). Cell wall modifications during fruit ripening: When a fruit is not the fruit. *Trends in Food Science and Technology*.
- Gounga, M. E., Xu, S.-Y., & Wang, Z. (2007). Whey protein isolate-based edible films as affected by protein concentration, glycerol ratio and pullulan addition in film formation. *Journal of Food Engineering*, 83, 521–530.
- Gounga, M. E., Xu, S.-Y., & Wang, Z. (2010). FILM FORMING MECHANISM AND MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF WHEY PROTEIN ISOLATE-BASED EDIBLE FILMS AS AFFECTED BY PROTEIN CONCENTRATION, GLYCEROL RATIO AND PULLULAN CONTENT. *Journal of Food Biochemistry*, 34, 501–519.
- Guerreiro, A. C., Gago, C. M. L., Faleiro, M. L., Miguel, M. G. C., & Antunes, M. D. C. (2017). The effect of edible coatings on the nutritional quality of “Bravo de Esmolfe” fresh-cut apple through shelf-life. *LWT - Food Science and Technology*, 75, 210–219.
- Guimarães, A., Ramos, Ó., Cerqueira, M., Venâncio, A., & Abrunhosa, L. (2020). Active Whey Protein Edible Films and Coatings Incorporating *Lactobacillus buchneri* for *Penicillium nordicum* Control in Cheese. *Food and Bioprocess Technology*, 13, 1074–1086.
- Gul, O., Saricaoglu, F. T., Besir, A., Atalar, I., & Yazici, F. (2018). Effect of Ultrasound Treatment on the Properties of Nano-Emulsion Films Obtained from Hazelnut Meal Protein and Clove Essential Oil. *Ultrasonics - Sonochemistry*, 41, 466–474.
- Guo, M., Yadav, M. P., & Jin, T. Z. (2017). Antimicrobial edible coatings and films from micro-emulsions and their food applications. *International Journal of Food Microbiology*, 263, 9–16. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2017.10.002>
- Guo, Q., Sun, D.-W., Cheng, J.-H., & Han, Z. (2017). Microwave processing techniques and their recent applications in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*, 67, 236–247. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.07.007>
- Hamad, A. F., Han, J.-H., Kim, B.-C., & Rather, I. A. (2018). The intertwine of nanotechnology with the food industry. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 25, 27–30. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2017.09.004>
- Hammam, A. R. A. (2019). Technological, Applications, and Characteristics of Edible Films and Coatings: A Review. *SN Applied Sciences*, 1, 1–11.
- Hashemi, M., Hashemi, M., Daneshamooz, S., Raesi, M., Jannat, B., Shahrooz, T., & Noori, S. M. A. (2020). An Overview on Antioxidants Activity of Polysaccharide Edible Films and Coatings Contains Essential Oils and Herb Extracts in Meat and Meat Products. *Advances in Animal and Veterinary Sciences*, 8, 198–207.
- Hassan, B., Ali, S., Chatha, S., Hussain, A. I., & Zia, K. M. (2018). Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 1095–1107. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.097>
- Hassan, E. A., Fadel, S. M., & Hassan, M. L. (2018). Influence of TEMPO-oxidized NFC on the mechanical, barrier properties and nisin release of hydroxypropyl

- methylcellulose bioactive films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 616–622.
- Hassan, M. M. (2018). Enhanced antimicrobial activity and reduced water absorption of chitosan films graft copolymerized with poly(acryloyloxy)ethyltrimethylammonium chloride. *International Journal of Biological Macromolecules*, 118, 1685–1695.
- He, X., Deng, H., & Hwang, H. (2018). The current application of nanotechnology in food and agriculture. *Journal of Food and Drug Analysis*, 27(1), 1–21. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2018.12.002>
- Heath, R. D., Brahmabhatt, M., Tahan, A. C., Ibdah, J. A., & Tahan, V. (2017). Coffee: The magical bean for liver diseases. *World Journal of Hepatology*, 9, 689–696.
- Higueras, L., López-Carballo, G., Hernández-Muñoz, P., Catalá, R., & Gavara, R. (2014). Antimicrobial packaging of chicken fillets based on the release of carvacrol from chitosan/cyclodextrin films. *International Journal of Food Microbiology*, 188, 53–59.
- Hubbe, M. A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L., & Rojas, O. J. (2017). Nanocellulose in Thin Films, Coatings, and Plies for Packaging Applications: A Review. *Bio Resources*, 12, 2143–2233.
- Iline-Vul, T., Bretler, S., Cohen, S., Perelshtein, I., Perkas, N., Gedanken, A., & Margel, S. (2021). Engineering of Superhydrophobic Silica Microparticles and Thin Coatings on Polymeric Films by Ultrasound Irradiation. *Materials Today Chemistry*, 21, 1–10. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100520>
- Imran, M., Revol-Junelles, A.-M., René, N., Jamshidian, M., Akhtar, M. J., Arab-Tehrany, E., ... Desobry, S. (2012). Microstructure and physico-chemical evaluation of nano-emulsion-based antimicrobial peptides embedded in bioactive packaging films. *Food Hydrocolloids*, 29(2), 407–419. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.04.010>
- Irwin, C., Desbrow, B., Ellis, A., O’Keeffe, B., Grant, G., & Leveritt, M. (2011). Caffeine withdrawal and high-intensity endurance cycling performance. *Journal of Sports Sciences*, 29, 509–515.
- ISO 22196:2011. (2011). *Measurement of Antibacterial Activity on Plastics and Non-Porous Surfaces* (Second Edi, Vol. 22196). Switzerland.
- Istúriz-Zapata, M. A., Hernández-López, M., Correa-Pacheco, Z. N., & Barrera-Necha, L. L. (2020). Quality of Cold-Stored Cucumber as Affected by Nanostructured Coatings of Chitosan with Cinnamon Essential Oil and Cinnamaldehyde. *LWT - Food Science and Technology*, 123, 1–7.
- Jain, A., Ranjan, S., Dasgupta, N., & Ramalingam, C. (2016). Nanomaterials in Food and Agriculture: An overview on their safety concerns and regulatory issues. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 58, 1–86.
- Jancikova, S., Dordevic, D., Jamroz, E., Behalova, H., & Tremlova, B. (2020). Chemical and Physical Characteristics of Edible Films, Based on κ- and ι-Carrageenans with the Addition of Lapacho Tea Extract. *Foods*, 9, 1–15.

- Janjarasskul, T., & Suppakul, P. (2018). Active and intelligent packaging: The indication of quality and safety. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 58, 808–831.
- Jiang, X., Zhang, D., & Jiang, W. (2014). Coffee and caffeine intake and incidence of type 2 diabetes mellitus: a meta-analysis of prospective studies. *European Journal of Nutrition*, 53, 25–38.
- Jiménez, A., Fabra, M. J., Talens, P., & Chiralt, A. (2012). Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. *Food Bioprocess Technology*, 5, 2058–2076.
- JIS L 1902:2015. (2015). Textiles-Determination of Antibacterial Activity and Efficacy of Textile Products. *Japanese Industrial Standard*, 1–52.
- Joshi, M., Adak, B., & Butola, B. S. (2018). Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications. *Progress in Materials Science*, 97, 230–282. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.001>
- Jovanovic, J., Cirkovic, J., Radojkovic, A., Mutavdzic, D., Tanasijevic, G., Joksimovic, K., ... Brankovic, Z. (2021). Chitosan and Pectin-Based Films and Coatings with Active Components for Application in Antimicrobial Food Packaging. *Progress in Organic Coatings*, 158, 1–11.
- Jridi, M., Abdelhedi, O., Salem, A., Kechaou, H., Nasri, M., & Menchari, Y. (2020). Physicochemical, antioxidant and antibacterial properties of fish gelatin-based edible films enriched with orange peel pectin: Wrapping application. *Food Hydrocolloids*, 103, 1–10.
- Ju, J., Xie, Y., Guo, Y., Cheng, Y., Qian, H., & Yao, W. (2018). Application of edible coating with essential oil in food preservation. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* ISSN:, 8398, 1–20. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1456402>
- Kadzinska, J., Janowicz, M., Kalisz, S., Brys, J., & Lenart, A. (2019). An overview of fruit and vegetable edible packaging materials. *Packaging Technology and Science*, (February), 1–13.
- Kanmani, P., & Lim, S. T. (2013). Development and characterization of novel probiotic-residing pullulan/starch edible films. *Food Chemistry*, 141, 1041–1049.
- Kanmani, P., & Rhim, J. (2014). Physicochemical properties of gelatin/silver nanoparticle antimicrobial composite films. *Food Chemistry*, 148, 162–169.
- Karbowiak, T., Debeaufort, F., & Voilley, A. (2007). Importance of Surface Tension Characterization for Food, Pharmaceutical and Packaging Products: A Review Importance of Surface Tension Characterization for Food, Pharmaceutical and Packaging Products: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 8398, 391–407.
- Kaur, G., Sharma, S., Mir, S. A., & Dar, B. N. (2021). Nanobiocomposite Films: a “Greener Alternate” for Food Packaging. *Food and Bioprocess Technology*, 14, 1013–1027.
- Kerry, J. P., O’Grady, M. N., & Hogan, S. A. (2006). Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based

- products: A review. *Meat Science*, 74, 113–130.
- Khan, A., Khan, R. A., Salmieri, S., Tie, C. Le, Riedl, B., Bouchard, J., ... Lacroix, M. (2012). Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 90, 1601–1608.
- Khodaei, D., Hamidi-Esfahani, Z., & Lacroix, M. (2020). Gelatin and low methoxyl pectin films containing probiotics: Film characterization and cell viability. *Food Bioscience*, 36, 1–37.
- Khwaldia, K., Arab-Tehrany, E., & Desobry, S. (2010). Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials. *COMPREHENSIVE REVIEWS IN FOOD SCIENCE AND FOOD SAFETY*, 9, 82–91.
- Koc, B., Akyuz, L., Cakmak, Y. S., Sargin, I., Salaberria, A. M., Labidi, J., ... Kaya, M. (2020). Production and characterization of chitosan-fungal extract films. *Food Bioscience*, 35, 1–9.
- Kong, I., Degraeve, P., & Pui, L. P. (2022). Polysaccharide-Based Edible Films Incorporated with Essential Oil Nanoemulsions: Physico-Chemical, Mechanical Properties and Its Application in Food Preservation—A Review. *Foods*, 11, 1–29.
- Kouser, F., Kumar, S., Bhat, H. F., Hassoun, A., Bekhit, A. E.-D. A., & Bhat, Z. F. (2023). Aloe barbadensis Based Bioactive Edible Film Improved Lipid Stability and Microbial Quality of the Cheese. *Foods*, 12, 1–12.
- Krepker, M., Prinz-Setter, O., Shemesh, R., Vaxman, A., Alperstein, D., & Segal, E. (2018). Antimicrobial Carvacrol-Containing Polypropylene Films: Composition, Structure and Function. *Polymers*, 10, 1–18.
- Krepker, M., Shemesh, R., Poleg, Y. D., Kashi, Y., Vaxman, A., & Segal, E. (2017). Active food packaging films with synergistic antimicrobial activity. *Food Control*, 76, 117–126.
- Kristo, E., & Biliaderis, C. G. (2006). Water sorption and thermo-mechanical properties of water/sorbitol-plasticized composite biopolymer films: Caseinate–pullulan bilayers and blends. *Food Hydrocolloids*, 20, 1057–1071.
- Kumar, N., Pratibha, Neeraj, Ojha, A., Upadhyay, A., Singh, R., & Kumar, S. (2020). Effect of Active Chitosan-Pullulan Composite Edible Coating Enrich with Pomegranate Peel Extract on the Storage Quality of Green Bell Pepper. *LWT - Food Science and Technology*, 138, 1–36.
- Kumar, S., Mukherjee, A., & Dutta, J. (2020). Chitosan based nanocomposite films and coatings: Emerging antimicrobial food packaging alternatives. *Trends in Food Science & Technology*, 97, 196–209.
- Kumar, S., Ye, F., Dobretsov, S., & Dutta, J. (2019). Chitosan Nanocomposite Coatings for Food, Paints, and Water Treatment Applications. *Applied Sciences*, 9, 1–27.
- Kurek, M., Scetar, M., & Galic, K. (2017). Food Hydrocolloids Edible coatings minimize fat uptake in deep fat fried products: A review. *Food Hydrocolloids*, 71, 225–235.
- Lacey, A. M. L. de, López-Caballero, M. E., Gómez-Estaca, J., Gómez-Guillén, M. C., & Montero, P. (2012). Functionality of *Lactobacillus acidophilus* and

- Bifidobacterium bifidum incorporated to edible coatings and films. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 16, 277–282.
- Larsson, S. C., & Orsini, N. (2011). Coffee Consumption and Risk of Stroke: A Dose-Response Meta-Analysis of Prospective Studies. *American Journal of Epidemiology*, 174, 993–1001.
- Li, H., Shi, H., He, Y., Fei, X., & Peng, L. (2020). Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose-based composite films reinforced by cellulose nanocrystals derived from pea hull waste for food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 4104–4112.
- Liew, S. N., Utra, U., Alias, A. K., Tan, T. B., Tan, C. P., & Yussof, N. S. (2020). Physical, morphological and antibacterial properties of lime essential oil nanoemulsions prepared via spontaneous emulsification method. *LWT - Food Science and Technology*, 128, 1–8.
- Lin, B., Luo, Y., Teng, Z., Zhang, B., Zhou, B., & Wang, Q. (2015). Development of silver/titanium dioxide/chitosan adipate nanocomposite as an antibacterial coating for fruit storage. *LWT - Food Science and Technology*, 63, 1206–1213.
- Liu, Q., Gao, Y., Fu, X., Chen, W., Yang, J., Chen, Z., ... Chen, Y. (2021). Preparation of peppermint oil nanoemulsions: Investigation of stability, antibacterial mechanism and apoptosis effects. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 201, 1–9.
- Liu, W., Sun, D., Li, C., Liu, Q., & Xu, J. (2006). Formation and stability of paraffin oil-in-water nano-emulsions prepared by the emulsion inversion point method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303, 557–563.
- Liu, Y., Wang, S., Lan, W., & Qin, W. (2018). Development of Ultrasound Treated Polyvinyl Alcohol/Tea Polyphenol Composite Films and their Physicochemical Properties. *Ultrasonics - Sonochemistry*, 51, 386–394.
- Majid, I., Nayik, G. A., Dar, S. M., & Nanda, V. (2018). Novel food packaging technologies: Innovations and future prospective. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 17(4), 454–462. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2016.11.003>
- Malakar, A., Kanel, S. R., Ray, C., Snow, D. D., & Nadagouda, M. N. (2020). Nanomaterials in the Environment, Human Exposure Pathway, and Health Effects: A Review. *Science of the Total Environment*, 1–78.
- Malik, G. K., & Mitra, J. (2021). Zinc Oxide Nanoparticle Synthesis, Characterization, and Their Effect on Mechanical, Barrier, and Optical Properties of HPMC-Based Edible Film. *Food and Bioprocess Technology*, 14, 441–456.
- Marcet, I., Álvarez, C., Paredes, B., Rendueles, M., & Díaz, M. (2018). Transparent and Edible Films from Ultrasound-Treated Egg Yolk Granules. *Food and Bioprocess Technology*, 11, 735–747.
- Marchiore, N. G., Manso, I. J., Kaufmann, K. C., Lemes, G. F., Pizolli, A. P. de O., Droval, A. A., ... Leimann, F. V. (2017). Migration evaluation of silver nanoparticles from antimicrobial edible coating to sausages. *LWT - Food Science and Technology*, 76, 203–208.

- Marín, A., Atares, L., Chafer, M., & Chiralt, A. (2017). Properties of biopolymer dispersions and films used as carriers of the biocontrol agent *Candida sake* CPA-1. *LWT - Food Science and Technology*, 79, 60–69.
- Marquez, G. R., Pierro, P. Di, Mariniello, L., Esposito, M., Giosafatto, C. V. L., & Porta, R. (2017). Fresh-cut fruit and vegetable coatings by transglutaminase-crosslinked whey protein/pectin edible films. *LWT - Food Science and Technology*, 75, 124–130. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2016.08.017>
- Martirosyan, A., & Schneider, Y.-J. (2014). Engineered Nanomaterials in Food: Implications for Food Safety and Consumer Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11, 5720–5750.
- Marudova, M., Sotirov, S., Zhelyazkov, S., & Zsivanovits, G. (2021). Formulation and Characterization of Hydroxypropyl Methylcellulose Edible Films Containing Grape Seed Oil. *Macromolecular Symposia*, 395, 1–4.
- Mascheroni, E., Rampazzo, R., Orteni, M. A., Piva, G., Bonetti, S., & Piergiovanni, L. (2016). Comparison of Cellulose Nanocrystals Obtained by Sulfuric Acid Hydrolysis and Ammonium Persulfate, to Be Used as Coating on Flexible Food-Packaging Materials. *Cellulose*, 23, 779–793.
- McClements, D. J., & Xiao, H. (2017). Is nano safe in foods? Establishing the factors impacting the gastrointestinal fate and toxicity of organic and inorganic food-grade nanoparticles. *Science of Food*, 6, 1–13.
- Merlo, T. C., Contreras-Castillo, C. J., Saldaña, E., Barancelli, G. V., Dargelio, M. D. B., Yoshida, C. M. P., ... Venturini, A. C. (2019). Incorporation of Pink Pepper Residue Extract into Chitosan Film Combined with a Modified Atmosphere Packaging: Effects on the Shelf Life of Salmon Fillets. *Food Research International Journal*, 125, 1–10.
- Metak, A. M., Nabhani, F., & Connolly, S. N. (2015). Migration of engineered nanoparticles from packaging into food products. *LWT - Food Science and Technology*, 64(2), 781–787. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.06.001>
- Mezhoudi, M., Salem, A., Abdelhedi, O., Fakhfakh, N., Debeaufort, F., Jridi, M., & Zouari, N. (2022). Edible films from triggerfish gelatin and *Moringa oleifera* extract: Physical properties and application in wrapping ricotta cheese. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 16, 3987–3997.
- Miller, K. S., & Krochta, J. M. (1997). Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 8(July), 228–237.
- Millo, B. Di, Martínez-Blay, V., Pérez-Gago, M. B., Argente-Sanchis, M., Grimal, A., Baraldi, E., & Palou, L. (2021). Antifungal Hydroxypropyl Methylcellulose (HPMC)-Lipid Composite Edible Coatings and Modified Atmosphere Packaging (MAP) to Reduce Postharvest Decay and Improve Storability of “Mollar De Elche” Pomegranates. *Coatings*, 11, 1–20.
- Mirón-Mérida, V. A., Yáñez-Fernández, J., Montañez-Barragán, B., & Huerta, B. E. B. (2018). Valorization of coffee parchment waste (*Coffea arabica*) as a source of caffeine and phenolic compounds in antifungal gellan gum films. *LWT - Food*

Science and Technology, 18, 1–23.

- Mitelut, A. C., Popa, E. E., Drăghici, M. C., Popescu, P. A., Popa, V. I., Bujor, O.-C., ... Popa, M. E. (2021). Latest Developments in Edible Coatings on Minimally Processed Fruits and Vegetables: A Review. *Foods*, 10, 1–18.
- Mohamed, S. A. A., El-Sakhawy, M., & El-Sakhawy, M. A.-M. (2020). Polysaccharides, Protein and Lipid -Based Natural Edible Films in Food Packaging: A Review. *Carbohydrate Polymers*, 238, 116178.
- Mostafavi, F. S., & Zaeim, D. (2020). Agar-based edible films for food packaging applications - A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 159, 1165–1176.
- Muley, A. B., & Singhal, R. S. (2020). Extension of Postharvest Shelf Life of Strawberries (*Fragaria Ananassa*) Using a Coating of Chitosan-Whey Protein Isolate Conjugate. *Food Chemistry*, 329, 1–11.
- Munhuweyi, K., Caleb, O. J., Reenen, A. J. van, & Opara, U. L. (2018). Physical and antifungal properties of β -cyclodextrin microcapsules and nanofibre films containing cinnamon and oregano essential oils. *LWT - Food Science and Technology*, 87, 413–422.
- Murrieta-Martínez, C. L., Soto-Valdez, H., Pacheco-Aguilar, R., Torres-Arreola, W., Rodríguez-Felix, F., & Márquez-Ríos, E. (2018). Edible protein films: Sources and behavior. *Packaging Technology and Science*, 31(January 2017), 113–122.
- Nasreddine, B., Frédéric, D., & Thomas, K. (2018). Bioactive edible films for food applications: mechanisms of antimicrobial and antioxidant activities. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59, 3431–3455.
- Navarro-Tarazaga, M. L., Massa, A., & Pérez-Gago, M. B. (2011). Effect of Beeswax Content on Hydroxypropyl Methylcellulose-Based Edible Film Properties and Postharvest Quality of Coated Plums (Cv . Angeleno). *LWT - Food Science and Technology*, 44, 2328–2334. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2011.03.011>
- Nguyet, N. T. M., Lam, N. D., & Tuan, P. A. (2016). Cellulose Nanocrystals: Synthesis, Characteristics and Effect on Hydroxypropyl Methylcellulose-Based Composite Films and Coatings. *Journal of Science and Technology*, 54, 105–114.
- Nisa, I. u, Ashwar, B. A., Shah, A., Gani, A., Gani, A., & Masoodi, F. A. (2015). Development of Potato Starch Based Active Packaging Films Loaded with Antioxidants and its Effect on Shelf Life of Beef. *Journal of Food Science and Technology*, 52, 7245–7253.
- Nogueira, G. F., Fakhouri, F. M., & Oliveira, R. A. de. (2019). Effect of incorporation of blackberry particles on the physicochemical properties of edible films of arrowroot starch. *Drying Technology*, 37, 448–457.
- Noor, S., Bhat, Z. F., Kumar, S., & Mudiyansele, R. J. (2018). Preservative effect of *Asparagus racemosus*: A novel additive for bioactive edible films for improved lipid oxidative stability and storage quality of meat products. *Meat Science*, 139, 207–212.
- Noori, S., Zeynali, F., & Almasi, H. (2018). Antimicrobial and antioxidant efficiency

- of nanoemulsion-based edible coating containing ginger (*Zingiber officinale*) essential oil and its effect on safety and quality attributes of chicken breast fillets. *Food Control*, *84*, 312–320.
- Ochoa-Velasco, C. E., Pérez-Pérez, J. C., Varillas-Torres, J. M., Navarro-Cruz, A. R., Hernández-Carranza, P., Munguía-Pérez, R., ... Avila-Sosa, R. (2021). Starch Edible Films / Coatings Added with Carvacrol and Thymol : In Vitro and In Vivo Evaluation against. *Foods*, *10*, 1–11.
- Oh, Y. A., Oh, Y. J., Song, A. Y., Won, J. S., Song, K. Bin, & Min, S. C. (2016). Comparison of effectiveness of edible coatings using emulsions containing lemongrass oil of different size droplets on grape berry safety and preservation. *LWT - Food Science and Technology*, 1–33. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2016.10.033>
- Ortiz, C. M., Salgado, P. R., Dufresne, A., & Mauri, A. N. (2018). Microfibrillated cellulose addition improved the physicochemical and bioactive properties of biodegradable films based on soy protein and clove essential oil. *Food Hydrocolloids*, *79*, 416–427.
- Osorio, F. A., Molina, P., Matiacevich, S., Enrione, J., & Skurtys, O. (2011). Characteristics of Hydroxy Propyl Methyl Cellulose (HPMC) Based Edible Film Developed for Blueberry Coatings. *Procedia Food Science*, *1*, 287–293. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.profoo.2011.09.045>
- Otoni, C. G., de Moura, M. R., Aouada, F. A., Camilloto, G. P., Cruz, R. S., Lorevice, M. V., ... Mattoso, L. H. C. (2014). Food Hydrocolloids Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin/papaya puree/cinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films. *Food Hydrocolloids*, *41*, 188–194. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.04.013>
- Otoni, C. G., Espitia, P. J. P., Avena-Bustillos, R. J., & McHugh, T. H. (2016). Trends in antimicrobial food packaging systems: Emitting sachets and absorbent pads. *Food Research International*, *83*, 60–73.
- Pandey, K. B., & Rizvi, S. I. (2009). Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease, *2*(5), 270–278.
- Pandhi, S., Kumar, A., & Alam, T. (2019). Probiotic Edible Films and Coatings: Concerns, Applications and Future Prospects. *Journal of Packaging Technology and Research*, 1–8. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/s41783-019-00069-6>
- Pathare, P. B., Opara, U. L., & Al-Said, F. A.-J. (2012). Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. *Food Bioprocess Technology*, *6*, 36–60.
- Pavinatto, A., Mattos, A. V. de A., Malpass, A. C. G., Okura, M. H., Balogh, D. T., & Sanfelice, R. C. (2020). Coating with chitosan-based edible films for mechanical/biological protection of strawberries. *International Journal of Biological Macromolecules*, *151*, 1004–1011.
- Pavli, F., Tassou, C., Nychas, G.-J. E., & Chorianopoulos, N. (2018). Probiotic Incorporation in Edible Films and Coatings: Bioactive Solution for Functional Foods. *International Journal of Molecular Sciences*, *19*, 1–17.

- Pech-Canul, A. de la C., Ortega, D., Garcia-Triana, A., Gonzalez-Silva, N., & Solis-Oviedo, R. L. (2020). A Brief Review of Edible Coating Materials for the Microencapsulation of Probiotics. *Coatings*, *197*, 1–34.
- Pérez-Flores, J. G., Contreras-López, E., Castañeda-Ovando, A., Pérez-Moreno, F., Aguilar-Arteaga, K., Álvarez-Romero, G. A., & Téllez-Jurado, A. (2019). Physicochemical characterization of an arabinoxylan-rich fraction from brewers β^εTM spent grain and its application as a release matrix for caffeine. *Food Research International*, *116*, 1020–1030.
- Pérez-Vergara, L. D., Cifuentes, M. T., Franco, A. P., Pérez-Cervera, C. E., & Andrade-Pizarro, R. D. (2020). Development and characterization of edible films based on native cassava starch, beeswax, and propolis. *NFS Journal*, *21*, 39–49.
- Perone, N., Torrieri, E., Cavella, S., & Masi, P. (2013). Effect of Rosemary Oil and HPMC Concentrations on Film Structure and Properties. *Food and Bioprocess Technology*, *7*, 605–609.
- Pittol, M., Tomacheski, D., Simões, D. N., Ribeiro, V. F., & Santana, R. M. C. (2017). Antimicrobial Performance of Thermoplastic Elastomers Containing Zinc Pyrithione and Silver Nanoparticles. *Materials Research*, *20*, 1266–1273.
- Plackett, D. (Ed.). (2011). *Biopolymers – New Materials for Sustainable Films and Coatings* (First Edit). Roskilde, Denmark: John Wiley & Sons Inc.
- Plati, F., & Paraskevopoulou, A. (2022). Micro- and Nano-encapsulation as Tools for Essential Oils Advantages' Exploitation in Food Applications: the Case of Oregano Essential Oil. *Food and Bioprocess Technology*, *15*, 949–977.
- Poverenov, E., Zaitsev, Y., Armon, H., Granit, R., Alkalai-Tuvia, S., Perzelan, Y., ... Fallik, E. (2014). Effects of a composite chitosan–gelatin edible coating on postharvest quality and storability of red bell peppers. *Postharvest Biology and Technology*, *96*, 106–109. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.postharvbio.2014.05.015>
- Prakash, A., Baskaran, R., Paramasivam, N., & Vadivel, V. (2018). Essential oil based nanoemulsions to improve the microbial quality of minimally processed fruits and vegetables: A review. *Food Research International*, *111*, 509–523. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.05.066>
- Prakash, A., Baskaran, R., & Vadivel, V. (2020). Citral Nanoemulsion Incorporated Edible Coating to Extend the Shelf Life of Fresh Cut Pineapples. *LWT - Food Science and Technology*, *118*, 1–9.
- Prakash, A., Vadivel, V., Rubini, D., & Nithyanand, P. (2019). Antibacterial and antibiofilm activities of linalool nanoemulsions against Salmonella Typhimurium. *Food Bioscience*, *28*, 57–65.
- Prasad, P., Guru, G. S., Shivakumar, H. R., & Rai, K. S. (2008). Miscibility, Thermal, and Mechanical Studies of Hydroxypropyl Methylcellulose/Pullulan Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, *110*, 444–452.
- Priyadarshi, R., & Rhim, J.-W. (2020). Chitosan-Based Biodegradable Functional Films for Food Packaging Applications. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, *62*, 1–20. Retrieved from

<https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102346>

- Priyadarshi, R., Riahi, Z., & Rhim, J.-W. (2022). Antioxidant Pectin/Pullulan Edible Coating Incorporated with Vitis Vinifera Grape Seed Extract for Extending the Shelf Life of Peanuts. *Postharvest Biology and Technology*, *183*, 111740.
- Pruscino, C. L., Ross, M. L. R., Gregory, J. R., Savage, B., & Flanagan, T. R. (2008). Effects of Sodium Bicarbonate, Caffeine, and Their Combination on Repeated 200-m Freestyle Performance. *International Journal of Sport Nutrition and Exercise Metabolism*, *18*, 116–130.
- Qin, Y.-Y., Yang, J.-Y., Lu, H.-B., Wang, S.-S., Yang, J., Yang, X.-C., ... Cao, J.-X. (2013). Effect of Chitosan Film Incorporated with Tea Polyphenol on Quality and Shelf Life of Pork Meat Patties. *International Journal of Biological Macromolecules*, *61*, 312–316.
- Raghav, P. K., Agarwal, N., & Saini, M. (2016). EDIBLE COATING OF FRUITS AND VEGETABLES: A REVIEW. *International Journal of Scientific Research and Modern Education (IJSRME)*, *1*(1), 188–204.
- Rajoka, M. S. R., Zhao, L., Mehwish, H. M., Wu, Y., & Mahmood, S. (2019). Chitosan and its derivatives: synthesis, biotechnological applications, and future challenges. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1–15.
- Ramírez-Guerra, H. E., Castillo-Yañez, F. J., Montaña-Cota, E. A., Ruíz-Cruz, S., Márquez-Ríos, E., Canizales-Rodríguez, D. F., ... Ocaño-Higuera, V. M. (2018). Protective Effect of an Edible Tomato Plant Extract/Chitosan Coating on the Quality and Shelf Life of Sierra Fish Fillets. *Journal of Chemistry*, *2018*, 1–7.
- Raval, A. V., Shaikh, I. A., Doshi, Y. N., Shastri, N. M., Saini, L. K., & Shah, D. V. (2022). Nano-Crystalline Tin Selenide Thin Films: Synthesis and Characterization. *Materials Today Chemistry*, *24*, 1–6. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100762>
- Reyna, L. E. A., Gastelum, Y. G. U., Díaz, B. H. C., Maruri, D. T., López, M. E. L. E., Velázquez, J. G. L., & García, M. O. V. (2022). Antifungal Activity of a Chitosan and Mint Essential Oil Coating on the Development of Colletotrichum Gloeosporioides in Papaya Using Macroscopic and Microscopic Analysis. *Food and Bioprocess Technology*, *15*, 368–378.
- Rezaee, M., Askari, G., EmamDjomeh, Z., & Salami, M. (2018). Effect of organic additives on physicochemical properties and anti-oxidant release from chitosan-gelatin composite films to fatty food simulant. *International Journal of Biological Macromolecules*, *114*, 844–850.
- Rhim, J.-W. (2004). Increase in Water Vapor Barrier Property of Biopolymer-based Edible Films and Coatings by Compositing with Lipid Materials. *Food Science and Biotechnology*, *13*, 528–535.
- Ribeiro-Santos, R., Andrade, M., Melo, N. R. de, & Sanches-Silva, A. (2017). Use of Essential Oils in Active Food Packaging: Recent Advances and Future Trends. *Trends in Food Science & Technology*, *61*, 132–140.
- Ribeiro, A. M., Estevinho, B. N., & Rocha, F. (2021). Preparation and Incorporation of Functional Ingredients in Edible Films and Coatings. *Food and Bioprocess*

Technology, 14, 209–231.

- Robledo, N., Vera, P., López, L., Yazdani-Pedram, M., Tapia, C., & Abugoch, L. (2018). Thymol Nanoemulsions Incorporated in Quinoa Protein/Chitosan Edible Films; Antifungal Effect in Cherry Tomatoes. *Food Chemistry*, 246, 211–219.
- Rocha, M., Ferreira, F. A., Souza, M. M., & Prentice, C. (2013). Antimicrobial films: a review. In A. Méndez-Vilas (Ed.), *Microbial pathogens and strategies for combating them: science, technology and education* (pp. 23–31). Badajoz: Formatex Research Center.
- Rodsamran, P., & Sothornvit, R. (2018a). Bioactive coconut protein concentrate films incorporated with antioxidant extract of mature coconut water. *Food Hydrocolloids*, 79, 243–252.
- Rodsamran, P., & Sothornvit, R. (2018b). Microencapsulation of Thai rice grass (*O. sativa* cv. Khao Dawk Mali 105) extract incorporated to form bioactive carboxymethyl cellulose edible film. *Food Chemistry*, 242, 239–246.
- Rosenbloom, R. A., & Zhao, Y. (2021). Hydroxypropyl Methylcellulose or Soy Protein Isolate-Based Edible, Water-Soluble, and Antioxidant Films for Safflower Oil Packaging. *Journal of Food Science*, 86, 129–139.
- Roy, K., Thory, R., Sinhmar, A., Pathera, A. K., & Nain, V. (2020). Development and characterization of nano starch-based composite films from mung bean (*Vigna radiata*). *International Journal of Biological Macromolecules*, 144, 242–251.
- Roy, S., Priyadarshi, R., & Rhim, J.-W. (2021). Development of Multifunctional Pullulan/Chitosan-Based Composite Films Reinforced with ZnO Nanoparticles and Propolis for Meat Packaging Applications. *Foods*, 10, 1–15.
- Saada, N. S., Abdel-Maksoud, G., El-Aziz, M. S. A., & Youssef, A. M. (2020). Evaluation and utilization of lemongrass oil nanoemulsion for disinfection of documentary heritage based on parchment Nagah. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 130, 1–37.
- Saffarionpour, S. (2020). Nanocellulose for Stabilization of Pickering Emulsions and Delivery of Nutraceuticals and Its Interfacial Adsorption Mechanism. *Food and Bioprocess Technology*, 13, 1292–1328.
- Salas-Méndez, E. de J., Vicente, A., Pinheiro, A. C., Ballesteros, L. F., Silva, P., Rodríguez-García, R., ... Rodríguez, D. J. de. (2019). Application of Edible Nanolaminate Coatings with Antimicrobial Extract of *Flourensia Cernua* to Extend the Shelf-Life of Tomato (*Solanum Lycopersicum* L.) Fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 150, 19–27.
- Salvia-Trujillo, L., Rojas-Graü, M. A., Soliva-Fortuny, R., & Martín-Belloso, O. (2015). Use of antimicrobial nanoemulsions as edible coatings: Impact on safety and quality attributes of fresh-cut Fuji apples. *Postharvest Biology and Technology*, 105, 8–16. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.postharvbio.2015.03.009>
- Sandhu, K. S., Sharma, L., Kaur, M., & Kaur, R. (2020). Physical, structural and thermal properties of composite edible films prepared from pearl millet starch and carrageenan gum: Process optimization using response surface methodology.

International Journal of Biological Macromolecules, 143, 704–713.

- Sathiyaseelan, A., Saravanakumar, K., Mariadoss, A. V. A., Ramachandran, C., Hu, X., Oh, D.-H., & Wang, M.-H. (2021). Chitosan-Tea Tree Oil Nanoemulsion and Calcium Chloride Tailored Edible Coating Increase the Shelf Life of Fresh Cut Red Bell Pepper. *Progress in Organic Coatings*, 151, 1–12. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106010>
- Scuri, S., Petrelli, F., Grappasonni, I., Idemudia, L., Marchetti, F., & Nicola, C. Di. (2019). Evaluation of the Antimicrobial Activity of Novel Composite Plastics Containing Two Silver (I) Additives, Acyl Pyrazolonate and Acyl Pyrazolone. *Acta Biomed*, 90, 370–377.
- Seifari, F. K., & Ahari, H. (2020). Active edible films and coatings with enhanced properties using nanoemulsion and nanocrystals. *Food & Health*, 3, 15–22.
- Senthilkumar, P., Yaswant, G., Kavitha, S., Chandramohan, E., Kowsalya, G., Vijay, R., ... Kumar, D. S. R. S. (2019). Preparation and characterization of hybrid chitosan-silver nanoparticles (Chi-Ag NPs); A potential antibacterial agent Senthilkumar. *International Journal of Biological Macromolecules*, 141, 290–298.
- Shankar, S., Teng, X., Li, G., & Rhim, J. (2015). Food Hydrocolloids Preparation , characterization , and antimicrobial activity of gelatin / ZnO nanocomposite fi lms. *Food Hydrocolloids*, 45, 264–271. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.12.001>
- Shih, F. F., Daigle, K. W., & Champagne, E. T. (2011). Effect of rice wax on water vapour permeability and sorption properties of edible pullulan films. *Food Chemistry*, 127, 118–121. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.096>
- Silva, H. D., Cerqueira, M. A., & Vicente, A. A. (2015). Influence of surfactant and processing conditions in the stability of oil-in-water nanoemulsions. *Journal of Food Engineering*, 167, 89–98.
- Silva, N. H. C. S., Vilela, C., Almeida, A., Marrucho, I. M., & Freire, C. S. R. (2018). Pullulan-based nanocomposite films for functional food packaging: Exploiting lysozyme nanofibers as antibacterial and antioxidant reinforcing additives. *Food Hydrocolloids*, 77, 921–930.
- Silva, V. D. M., Macedo, M. C. C., Rodrigues, C. G., Santos, A. N. dos, Loyola, A. C. de F. e, & Fante, C. A. (2020). Biodegradable edible films of ripe banana peel and starch enriched with extract of Eriobotrya japonica leaves. *Food Bioscience*, 38, 1–9.
- Simionato, I., Domingues, F. C., Nerín, C., & Silva, F. (2019). Encapsulation of cinnamon oil in cyclodextrin nanosponges and their potential use for antimicrobial food packaging. *Food and Chemical Toxicology*, 132, 1–9.
- Simona, J., Dani, D., Petr, S., Marcela, N., Jakub, T., & Bohuslava, T. (2021). Edible Films from Carrageenan/Orange Essential Oil/Trehalose — Structure, Optical Properties, and Antimicrobial Activity. *Polymers*, 13, 1–19.
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Rosa, M. D. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19(12), 634–

643. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003>
- Sirvio, J. A., Kolehmainen, A., Liimatainen, H., Niinimäki, J., & Hormi, O. E. O. (2014). Biocomposite cellulose-alginate films: Promising packaging materials. *Food Chemistry*, *151*, 343–351.
- Skurtys, O., Acevedo, C., Pedreschi, F., Enrione, J., Osorio, F., & Aguilera, J. M. (2014). *Food Hydrocolloid Edible Films and Coatings*. Santiago, Chile.
- Song, J., Feng, H., Wu, M., Chen, L., Xia, W., & Zhang, W. (2021). Development of a Bioactive Chitosan HPMC-Based Membrane with Tea Polyphenols Encapsulated in β -Cyclodextrin as an Effective Enhancement. *Materials Today Communications*, *27*, 1–10. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102324>
- Sothornvit, R. (2021). Relationship Between Solution Rheology and Properties of Hydroxypropyl Methylcellulose Films. *Songklanakarin Journal Science Technology*, *43*, 761–766.
- Soukoulis, C., Yonekura, L., Gan, H.-H., Behboudi-Jobbehdar, S., Parmenter, C., & Fisk, I. (2014). Probiotic edible films as a new strategy for developing functional bakery products: The case of pan bread. *Food Hydrocolloids*, *39*, 231–242.
- Souza, V. G. L., & Fernando, A. L. (2016). Nanoparticles in food packaging: Biodegradability and potential migration to food — A review. *Food Packaging and Shelf Life*, *8*, 63–70.
- Steele, R. (Ed.). (2004). *Understanding and Measuring the Shelf-Life of Food* (1st ed.). CRC Press.
- Suderman, N., Isa, M. I. N., & Sarbon, N. M. (2018). The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review. *Food Bioscience*, *24*, 111–119.
- Sun, F., Cha, H.-R., Bae, K., Hong, S., Kim, J.-M., Kim, S. H., ... Lee, D. (2011). Mechanical properties of multilayered chitosan/CNT nanocomposite films. *Materials Science & Engineering A*, *528*, 6636–6641. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.05.028>
- Sun, L., Sun, J., Liu, D., Fu, M., Yang, X., & Guo, Y. (2018). The Preservative Effects of Chitosan Film Incorporated with Thinned Young Apple Polyphenols on the Quality of Grass Carp (*Ctenopharyngodon Idellus*) Fillets During Cold Storage: Correlation Between the Preservative Effects and the Active Properties of the . *Food Packaging and Shelf Life*, *17*, 1–10.
- Sun, X., Sui, S., Ference, C., Zhang, Y., Sun, S., Zhou, N., ... Zhou, K. (2014). Antimicrobial and Mechanical Properties of β -Cyclodextrin Inclusion with Essential Oils in Chitosan Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *62*, 8914–8918.
- Szente, L., & Fenyvesi, E. (2018). Cyclodextrin-Enabled Polymer Composites for Packaging. *Molecules*, *23*(1556), 1–18.
- Tankhiwale, R., & Bajpai, S. K. (2009). Silver-Nanoparticle-Loaded Chitosan Lactate Films with Fair Antibacterial Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, *115*, 1894–1900.

- Tastan, O., Ferrari, G., Baysal, T., & Donsì, F. (2016). Understanding the Effect of Formulation on Functionality of Modified Chitosan Films Containing Carvacrol Nanoemulsions. *Food Hydrocolloids*, *61*, 756–771.
- Tavera-Quiroz, M. J., Romano, N., Mobili, P., Pinotti, A., Gómez-Zavaglia, A., & Bertola, N. (2015). Green apple baked snacks functionalized with edible coatings of methylcellulose containing *Lactobacillus plantarum*. *Journal of Functional Foods*, *16*, 164–173.
- Teixeira, C. B., Macedo, G. A., Macedo, J. A., da Silva, L. H. M., & Rodrigues, A. M. da C. (2013). Simultaneous extraction of oil and antioxidant compounds from oil palm fruit (*Elaeis guineensis*) by an aqueous enzymatic process. *Bioresource Technology*, *129*, 575–581. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.057>
- The, D. P., Debeaufort, F., Voilley, A., & Luu, D. (2009). Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava starch and arabinoxylan blends. *Journal of Food Engineering*, *90*(4), 548–558. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.07.023>
- Tkaczewska, J. (2020). Peptides and protein hydrolysates as food preservatives and bioactive components of edible films and coatings - A review. *Trends in Food Science & Technology*, *106*, 298–311.
- Tracton, A. A. (Ed.). (2006). *COATINGS TECHNOLOGY HANDBOOK* (Third Edit). CRC Press Taylor & Francis Group.
- Tracton, A. A. (Ed.). (2007a). *COATINGS MATERIALS AND SURFACE COATINGS* (1st ed.). Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.
- Tracton, A. A. (Ed.). (2007b). *COATINGS TECHNOLOGY FUNDAMENTALS, TESTING, AND PROCESSING TECHNIQUES* (1st ed.). Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group.
- Tzia, C., Tasios, L., Chranioti, C., & Giannou, V. (2015). Edible Coatings and Films to Preserve Quality of Fresh Fruits and Vegetables. In T. Varzakas & C. Tzia (Eds.), *Handbook of Food Processing: Food Preservation* (1st Editio, pp. 531–570). Boca Raton, Florida, USA: CRC Press Taylor & Francis Group.
- Umaraw, P., Munekata, P. E. S., Verma, A. K., Barba, F. J., Singh, V. P., Kumar, P., & Lorenzo, J. M. (2020). Edible films/coating with tailored properties for active packaging of meat, fish and derived products. *Trends in Food Science & Technology*, *98*, 10–24.
- Union, T., Journal, O., & Union, E. (2011). REGULATION (EC) No 1907/2006 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/4, 1–437.
- Uranga, J., Puertas, A. I., Etxabide, A., Dueñas, M. T., Guerrero, P., & Caba, K. de la. (2019). Citric acid-incorporated fish gelatin/chitosan composite films. *Food Hydrocolloids*, *86*, 95–103.
- Valencia-Chamorro, S. A., Palou, L., Río, M. A. del, & Pérez-Gago, M. B. (2011). Antimicrobial Edible Films and Coatings for Fresh and Minimally Processed

- Fruits and Vegetables: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51, 872–900.
- Vargas, V. H. de, Marczak, L. D. F., Flôres, S. H., & Mercali, G. D. (2022). Advanced Technologies Applied to Enhance Properties and Structure of Films and Coatings : a Review. *Food and Bioprocess Technology*, 1–24.
- Vartiainen, J., Vähä-Nissi, M., & Harlin, A. (2014). Biopolymer Films and Coatings in Packaging Applications — A Review of Recent Developments. *Materials Sciences and Applications*, 5(August), 708–718.
- Velickova, E., Winkelhausen, E., Kuzmanova, S., Alves, V. D., & Moldao-Martins, M. (2013). Impact of chitosan-beeswax edible coatings on the quality of fresh strawberries (*Fragaria ananassa* cv Camarosa) under commercial storage conditions. *LWT - Food Science and Technology*, 52(2), 80–92. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2013.02.004>
- Viacava, G. E., Cenci, M. P., & Ansorena, M. R. (2022). Effect of Chitosan Edible Coatings Incorporated with Free or Microencapsulated Thyme Essential Oil on Quality Characteristics of Fresh - Cut Carrot Slices. *Food and Bioprocess Technology*, 15, 768–784.
- Vieira, A. C. F., Fonseca, J. D. M., Menezes, N. M. C., Monteiro, A. R., & Valencia, G. A. (2020). Active coatings based on hydroxypropyl methylcellulose and silver nanoparticles to extend the papaya (*Carica papaya* L.) shelf life. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 489–498.
- Villalobos, R., Chanona, J., Hernandez, P., Gutierrez, G., & Chiralt, A. (2005). Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films containing surfactants as affected by their microstructure. *Food Hydrocolloids*, 19, 53–61.
- Vimala, K., Mohan, Y. M., Sivudu, K. S., Varaprasad, K., Ravindra, S., Reddy, N. N., ... MohanaRaju, K. (2010). Fabrication of porous chitosan films impregnated with silver nanoparticles: A facile approach for superior antibacterial application. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 76, 248–258.
- Vlachogianni, T., & Valavanidis, A. (2014). Nanomaterials: Environmental pollution, ecological risks and adverse health effects. *Nano Science and Nano Technology An Indian Journal*, 8, 208–226.
- Wadhawan, M., & Anand, A. C. (2016). Review Article—Coffee and Liver Disease. *Journal of Clinical and Experimental Hepatology*, 16, 1–22.
- Wang, C., Wang, T., Li, B., Yu, S., Cao, L., & Zhang, G. (2021). Improving ductility of Al_{0.74}Mo_{0.26} alloy films through synergy of phase fraction and morphology of nanocrystallites dispersed in amorphous matrix. *Materials Science & Engineering A*, 799, 140146. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140146>
- Wang, H., Qian, J., & Ding, F. (2018). Emerging Chitosan-Based Films for Food Packaging Applications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66, 395–413.
- Wang, H., & Roman, M. (2011). Formation and Properties of Chitosan-Cellulose Nanocrystal Polyelectrolyte-Macroion Complexes for Drug Delivery

- Applications. *Biomacromolecules*, *12*, 1585–1593.
- Wei, D., Huo, W., Li, G., Xie, Q., & Jiang, Y. (2018). The combined effects of lysozyme and ascorbic acid on microstructure and properties of zein-based film. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, *26*, 648–656.
- Wicochea-Rodríguez, J. D., Chalier, P., Ruiz, T., & Gastaldi, E. (2019). Active Food Packaging Based on Biopolymers and Aroma Compounds: How to Design and Control the Release. *Frontiers in Chemistry*, *7*, 1–16.
- Wihodo, M., & Moraru, C. I. (2013). Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films : A review. *Journal of Food Engineering*, *114*, 292–302. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.08.021>
- Wróblewska-Krepsztul, J., Rydzkowski, T., Borowski, G., Szczypiński, M., Klepka, T., & Thakur, V. K. (2018). Recent progress in biodegradable polymers and nanocomposite-based packaging materials for sustainable environment. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, *23*(4), 383–395. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/1023666X.2018.1455382>
- Wu, J.-N., Ho, S. C., Zhou, C., Ling, W.-H., Chen, W.-Q., Wang, C.-L., & Chen, Y.-M. (2009). Coffee consumption and risk of coronary heart diseases : A meta-analysis of 21 prospective cohort studies. *International Journal of Cardiology*, *137*, 216–225.
- Wu, J., Zhong, F., Li, Y., Shoemaker, C. F., & Xia, W. (2013). Preparation and characterization of pullulan-chitosan and pullulan–carboxymethyl chitosan blended films. *Food Hydrocolloids*, 1–36. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.04.002>
- Wu, Z., Huang, X., Li, Y.-C., Xiao, H., & Wang, X. (2018). Novel chitosan films with laponite immobilized Ag nanoparticles for active food packaging. *Carbohydrate Polymers*, *199*, 210–218.
- Xiao, Q., Lim, L.-T., & Tong, Q. (2012). Properties of pullulan-based blend films as affected by alginate content and relative humidity. *Carbohydrate Polymers*, *87*, 227–234. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.040>
- Xing, Y., Li, W., Wang, Q., Li, X., Xu, Q., Guo, X., ... Yang, H. (2019). Antimicrobial Nanoparticles Incorporated in Edible Coatings and Films for the Preservation of Fruits and Vegetables. *Molecules*, *24*, 1–30.
- Xiong, Y., Li, S., Warner, R. D., & Fang, Z. (2020). Effect of oregano essential oil and resveratrol nanoemulsion loaded pectin edible coating on the preservation of pork loin in modified atmosphere packaging. *Food Control*, *114*, 1–10.
- Xu, J., Li, X., Xu, Y., Wang, A., Xu, Z., Wu, X., ... Ge, L. (2021). Dihydromyricetin - Loaded Pickering Emulsions Stabilized by Dialdehyde Cellulose Nanocrystals for Preparation of Antioxidant Gelatin–Based Edible Films. *Food and Bioprocess Technology*, *14*, 1648–1661.
- Yan, Q., Hou, H., Guo, P., & Dong, H. (2012). Effects of extrusion and glycerol content on properties of oxidized and acetylated corn starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, *87*, 707–712. Retrieved from

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.048>

- Yazgan, H. (2020). Investigation of antimicrobial properties of sage essential oil and its nanoemulsion as antimicrobial agent. *LWT - Food Science and Technology*, *130*, 1–7.
- Ye, Y., Zhu, M., Miao, K., Li, X., Li, D., & Mu, C. (2017). Development of Antimicrobial Gelatin-Based Edible Films by Incorporation of Trans-Anethole/ β -Cyclodextrin Inclusion Complex. *Food and Bioprocess Technology*, *10*, 1844–1853.
- Yinzhe, R., & Shaoying, Z. (2013). Effect of Carboxymethyl Cellulose and Alginate Coating Combined with Brewer Yeast on Postharvest Grape Preservation. *ISRN Agronomy*, *2013*, 1–7.
- Youssef, A. M., & El-Sayed, S. M. (2018). Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook. *Carbohydrate Polymers*, *193*, 19–27. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.088>
- Yu, D., Regenstein, J. M., & Xia, W. (2018). Bio-based edible coatings for the preservation of fishery products: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *8398*, 1–13. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1457623>
- Yu, L., Li, J., Ding, S., Hang, F., & Fan, L. (2016). Effect of Guar Gum with Glycerol Coating on the Properties and Oil Absorption of Fried Potato Chips. *Food Hydrocolloids*, *54*, 211–219.
- Yuan, D., Meng, H., Huang, Q., Li, C., & Fu, X. (2021). Preparation and Characterization of Chitosan-Based Edible Active Films Incorporated with Sargassum Pallidum Polysaccharides by Ultrasound Treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, *183*, 473–480. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.147>
- Zambrano-Zaragoza, M. L., Gonzalez-Reza, R., Mendoza-Muñoz, N., Miranda-Linares, V., Bernal-Couoh, T. F., Mendoza-Elvira, S., & Quintanar-Guerrero, D. (2018). Nanosystems in Edible Coatings: A Novel Strategy for Food Preservation. *International Journal of Molecular Sciences*, *19*(705), 1–24.
- Zarandona, I., Barba, C., Guerrero, P., Caba, K. de la, & Mate, J. (2020). Development of chitosan films containing β -cyclodextrin inclusion complex for controlled release of bioactives. *Food Hydrocolloids*, *104*, 1–7.
- Zareie, Z., Yazdi, F. T., & Mortazavi, S. A. (2020). Development and characterization of antioxidant and antimicrobial edible films based on chitosan and gamma-aminobutyric acid-rich fermented soy protein. *Carbohydrate Polymers*, *244*, 1–8.
- Zhang, C., Gao, D., Ma, Y., & Zhao, X. (2013). Effect of Gelatin Addition on Properties of Pullulan Films. *Journal of Food Science*, *78*, 805–810.
- Zhang, L., Yue, L.-N., Sui, Y.-L., Zhao, Y., Ding, X., Li, Q., ... Qian, J.-Y. (2021). Regulating the Mechanical Properties and Microporous Structures of Hydroxypropyl Methylcellulose Based Microporous Photophobic Films by Adjusting the 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Acetate Content. *Progress in Organic Coatings*, *155*, 1–9. Retrieved from

<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106226>

- Zhang, W., Zhang, Y., Cao, J., & Jiang, W. (2021). Improving the Performance of Edible Food Packaging Films by Using Nanocellulose as an Additive. *International Journal of Biological Macromolecules*, *166*, 288–296. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.185>
- Zhang, X.-F., Liu, Z.-G., Shen, W., & Gurunathan, S. (2016). Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. *International Journal of Molecular Sciences*, *17*, 1–34.
- Zhao, Y., Li, B., Li, C., Xu, Y., Luo, Y., Liang, D., & Huang, C. (2021). Comprehensive Review of Polysaccharide-Based Materials in Edible Packaging: A Sustainable Approach. *Foods*, *10*, 1–47.
- Zhou, W., He, Y., Liu, F., Liao, L., Huang, X., Li, R., ... Li, J. (2021). Carboxymethyl Chitosan-Pullulan Edible Films Enriched with Galangal Essential Oil: Characterization and Application in Mango Preservation. *Carbohydrate Polymers*, *256*, 1–9.
- Zhu, G., Sheng, L., Li, J., & Tong, Q. (2013). Preparation and characterisation of gellan/pullulan composite blend films. *International Journal of Food Science and Technology*, *48*, 2683–2687.
- Zhu, G., Sheng, L., & Tong, Q. (2014). Food Hydrocolloids Preparation and characterization of carboxymethyl-gellan and pullulan blend films. *Food Hydrocolloids*, *35*, 341–347. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.06.009>
- Zimoch-Korzycka, A., & Jarmoluk, A. (2015). The use of chitosan, lysozyme, and the nano-silver as antimicrobial ingredients of edible protective hydrosols applied into the surface of meat. *Journal of Food Science and Technology*, *52*, 5996–6002.

*Παραγωγή εδώδιμων επικαλυπτικών μεμβρανών με χρήση βιοπολυμερών:
Μελέτη ιδιοτήτων και εφαρμογή σε ενεργό συσκευασία τροφίμων*

Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ