



Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής

Σχολή Επιστημών Τροφίμων

Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων

*Εργαστήριο Χημείας, Ανάλυσης & Σχεδιασμού Διεργασιών
Επεξεργασίας Τροφίμων*

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΒΡΩΣΙΜΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΑΠΟ ΦΡΟΥΤΑ

THESIS

EDIBLE FILMS BASED ON FRUITS



**ΜΑΣΤΟΡΑ ΑΘΗΝΑ 17061
ΝΙΚΟΛΑΪΔΟΥ ΕΥΓΕΝΙΑ 17074**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ Ε. ΣΠΥΡΙΔΩΝ

ΑΙΓΑΛΕΩ 2022

ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ Ε.
ΣΠΥΡΙΔΩΝ

ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΡΟΥ
ΜΑΡΙΑ

ΤΡΙΑΝΤΗ ΜΥΡΤΩ

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ/ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι κάτωθι υπογράφουσες Μάστορα Αθηνά του Δημητρίου, με αριθμό μητρώου 17061 και Νικολαΐδου Ευγενία του Ιωάννη, με αριθμό μητρώου 17074, φοιτήτριες του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Επιστήμης Τροφίμων του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, δηλώνουμε υπεύθυνα ότι:

«Είμαστε συγγραφείς αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχαμε για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες κάναμε χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνουμε ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από εμάς αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μας, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μας ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μας».

Οι δηλούσες



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστούμε θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή της πτυχιακής μας εργασίας κ. Σπυρίδωνα Ε. Παπαδάκη για την επιστημονική καθοδήγησή του, τις πολύτιμες συμβουλές και τις ουσιαστικές παρατηρήσεις που μας παρείχε σε όλα τα στάδιά της. Δεν μπορούμε να παραλείψουμε το αμέριστο ενδιαφέρον, την υποστήριξη και εμπιστοσύνη που μας επέδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλουμε να δώσουμε στην υποψήφια διδάκτορα και ακαδημαϊκή υπότροφο κα Μυρτώ Τριάντη για τη συνεχή βοήθειά της και την αμείωτη υποστήριξή της κατά την εκπόνηση της εργασίας μας.

Περίληψη

Τα υλικά για τη συσκευασία των τροφίμων προορίζονται για να παρέχουν στα τρόφιμα προστασία από αλλοιογόνους παράγοντες κατά την αποθήκευση και τη διανομή τους στον τελικό καταναλωτή. Τα συμβατικά πολυμερή χρησιμοποιούνται ευρέως γι' αυτό το σκοπό. Εντούτοις, η αυξανόμενη ανησυχία για τη χρήση μη ανανεώσιμων και μη βιοαποικοδομήσιμων υλικών έχει προκαλέσει το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη οικολογικών εναλλακτικών, όπως πολυσακχαριτών και πολυπεπτιδίων. Απ' αυτά τα ασφαλή προς κατανάλωση βιομακρομόρια, μπορούν να παραχθούν εδώδιμες συσκευασίες με τις απαραίτητες φυσικο-μηχανικές ιδιότητες, μοναδικά οργανοληπτικά και διατροφικά χαρακτηριστικά.

Σε αυτή την εργασία παρουσιάζεται η κεντρική ιδέα των μεμβρανών που παράγονται από πολτούς φρούτων και λαχανικών, υπολείμματα φρούτων και εκχυλίσματα. Ακόμη, περιγράφονται τα συστατικά και οι ιδιότητές τους.

Το δεύτερο μέρος της πτυχιακής περιλαμβάνει την παραγωγή βρώσιμων μεμβρανών βασισμένων στα υλικά της ελληνικής σαλάτας σε εργαστηριακή κλίμακα. Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η ανάπτυξη μεμβρανών με τα πολύτιμα θρεπτικά συστατικά που περιέχει μία ελληνική σαλάτα και ο έλεγχός τους ως προς τα φυσικο-μηχανικά χαρακτηριστικά, δηλαδή ιδιότητες αντοχής σε εφελκυσμό, παραμόρφωσης στη θραύση και μέτρο ελαστικότητας, διαπερατότητα στους υδρατμούς και ισόθερμοι ρόφησης. Τα κύρια συστατικά του μίγματος ήταν ο τοματοπολτός, το ριγανέλαιο, η πηκτίνη, ως συνδετικό μέσο, και εκχυλίσματα αγγουριού, πιπεριάς και κρεμμυδιού. Τα είδη των συνταγών που δοκιμάστηκαν ήταν τέσσερα διαφορετικά και αφορούσαν την προσθήκη ή την απουσία ελαιολάδου και guar gum. Συγκεκριμένα, οι μεμβράνες που παρήχθησαν ήταν με guar gum και ελαιόλαδο (MG+ΜΛ), με guar gum χωρίς ελαιόλαδο (MG+ΧΛ), χωρίς guar gum αλλά με ελαιόλαδο (ΧG+ΜΛ) και τέλος, χωρίς guar gum και χωρίς ελαιόλαδο (ΧG+ΧΛ). Οι τελικές μεμβράνες συγκρίθηκαν μεταξύ τους ως προς τους ανωτέρω παράγοντες.

Από την παρατήρηση των αποτελεσμάτων και τη στατιστική ανάλυσή τους προκύπτει ότι την υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό είχαν οι μεμβράνες MG+ΧΛ. Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μεμβρανών με guar/ χωρίς guar, αλλά υπάρχει μεταξύ εκείνων με λάδι/ χωρίς λάδι. Όσον αφορά την

παραμόρφωση στη θραύση, τη μικρότερη τιμή εμφάνισαν οι μεμβράνες MG+ΜΛ. Στατιστικά σημαντική διαφορά παρουσίασαν οι μεμβράνες με guar/ χωρίς guar, αλλά όχι εκείνες με λάδι/ χωρίς λάδι. Οι μεμβράνες MG+ΧΛ είχαν την μεγαλύτερη τιμή του μέτρου ελαστικότητας. Εκείνες με guar/ χωρίς guar είχαν στατιστικά σημαντική διαφορά σε αντίθεση με τις λάδι/ χωρίς λάδι. Στον έλεγχο της ικανότητας του φραγμού στους υδρατμούς μεταξύ των μεμβρανών MG+ΜΛ και MG+ΧΛ, προέκυψε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά, συνεπώς η προσθήκη ελαιολάδου δεν αποτελεί συστατικό το οποίο συμβάλλει στην ελάττωση του συντελεστή διαπερατότητας στους υδρατμούς. Τέλος, τα αποτελέσματα από τις ισόθερμους ρόφησης των μεμβρανών ΧG+ΜΛ και ΧG+ΧΛ μας έδειξαν ότι αυξανόμενης της ενεργότητας ύδατος οι μεμβράνες χωρίς ελαιολάδο προσλαμβάνουν περισσότερο νερό συγκριτικά με τις μεμβράνες με ελαιολάδο. Καταλήγοντας, απαιτούνται περαιτέρω ερευνητικές διεργασίες έτσι ώστε να παραχθούν μεμβράνες με βελτιωμένες φυσικο-μηχανικές ιδιότητες.

Abstract

The food packaging materials are intended to provide food protection from deteriorating agents during storage and distribution to the final consumer. Conventional polymers are used widely for this purpose. However, the rising concern of the use of non-renewable and non-biodegradable materials has been caused for the development of ecological alternatives, such as polysaccharides and polypeptides. From these food-grade biomacromolecules, edible films can be produced with the necessary physico-mechanical properties, unique sensory and nutritional characteristics.

This text reviews the main idea of edible films which are produced by fruit and vegetable pulps, fruit residues and extracts. Also, the ingredients and their properties are described.

The second part of this dissertation includes the production of edible films based on the ingredients of the Greek salad on a laboratory scale. The purpose of this study was the development of films with the valuable nutrients contained in a Greek salad and their control in terms of physical-mechanical characteristics, such as tensile strength, elongation at break, elastic modulus, water vapor permeability and water sorption isotherms. The main ingredients of the mixture were tomato paste, *Origanum vulgare hirtum*, pectin as a binder, and cucumber, bell pepper and onion extracts. There were four types of recipes that were tested, concerning the addition or absence of olive oil and guar gum. Specifically, the edible films that were produced were with guar gum and olive oil (WG+WO), guar gum without olive oil (WG+NO), without guar gum with olive oil (NG+WO), without guar gum without olive oil (NG+NO). The final films were compared with each other in terms of the above factors.

The results and their statistical analysis show that the highest tensile strength had WG+NO films. There is no statistically significant difference between guar/ non-guar films, but there is in oil/ oil free films. The lowest value of elongation at break had the WG+WO. Statistically significant difference displayed the guar gum/ non-guar gum, but the oil/ oil-free films did not. The films WG+NO had the highest value of elastic modulus. These films with guar gum/without guar gum had statistically significant difference, contrary to oil/ oil-free films. In the test of water vapor permeation between WG+WO and WG+NO films, it was found that

there is no statistically significant difference. So, the addition of olive oil does not contribute to reduction of the vapor permeability permeation. Finally, the results of the water sorption isotherms of NG+WO and NG+NO indicated that as the water activity was higher the oil-free films absorbed more water than the films with oil. Concluding, it is required further research for the purpose of producing films with improved physical-mechanical properties.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	5
Abstract.....	7
A. Θεωρητικό Μέρος.....	11
A.1. Εισαγωγή.....	11
A.2. Φρούτα και λαχανικά: Πολτοί, υπολείμματα καρπών και εκχυλίσματα	14
A.3. Συστατικά μίγματος μεμβρανών	17
A.3.1. Πηκτίνη.....	18
A.3.2. Άμυλο	18
A.3.3. Κυτταρίνη.....	19
A.3.4. Κόμμι γκουάρ (guar gum).....	20
A.3.5. Χιτοζάνη.....	20
A.3.6. Ζελατίνη.....	21
A.3.7. Πλαστικοποιητές.....	22
A.3.8. Γαλακτωματοποιητές.....	23
A.3.9. Πληρωτικά υλικά.....	23
A.3.10. Λειτουργικά πρόσθετα	24
A.4. Διαδικασία παραγωγής μεμβρανών	25
A.4.1. Χύτευση Διαλύματος	25
A.4.2. Ασυνεχής χύτευση.....	26
A.4.3. Συνεχής Χύτευση.....	26
A.4.4. Απαέρωση του διαλύματος της παραγωγής μεμβράνης.....	27
A.4.5. Ξήρανση.....	27
A.5. Ιδιότητες Βρώσιμων Μεμβρανών βασισμένων σε φρούτα και λαχανικά	28
A.5.1. Σταθερότητα και χρόνος ζωής.....	28
A.5.2. Μηχανικές Ιδιότητες.....	28
A.5.3. Φραγμός στους υδρατμούς.....	31
A.5.4. Φραγμός στο Οξυγόνο.....	33
A.5.5. Θερμικές Ιδιότητες.....	33
A.5.6. Θρεπτικές Ιδιότητες.....	34
A.5.7. Αντιμικροβιακές Ιδιότητες	35
B. Πειραματικό Μέρος	37
B.1. Υλικά και μέθοδοι.....	38
B.2. Έλεγχοι.....	43

B.2.1.	Διαπερατότητα στους υδρατμούς.....	43
B.2.2.	Μηχανικές Ιδιότητες.....	45
B.2.3.	Ισόθερμοι Ρόφησης.....	47
B.2.4.	Προσδιορισμός υγρασίας.....	50
B.2.5.	Μέτρηση πάχους μεμβρανών.....	50
B.2.6.	Προσδιορισμός πυκνότητας.....	51
B.3.	Στατιστική Επεξεργασία.....	51
B.4.	Αποτελέσματα και συζήτηση.....	51
B.4.1.	Διαπερατότητα στους υδρατμούς.....	51
B.4.2.	Μηχανικές Ιδιότητες.....	53
B.4.3.	Ισόθερμοι Ρόφησης.....	57
B.5.	Συμπεράσματα.....	60
C.	Δυνητικές Εφαρμογές.....	61
D.	Βιβλιογραφία.....	63

A. Θεωρητικό Μέρος

A.1. Εισαγωγή

Οι συσκευασίες των τροφίμων έχουν πολλαπλές λειτουργίες, όπως είναι η συγκράτηση του προϊόντος, η διευκόλυνση στην προμήθεια και χρήση του προϊόντος και η επικοινωνία με τον καταναλωτή. Η βασικότερη λειτουργία τους, όμως, είναι η προστασία. Μέσω της απομόνωσης των τροφίμων από το περιβάλλον μειώνεται η έκθεσή τους σε αλλοιογόνους παράγοντες (για παράδειγμα μικροοργανισμούς, οξυγόνο, υδρατμούς, ανεπιθύμητες οσμές) και αποφεύγονται οι απώλειες επιθυμητών συστατικών, όπως είναι οι πτητικές ουσίες, έτσι ώστε να παραταθεί η διάρκεια ζωής του τροφίμου. (Otoni et. al, 2017).

Τα πετροχημικά πλαστικά ήταν πολύ δημοφιλή κατά τη διάρκεια του δεύτερου μισού του 20^{ου} αιώνα, μέχρι που κυριάρχησαν στην αγορά της συσκευασίας τροφίμων, λόγω της χαμηλής τιμής, της μηχανικής αντοχής, της ικανότητας θερμοσυγκόλλησης, της δυνατότητας παραγωγής συσκευασιών διαφόρων σχημάτων κλπ. Παρόλα αυτά, τα ορυκτά καύσιμα είναι μη- ανανεώσιμα και κυρίως τα πολυμερή που παράγονται απ' αυτά είναι μη βιοαποικοδομήσιμα. Η ανακύκλωσή τους δε είναι περιορισμένη λόγω τεχνικών και οικονομικών δυσκολιών. Επίσης, τα υπολείμματα που συσσωρεύονται από τη συνεχή απόρριψη αυτών των πολυμερών, έχουν πυροδοτήσει ανησυχίες για τις βλαβερές επιδράσεις στο περιβάλλον. Επομένως, υπάρχει διεθνώς έντονο ενδιαφέρον για την αντικατάσταση των συμβατικών πολυμερών με βιολογικής βάσης και βιοαποικοδομήσιμα πολυμερή (Otoni et. al, 2017). Ωστόσο, τα βιολογικής βάσης πολυμερή από ανανεώσιμες πρώτες ύλες και όχι από ορυκτά καύσιμα δεν είναι απαραίτητα βιοδιασπώμενα. Το πολυαιθυλένιο (PE) και το πολυπροπυλένιο (PP) είναι πιθανότατα ανανεώσιμα, αφού τα μονομερή τους μπορούν να παραχθούν από αιθανόλη, ωστόσο αυτό δεν καθιστά τα βιο-πολυαιθυλένιο και βιο-πολυπροπυλένιο περισσότερο βιοδιασπώμενα από τα συστατικά που παράγονται από πετρέλαιο (Otoni et. al, 2017).

Οι ιδανικοί αντικαταστάτες των συμβατικών πολυμερών θα πρέπει να είναι ανανεώσιμοι και βιοδιασπώμενοι. Οι πολυσακχαρίτες και τα πολυπεπτίδια πληρούν αυτές τις προϋποθέσεις σχηματίζοντας ικανοποιητικές μεμβράνες. Οι

πρώτοι, αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα μόρια μονομερών ενωμένων με γλυκοζιτικούς δεσμούς, όπως η γλυκόζη, και συνθέτουν πολυμερή, όπως το άμυλο. Οι μεμβράνες που είναι βασισμένες σε πολυσακχαρίτες παρουσιάζουν καλές ιδιότητες φραγμού στα αέρια και καλή μηχανική αντοχή, ωστόσο έχουν μικρή αδιαπερατότητα στους υδρατμούς και το νερό. Οι πρωτεΐνες που είναι τα πολυπεπίδια, αποτελούνται από αμινοξέα ενωμένα με πεπτιδικούς δεσμούς (και άλλων τύπου δεσμούς όπως υδρογόνου και ιοντικούς), παράγουν μεμβράνες που έχουν κι αυτές μικρή αδιαπερατότητα στους υδρατμούς, αλλά έχουν αρκετά καλό φραγμό σε αέρια και λίπη σε συνδυασμό με καλύτερες μηχανικές και οπτικές ιδιότητες. Επίσης, για την παραγωγή εδωδιμων μεμβρανών δύναται να χρησιμοποιηθούν και λιπίδια ως πρόσθετα για να προσδώσουν σπλιπνότητα και αύξηση της αντοχής στην υγρασία, λόγω της μικρής πολικότητάς τους. Η παραγωγή μεμβρανών με βάση τα λιπίδια δεν είναι δυνατή διότι δεν αποτελούν πολυμερή, με συνέπεια να μην γίνεται εφικτή η μορφοποίηση σε συνεκτικά φιλμ με τις απαιτούμενες ιδιότητες (Παπαδάκης, 2018). Άλλη μια επίπτωση της χρήσης λιπιδίων με σκοπό την αύξηση του φραγμού στους υδρατμούς είναι η αλλαγή άλλων ιδιοτήτων της μεμβράνης, όπως για παράδειγμα ο βαθμός διαφάνειάς της (Falguera et al, 2011).

Επίσης, τα βιοδιασπώμενα υλικά δεν είναι απαραίτητα εδωδιμα. Οι βρώσιμες μεμβράνες προορίζονται ως πρωτογενής συσκευασία και θα πρέπει να κατασκευάζεται από βρώσιμα συστατικά (Galus, S., & Kadzińska, J. (2015). Εκτός από το κύριο προϊόν από το οποίο παράγεται η μεμβράνη, εδωδιμος πρέπει να είναι και ο διαλύτης, οι πλαστικοποιητές και όλα τα υπόλοιπα πρόσθετα (Otoni et. al, 2017).

Υπάρχουν δύο τύποι εδωδιμων συσκευασιών τροφίμων: οι μεμβράνες και οι επικαλύψεις. Δεν πρόκειται για ίδια προϊόντα διότι εφαρμόζονται στο τρόφιμο με διαφορετικό τρόπο. Οι μεμβράνες αφού πρώτα κατασκευαστούν χρησιμοποιούνται ως περιτυλίγματα ή κατασκευάζονται απ' αυτές βρώσιμα σακίδια. Οι δε επικαλύψεις εφαρμόζονται απευθείας πάνω στην επιφάνεια του τροφίμου με εμβάπτιση, ψεκασμό ή άλλες τεχνικές και ακολουθεί η ξήρανσή τους (Falguera et al, 2011).

Τα εδωδιμα συστατικά παρέχουν ιδιότητες φραγμού στους υδρατμούς και στα αέρια των φρέσκων φρούτων και λαχανικών κατά την αποθήκευσή τους, με αποτέλεσμα την επιβράδυνση της ενζυματικής οξειδωσης. Έτσι, παρέχεται

προστασία του προϊόντος έναντι στον καφέ αποχρωματισμό και το μαλάκωμα της υφής. Ακόμη, έχουν την δυνατότητα να αποτρέπουν την απώλεια των φυσικών πτητικών ουσιών και των έγχρωμων συστατικών (Suhag, R., et al., 2020). Οι απαιτήσεις φραγμού των βρώσιμων μεμβρανών και επικαλύψεων εξαρτώνται από την εφαρμογή τους και τις ιδιότητες του τροφίμου που πρόκειται να προστατέψει. Για παράδειγμα, μεμβράνες ή επικαλύψεις για ξηρούς καρπούς πρέπει να διαθέτουν χαμηλή διαπερατότητα στο οξυγόνο, ώστε να αποτραπεί η οξειδωση των λιπιδίων, και χαμηλή διαπερατότητα στους υδρατμούς για να μειωθεί η απορρόφηση νερού και η απώλεια της τραγανής υφής (Otoni et. al, 2017).

Οι εδώδιμες μεμβράνες πρέπει να έχουν τουλάχιστον δύο συστατικά: ένα υπόστρωμα βασισμένο σε βιομακρομόρια, ώστε να μπορεί να δημιουργηθεί μια συνεκτική δομή, και ένα διαλύτη (συνήθως νερό). Συχνά, απαιτείται να υπάρχει και πλαστικοποιητής για να μειώσει την εγγενή ευθραυστότητα στα περισσότερα βιοπολυμερή. Μερικά άλλα συστατικά, όπως ουσίες δημιουργίας σταυροδεσμών και νανοπληρωτικά υλικά μπορούν να ενσωματωθούν για να ενισχύσουν την ελαστικότητα και τις ιδιότητες φραγμού και αντίστασης στην απορρόφηση νερού (Otoni et. al, 2017).

Είναι σημαντικό τα συστατικά που περιέχει το μίγμα της μεμβράνης να είναι συμβατά μεταξύ τους αλλά και με το τρόφιμο το οποίο επικαλύπτουν, ώστε να υπάρχει η μέγιστη προστασία κατά την αποθήκευση του τροφίμου. Για το λόγο αυτό, απαιτείται να γίνονται πολλαπλά πειραματικά διαλύματα σε φρέσκα και ελαφρώς επεξεργασμένα τρόφιμα, καθώς καθένα από αυτά τα διαλύματα αυτά έχει διαφορετική ποιότητα που δύναται να διατηρηθεί και να ενισχυθεί κατά την τήρηση του τροφίμου (Falguera et al, 2011).

Συνήθως, οι βρώσιμες μεμβράνες και επικαλύψεις είναι διαφανείς και άγευστες, χωρίς να αλλοιώνουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του ίδιου του τροφίμου. Όμως, συγκεκριμένες οργανοληπτικές ιδιότητες μπορεί να είναι επιθυμητές σε κάποιες εφαρμογές, όπως είναι το περιτύλιγμα στο σούσι (sushi wraps), οι σακούλες που λιώνουν στο μαγείρεμα, οι μεμβράνες ανάμεσα στη ζύμη και στα υλικά της πίτσας ή μέχρι και οι μεμβράνες σε σνακ (Otoni et. al, 2017).

A.2. Φρούτα και λαχανικά: Πολτοί, υπολείμματα καρπών και εκχυλίσματα

Είναι γνωστό ότι προκύπτουν μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων φρούτων και λαχανικών μετά την επεξεργασία τους, από τις οποίες οι περισσότερες είναι ανεκμετάλλευτες εξαιτίας της χαμηλής αξίας τους στην αγορά. Αν και αυτά τα υπολείμματα φρούτων και λαχανικών δεν φαίνονται ελκυστικά, αποτελούν πιθανή πηγή βιομάζας και θρεπτικών συστατικών. Εναλλακτικός τρόπος για τη χρήση υπολειμμάτων καρπών των φρούτων και των λαχανικών είναι μερικά συστατικά να εξαχθούν από τα υπολείμματα επεξεργασμένων τροφίμων, όπως χρωστικές και φαινολικές ουσίες. Παρόλα αυτά, οι διαδικασίες εξαγωγής δεν συνάδουν με τη σύγχρονη τάση τού να χρησιμοποιείται ολόκληρο το φυτό. Μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή βρώσιμων μεμβρανών ώστε και να μειωθεί το κόστος παραγωγής των φιλμς αλλά και να αυξηθεί η αξία των υπολειμμάτων των τροφίμων (Otoni et. al, 2017).

Τα φρούτα και τα λαχανικά έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως κύριο συστατικό για την παραγωγή βρώσιμων μεμβρανών λόγω των οργανοληπτικών και θρεπτικών ιδιοτήτων τους. Ενδεικτικά στην *Εικόνα 1* παρουσιάζονται οι μεμβράνες από Ελληνική σαλάτα. Ο αριθμός των φυτών που έχουν χρησιμοποιηθεί για αυτό το σκοπό ξεπερνάει τα 35 είδη. Για την παραγωγή των μεμβρανών μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε τμήμα του φυτού είτε πολλά συστατικά. Και στις δύο περιπτώσεις στη βιβλιογραφία αναφέρεται η χρήση των φρούτων και λαχανικών κυρίως υπό τη μορφή πολτού, αλλά και ως χυμοί, εκχυλίσματα, ακόμα και υπολείμματα από τις επεξεργασίες των φρούτων και λαχανικών. (Otoni et. al, 2017).

Οι βρώσιμες μεμβράνες από φρούτα και λαχανικά μπορούν να παραχθούν από ένα τύπο μακρομορίου ή μίγματα πολλών συστατικών. Μπορούν να παραχθούν ως μία ή πολλές επιστρώσεις υλικών ώστε να επιτευχθεί ο επιθυμητός στόχος. Ανεξάρτητα από τον αριθμό των συστατικών και των επιστρωμάτων, οι περισσότερες βρώσιμες μεμβράνες φρούτων και λαχανικών περιέχουν τα παρακάτω συστατικά που φαίνονται στον *Πίνακα 1*.

Πίνακας 1: Πολτός, υπόλειμμα καρπών, εκχύλισμα/χυμός φρούτων και λαχανικών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βρώσιμων μεμβρανών (Otoni et al, 2017)

Πολτός	Υπόλειμμα καρπού	Εκχύλισμα/ Χυμός
Φοίνικας αçaí	Μήλο	Ασερόλα
Μήλο	Μπανάνα	Καλαμπόκι
Βερίκοκο	Κολοκυθάκι	Φρούτα του πάθους
Μπανάνα	Κράνμπερι	Ρόδι
Ασερόλα	Αγγούρι	Φράουλα
Μπρόκολο	Μάραθος	
Σέλινο	Σταφύλι	
Φραγκοστάφυλο	Μέντα	
Γκουάβα	Πορτοκάλι	
Υβίσκος	Ρόκα	
Μάνγκο	Σπανάκι	
Παπάγια	Κολοκασία	
Φρούτα του πάθους	Καρπούζι	
Ροδάκινο	Καρότο	
Αχλάδι		
Φράουλα		
Τομάτα		
Καρπούζι		
Καρότο		



Εικόνα 1: Απεικονίζονται βρώσιμες μεμβράνες από ελληνική σαλάτα

A.3. Συστατικά μίγματος μεμβρανών

Οι μεμβράνες οι οποίες αποτελούνται από πολτό, συχνά παρουσιάζουν μικρή σταθερότητα, μηχανική δύναμη και ιδιότητες φραγμού. Έτσι, βρώσιμα υδροκολλοειδή προστίθενται ως συνδετικά μέσα για να ενισχύσουν τις φυσικές ιδιότητες των μεμβρανών. Το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο μέσο κατά την παραγωγή βρώσιμων μεμβρανών από φρούτα και λαχανικά είναι η πηκτίνη, ωστόσο έχει αναφερθεί και η χρήση άλλων υποστρωμάτων. Οι πολυσακχαρίτες που μπορούν να εξαχθούν από φυτά είναι το άμυλο, η πηκτίνη και η κυτταρίνη, ενώ από ζώα είναι το κολλαγόνο, η ζελατίνη και η χιτοζάνη (Otoni et al, 2017). Τέλος, από μικροοργανισμούς μπορεί να εξαχθεί η βακτηριακή κυτταρίνη και από φύκια, συμπεριλαμβανομένων του αλγινικού και της καραγενάνης (Παπαδάκης, 2018).

Οι ιδιότητες των παραγόμενων μεμβρανών μπορεί να μεταβληθούν από τη χημική δομή των υδροκολλοειδών. Οι βαθμοί υποκατάστασης στα παράγωγα κυτταρίνης, δηλαδή αντικατάσταση των υδροξυλομάδων από αιθέρες, και το μήκος των μακρομοριακών αλυσίδων επηρεάζουν τη διαπερατότητα, τις μηχανικές ιδιότητες και τη διαλυτότητα. Η αλληλουχία των αμινοξέων στις πρωτεΐνες, οι βαθμοί αποακετυλίωσης της χιτίνης για την παραγωγή χιτοζάνης και η αναλογία αμυλόζη/αμυλοπηκτίνη στο άμυλο, έχουν θεμελιώδη σημασία στον καθορισμό της φυσικής συμπεριφοράς των μεμβρανών. Η αμυλόζη είναι ένα γραμμικό πολυμερές 200-2000 μονομερών D-γλυκόζης συνδεδεμένων με α-(1,4) γλυκοζιτικούς δεσμούς όπου λόγω της δομής της δίνει συνεκτικές και ανθεκτικές μεμβράνες. Η αμυλοπηκτίνη αποτελείται από έναν σκελετό αμυλόζης με πολυάριθμες πλευρικές αλυσίδες D-γλυκόζης ενωμένες με τον κορμό με α-(1,6) γλυκοζιτικούς δεσμούς και δίνει εύθραυστες και ασυνεχείς μεμβράνες. Η ζελατίνη έχει καλές ιδιότητες σχηματισμού πηκτής και μεμβρανών καθώς και θερμοκρασία τήξης που είναι κοντά στη θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος, παρέχοντας έτσι μία καλή αίσθηση στον καταναλωτή, καθώς λιώνει στο στόμα του. Ακόμη, τα φιλμ από ζελατίνη προστατεύουν το τρόφιμο από τη μεταφορά οξυγόνου, υγρασίας και λίπους (Παπαδάκης, 2018).

Οι βρώσιμες μεμβράνες από πολυσακχαρίτες έχουν καλή ικανότητα συγκράτησης του οξυγόνου και υψηλή αντοχή στον εφελκυσμό. Ωστόσο, κατά την εφαρμογή τους είναι εύθραυστες (Wang et al, 2011).

A.3.1. Πηκτίνη

Πρόκειται για μία ομάδα πολύπλοκων κολλοειδών υδατανθράκων που απαντούν σε πολλά φυτά. Περιέχουν γραμμικά πολυμερή του α-D-γαλακτουρονικού οξέος που συνδέονται με α-1,4-γλυκοζιτικούς δεσμούς. Οι πηκτίνες διακρίνονται σε δύο είδη ανάλογα με το βαθμό εστεροποίησης DE (: μέρος των καρβοξυλομάδων είναι εστεροποιημένο με μεθανόλη, ενώ ένα άλλο μέρος είναι αλατοειδώς ενωμένο με διάφορα μεταλλοκατιόντα (Ca,Mg)). Έτσι, υπάρχουν οι πηκτίνες με υψηλό DE (50% -70%) ή με υψηλό ποσοστό μεθοξυλομάδων HM και οι πηκτίνες με χαμηλό DE (κάτω από 40%) ή με χαμηλό ποσοστό μεθοξυλομάδων LM (Αναγνωστοπούλου Α., Ταλλέλη Α., 2008). Για την παραγωγή εδώδιμων μεμβρανών χρησιμοποιούνται οι LM πηκτίνες όπου τα κατιόντα ασβεστίου δημιουργούν γέφυρες μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων. (Παπαδάκης, 2018).

Οι εδώδιμες μεμβράνες από πηκτίνη πλεονεκτούν σε ό,τι αφορά την ικανότητα φραγμού στο οξυγόνο, αλλά μειονεκτούν στο φραγμό των υδρατμών και στις μηχανικές ιδιότητες τους (Younis et al, 2019), (Manrich et al, 2017). Επιπλέον, η πηκτίνη προσφέρει στις παραγόμενες μεμβράνες συνεκτικότητα και διαφάνεια (Espitia et al, 2014), υψηλή περιεκτικότητα σε νερό, διαλυτότητα και υψηλή διαχυτικότητα στους υδρατμούς και ως εκ τούτου υψηλό συντελεστή μεταφοράς των υδρατμών (Luangtana-anan et al, 2017).

A.3.2. Άμυλο

Το άμυλο είναι ένας πολυσακχαρίτης, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία εδώδιμων μεμβρανών. Επιπροσθέτως, αποτελείται από δύο πολυμερή: την αμυλοπηκτίνη και την αμυλόζη. Το άμυλο βρίσκεται στα φυτά, όπως είναι τα δημητριακά, οι ρίζες, οι βολβοί και οι βλαστοί των φυτών. Όμως, είναι απαραίτητο να συνδυαστεί με αντιμικροβιακές ουσίες ώστε να σχηματιστούν λεπτά φιλμ που μπορούν να παρατείνουν τη διάρκεια ζωής της βρώσιμης μεμβράνης. Το άμυλο ως πηγή για το σχηματισμό εδώδιμων μεμβρανών έχει ποικίλα πλεονεκτήματα όπως είναι η διαθεσιμότητά του, η εύκολη επεξεργασία του, η υψηλή θρεπτική απόδοση, το φθινό κόστος, ο βαθμός διάσπασής του, η βρώσιμη ικανότητα που διαθέτει αλλά και οι μηχανικές του ικανότητες.

Ως εκ τούτου, τα πλεονεκτήματα των μεμβρανών από άμυλο είναι η διαφάνειά τους, η ουδέτερη οσμή και γεύση τους αλλά και ο φραγμός στο οξυγόνο και στο διοξείδιο του άνθρακα. Στα μειονεκτήματά τους, περιλαμβάνονται το χαμηλό φράγμα υδρατμών και η ιδιότητά τους να διαλύονται εύκολα στο νερό. (Sánchez-Ortega et. al, 2016). Επίσης, οι μεμβράνες από άμυλο μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε να προστατευθούν τα φρούτα και λαχανικά από την αφυδάτωση, να μειώσουν το δείκτη αναπνοής και να εμποδίσουν τη μείωση των χρωμάτων και των γεύσεων των φαγητών (Rojas-Graü et al., 2012).

Η κύρια μέθοδος επεξεργασίας του αμύλου για την παραγωγή εδώδιμων μεμβρανών σε εργαστηριακή κλίμακα είναι η χύτευση. Εκεί, το άμυλο αναμιγνύεται με νερό και θερμαίνεται. Έτσι, με την προσφορά θερμότητας αυτός ο πολυσακχαρίτης ζελατινοποιείται και το διάλυμα γίνεται ομοιογενές. Το παραγόμενο διάλυμα δεν μπορεί να επανέλθει στην προηγούμενη φάση του. Στη συνέχεια, το νερό εξατμίζεται από το ομοιογενές διάλυμα μέχρι η επιθυμητή μεμβράνη να παραχθεί. Τέλος, η αποξηραμένη μεμβράνη απομακρύνεται από το υπόστρωμα (Σπανός Σ., 2010). Γενικώς, στη φύση οι εδώδιμες μεμβράνες αποκλειστικά με καθαρό άμυλο είναι εύθραυστες. Γι'αυτό το λόγο, είναι απαραίτητη η χρήση πλαστικοποιητών ώστε να αποκτήσουν ευκαμψία (Sánchez-Ortega et. al, 2016).

A.3.3. Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι ένας πολυσακχαρίτης που δομείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες D-γλυκόζης ενωμένες με β-(1,4) γλυκοζιτικούς δεσμούς. Είναι αδιάλυτη στο νερό και μη αφομοιώσιμη από τον ανθρώπινο οργανισμό λόγω απουσίας των κατάλληλων ενζύμων (κελλουλάσες ή κυττάσες) για τη διάσπασή της. Συχνά γίνεται αντικατάσταση των υδροξυλομάδων από αιθερομάδες. Οι πιο συνηθισμένοι αιθέρες κυτταρίνης για παραγωγή βρώσιμων μεμβρανών είναι η μεθυλοκυτταρίνη (MC), η υδροξυπροπυλοκυτταρίνη (HPC), η υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη (HPMC) και η καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη (CMC) (Παπαδάκης, 2018). Η τελευταία χρησιμοποιείται λόγω του ιξώδους, την ικανότητας δέσμευσης του νερού και της διαύγειας που προσδίδεται στο διάλυμα (Wang et al, 2011). Αυτά τα φιλμ έχουν καλές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες σχηματισμού, είναι εύκαμπτα και υδατοδιαλυτά, χωρίς επίδραση στη γεύση.

Είναι ανθεκτικά στα έλαια, αλλά οι ιδιότητες φραγμού μειώνονται όσον αφορά το οξυγόνο και ακόμα περισσότερο τους υδρατμούς (Παπαδάκης, 2018).

A.3.4. Κόμμι γκουάρ (guar gum)

Το κόμμι όταν χρησιμοποιείται σε τρόφιμα λειτουργεί ως υδροκολλοειδές και προσφέρει μεμβράνες με βελτιωμένη υφή, μικροδομή, ιξώδες και καλύτερη σταθερότητα των παραγόμενων προϊόντων (Valencia et al, 2019). Το άλευρο από guar λαμβάνεται από το ενδοσπέρμιο σπόρων του οσπριοειδούς φυτού *Cyamopsis tetragonoloba*. Το κόμμι γκουάρ (guar gum) αποτελείται από μια αλυσίδα β-D-μαννοπυρανοζυλικών μονάδων που ενώνονται με 1,4 δεσμούς. Κάθε δεύτερο μόριο έχει μια πλευρική αλυσίδα, ένα D-γαλακτοπυρανοζυλικό μόριο που συνδέεται στην κύρια αλυσίδα με ένα (1,6) δεσμό. Το guar gum έχει τη δυνατότητα χρήσης σχηματισμού ιξώδους διαλύματος, το οποίο ιξώδες εξαρτάται από την ταχύτητα διάτμησης. Τέλος, χρησιμοποιείται ως πυκνωτικό μέσο και ως σταθεροποιητής στις αλοιφές σαλάτας και στα παγωτά (Belitz et. al, 2018). Το κόμμι guar περιλαμβάνεται στα τρόφιμα στα οποία μπορεί να χρησιμοποιείται περιορισμένος αριθμός προσθέτων του Κώδικα Τροφίμων και Ποτών (Άρθρο 33, Παράρτημα II). Έχει την κωδικοποίηση E 412 και τα ανώτατα επίπεδα ουσίας που επιτρέπονται να προστεθεί είναι 10 g/kg (μόνα τους ή σε συνδυασμό).

A.3.5. Χιτοζάνη

Η δομή της χιτοζάνης επηρεάζει τα φυσικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών, οι οποίες παράγονται με χύτευση όξινων υδατικών διαλυμάτων. Είναι ένας αζωτούχος πολυσακχαρίτης που αποτελείται από ομάδες N-ακετυλ-D-γλουκοζαμίνης ενωμένες με β-(1,4) δεσμούς. Παράγεται με αποακετυλίωση της χιτίνης με κατεργασία με βάσεις. Η χιτίνη είναι ο δεύτερος πολυσακχαρίτης που βρίσκεται σε αφθονία στη φύση μετά την κυτταρίνη. Οι δύο αυτοί πολυσακχαρίτες είναι βιοδιασπώμενοι και μη τοξικοί. Ακόμη, λειτουργούν ως αντιμικροβιακοί παράγοντες για έναν μεγάλο αριθμό Gram-αρνητικών και Gram-θετικών βακτηρίων και μυκητών λόγω της κατιονικής τους φύσης (Παπαδάκης, 2018).

Επίσης, έχουν καλές ιδιότητες φραγμού στα αέρια, δηλαδή, στο οξυγόνο και στο διοξείδιο του άνθρακα (Younis et al, 2019). Οι βρώσιμες μεμβράνες από χιτοζάνη έχουν πολύ καλές μορφοποιητικές ιδιότητες, ωστόσο υστερούν στις μηχανικές και στις ιδιότητες φραγμού των υδρατμών, γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα στη συσκευασία των τροφίμων (Wang et al, 2021). Ταυτόχρονα, αυτές οι εδωδιμες μεμβράνες έχουν μεγάλη ευθραυστότητα που περιορίζουν την εφαρμογή τους (Younis et al, 2019).

A.3.6. Ζελατίνη

Η ζελατίνη παράγεται με μερική υδρόλυση του κολλαγόνου, επομένως πρόκειται για ινώδεις πρωτεΐνες ζωικού ιστού από τα οστά, τους τένοντες και το δέρμα. Οι μεμβράνες από ζελατίνη αποτελούν φραγμό για το οξυγόνο, την υγρασία και το λίπος, καθώς και μπορούν να φέρουν συνοδές ουσίες όπως αντιμικροβιακές και αντιοξειδωτικές (Παπαδάκης, 2018).

Έχει αποδειχθεί ότι η ζελατίνη σε συνδυασμό με τη χιτοζάνη δημιουργεί μεμβράνες με μηχανικές και φυσικές ιδιότητες τέτοιες ώστε να προστατεύουν ακόμα και τα πιο ευαίσθητα τρόφιμα από αλλοιογόνους παράγοντες, όπως το φως και τη θερμοκρασία, να διατηρούν τη θρεπτική αξία και τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά (Wang et al., 2021). Αυτό συμβαίνει επειδή ο συνδυασμός αυτός, παράγει ένα πολύ-ηλεκτρικό σύμπλεγμα με pH υψηλότερου του ισοηλεκτρικού φορτίου της ζελατίνης, που παρατηρείται σε $pI= 4,5-5,2$, αλλά χαμηλότερου του $pH= 6,2-6,5$ αφού εκεί δημιουργείται η αρνητική φόρτιση της ζελατίνης ενώ ταυτόχρονα, η χιτοζάνη φορτίζεται θετικά (Wang et al, 2021). Σε μελέτη που διεξήχθη σε μεμβράνες με βάση μίγματος χιτοζάνης- ζελατίνης και νερού-πολυολών ως πλαστικοποιητές, ανεδείχθη ότι κατά την αύξηση των πλαστικοποιητών , αυξανόταν και η διαπερατότητα της μεμβράνης (Falguera et al, 2011).

Τα δύο αυτά υλικά έχουν χαρακτηριστεί από τον FDA, αλλά και από άλλους οργανισμούς τόσο Ευρωπαϊκούς όσο και διεθνείς ως ασφαλή για κατανάλωση (GRAS), επομένως, η εδωδιμότητα των μεμβρανών είναι αδιαμφισβήτητη.

A.3.7. Πλαστικοποιητές

Οι πλαστικοποιητές έχουν σκοπό να κάνουν ευκολότερη την επεξεργασία πολυμερούς ή να τροποποιήσουν το παραγόμενο υλικό. Αποτελούν μη πτητικές ουσίες χαμηλού μοριακού βάρους (Wang et al, 2011). Συγκεκριμένα, οι εξωτερικοί πλαστικοποιητές μειώνουν το επίπεδο αλληλεπίδρασης των πολυμερών αλυσίδων μέσω της τοποθέτησής τους ανάμεσα στα μόρια των πολυμερών και διαχωρίζοντας τις γειτονικές αλυσίδες. Γενικώς, οι βρώσιμες μεμβράνες είναι εύθρυπτες εξαιτίας των ενδομοριακών δυνάμεων που συγκρατούν τις αλυσίδες των πολυμερών. Πρόκειται για δεσμούς υδρογόνου, υδρόφοβες ή δισουλφιδικές ενώσεις, όπως και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Έτσι, καθιστούν τα φιλμ πιο ελαστικά. Η γλυκερόλη (ή η φυτική γλυκερίνη) είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος πλαστικοποιητής για την παραγωγή υδατοδιαλυτών πολυμερών και σε συνδυασμό με το άμυλο ως πολυσακχαρίτη δημιουργούν μεμβράνες με αυξημένη ευκαμψία (Wilfer et al., 2021). Η γλυκερόλη χαρακτηρίζεται με σταθερότητα και είναι συμβατή με την υδρόφιλη αλυσίδα του πολυμερούς (Espitia et al, 2014). Επίσης, μπορεί να αντιδράσει με τα μόρια του αμύλου και να επηρεάσει το χρώμα της παραγόμενης μεμβράνης. Οι πλαστικοποιητές έχουν την ικανότητα να μειώσουν την ευθραυστότητα της παραγόμενης μεμβράνης και τις ενδομοριακές δυνάμεις μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς, με αποτέλεσμα να αυξάνουν την εκτατότητα και την ευκαμψία, όμως, η υπερβολική ποσότητά τους στο μίγμα μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλη αλληλεπίδραση και ακαμψία της μεμβράνης. (Matheus et al, 2021). Εισέρχονται ανάμεσα στις αλυσίδες των πολυμερών, μειώνοντας τη συνοχή του μίγματος της μεμβράνης και προκαλώντας το υπόστρωμα της μεμβράνης να επεκταθεί και να μαλακώσει (Espitia et al, 2014). Επιπροσθέτως, οι πλαστικοποιητές είναι υγροσκοπικοί και προσελκύουν τα μόρια του νερού, το οποίο δύναται να λειτουργήσει και ως πλαστικοποιητής, αλλά εύκολα μειώνεται αυτή η ιδιότητά του λόγω της αφυδάτωσής του σε περιβάλλοντα που έχουν χαμηλή σχετική υγρασία (Espitia et al, 2014).

Οι πλαστικοποιητές ενισχύουν τη διαπερατότητα σε αέρια και σε νερό επειδή είναι ικανοί να μειώσουν τις διαμοριακές δυνάμεις του πολυμερούς (Mohamed et al, 2020).

A.3.8. Γαλακτωματοποιητές

Οι γαλακτωματοποιητές είναι μακρομοριακοί σταθεροποιητές ιοντικού χαρακτήρα. Έχουν την ικανότητα μείωσης της επιφανειακής τάσης μεταξύ δύο μη αναμίξιμων φάσεων, δημιουργώντας ένα ομοιογενές μίγμα (Mohamed et al, 2020). Επίσης, συντελούν στην σταθεροποίηση των υδατικών διαλυμάτων λιπιδίων-πολυσακχαριτών ή λιπιδίων-πρωτεϊνών και στη σωστή εφαρμογή των μεμβρανών στα τρόφιμα (Παπαδάκης, 2018).

Τα γαλακτώματα που έχουν ως βάση τα λιπίδια προσδίδουν στις μεμβράνες υδροφοβικότητα, μειώνουν την απώλεια της υγρασίας και αυξάνουν την ελαστικότητα και την εκτατότητα. Η διαδικασία γαλακτωματοποίησης της λιπιδικής φάσης μέσα στην υδατική φάση απαιτείται πριν από την εφαρμογή της επικάλυψης των τροφίμων. Όσον αφορά τις επικαλύψεις που έχουν ως βάση τα γαλακτώματα, οι ιδιότητές τους σχετίζονται από τις ενώσεις που χρησιμοποιούνται στο μίγμα της μεμβράνης, τη μεταξύ τους συμβατότητα αλλά και την τεχνική που έχουν παραχθεί. Η μέγιστη συμβατότητα των ενώσεων δημιουργεί επικαλύψεις με καλύτερη συνεκτικότητα, ομοιογένεια και δομή της μεμβράνης, ενώ αυτή εξαρτάται από τη μικροδομή των ίδιων των επικαλύψεων (Galus et al, 2015). Σε περίπτωση που η ποσότητα των λιπιδίων είναι ιδιαίτερα αυξημένη ή δεν υπάρχει συμβατότητα μεταξύ των ενώσεων της μεμβράνης, τότε η επικάλυψη δεν είναι τόσο συνεκτική. Εφόσον υπάρχει ετερογένεια των ενώσεων υπάρχει πιθανότητα διαχωρισμού της υδροκολλοειδούς και της λιπιδικής φάσης της μεμβράνης. (Galus et al, 2015).

A.3.9. Πληρωτικά υλικά

Τα περισσότερα πολυμερή χρησιμοποιούνται ως συνδετικά μέσα στις βρώσιμες μεμβράνες, έχουν χαμηλή μηχανική αντοχή, και μη ικανοποιητικές ιδιότητες φραγμού και θερμικές, ειδικά όταν συγκρίνονται με τα συμβατικά πολυμερή. Τα υλικά που περιέχουν αυτά τα χαρακτηριστικά έχουν περιορισμένη εμπορική δυνατότητα χρήσης για τη συσκευασία των τροφίμων. Μια λύση σε αυτό το πρόβλημα είναι να παραχθούν βρώσιμα σύνθετα ή νανοσύνθετα υλικά μέσω της προσθήκης ενισχυτικών πληρωτικών υλικών (Otoni et al, 2017).

Τα νανοσύνθετα πολυμερή προέρχονται από την ανάμιξη πολυμερών με νανοσωματίδια (μικρά ανόργανα σωματίδια). Λαμβάνονται, έτσι, νανοσύνθετα υλικά με βελτιωμένες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες. Μία ενιαία διασπορά νανοσωματιδίων μέσα σε ένα υπόστρωμα πολυμερούς, έχει ως αποτέλεσμα μία μεγάλη διεπιφάνεια, η οποία αλλάζει την κινητικότητα των μορίων, την ελαστικότητα και την τελική θερμική ιδιότητα του υλικού. Επιπρόσθετα, συνεισφέρουν στη διατήρηση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, δηλαδή οσμής, υφής, γεύσης και χρώματος, αλλά και φέρουν αντιμικροβιακές ουσίες. Ακόμη, προσφέρουν βελτιωμένες μηχανικές και ιδιότητες φραγμού σε σχέση με τα συμβατικά πολυμερή. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα νανοσωματίδια έχουν την ικανότητα να συνδυάζονται σχεδόν με όλα τα πολυμερή (Παπαδάκης, 2018). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια μικρού πάχους και με πολύ μεγαλύτερες τις υπόλοιπες διαστάσεις τους, διότι λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειάς τους, παρέχουν μεγαλύτερη ενίσχυση στο πολυμερές. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η προσθήκη νανοκυτταρίνης στις βρώσιμες συσκευασίες. Η ενσωμάτωσή τους είχε ως συνέπεια μικρή αύξηση του πάχους των μεμβρανών (Zhang, W. et al., 2021).

A.3.10. Λειτουργικά πρόσθετα

Οι βρώσιμες μεμβράνες από φρούτα και λαχανικά μπορεί να φέρουν λειτουργικά συστατικά που αποσκοπούν στο να παρέχουν ένα συσκευασμένο προϊόν ή στο ίδιο το υλικό συσκευασίας με βελτιωμένα χαρακτηριστικά (οργανοληπτικά, θρεπτικά, ή και μικροβιολογικά). Έτσι, διαδραματίζουν έναν ενεργό ρόλο όταν αλληλεπιδρά με τα συστατικά του τροφίμου. Επίσης, αντιμικροβιακές ενώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή βρώσιμων μεμβρανών. Η χιτοζάνη αποτελεί έναν από αυτούς τους παράγοντες. Μερικά λειτουργικά πρόσθετα έχουν έντονη και ασυνήθιστη γεύση και άρωμα. Παρόλο που ο οργανοληπτικός έλεγχος των βρώσιμων μεμβρανών και τροφίμων σπανίζει, πολλά ενεργά συστατικά είναι ευρέως αποδεκτά από τους καταναλωτές (Otoni et al, 2017). Ακόμη, ένα συστατικό που περιέχεται φυσικά σε πολλά φρούτα και λαχανικά είναι οι πολυφαινόλες. Οι πολυφαινόλες προσδίδουν στις μεμβράνες αντιβακτηριακές και αντιοξειδωτικές ιδιότητες, όπως και ενισχύουν τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες

λόγω του σχηματισμού σταυροδεσμών. Με παρόμοιο τρόπο λειτουργούν και τα αιθέρια έλαια των φυτών (Zhang, W. et al., 2021).

A.4. Διαδικασία παραγωγής μεμβρανών

Στο πρωτόκολλο για τη διαδικασία παραγωγής των μεμβρανών σε πρώτη φάση περιλαμβάνεται η παραγωγή ενός διαλύματος διασποράς ή εναιωρήματος. Όλα τα υλικά πρέπει να είναι καλά αναμεμειγμένα ώστε να παραχθεί ομοιογενής μεμβράνη. Εκτός από τους δύο τύπους βρώσιμης συσκευασίας, δηλαδή μεμβράνες και επικαλύψεις, υπάρχουν και δύο είδη χύτευσης του διαλύματος, η ασυνεχής και η συνεχής. Η ασυνεχής αφορά περισσότερο εργαστηριακή κλίμακα, ενώ η δεύτερη μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στις βιομηχανίες.

A.4.1. Χύτευση Διαλύματος

Μέχρι στιγμής δεν υπάρχουν πρωτόκολλα για την παραγωγή βρώσιμων μεμβρανών με άλλες μεθόδους εκτός από τη χύτευση διαλύματος, λόγω της ευαισθησίας των συστατικών των φρούτων και των λαχανικών στη θερμότητα. Σχετικές διαδικασίες σχηματισμού μεμβρανών, όπως η εξώθηση χυτευτού φιλμ, εξώθηση εμφυσημένου φιλμ και συμπίεση ανάμεσα σε περιστρεφόμενους κυλίνδρους (κυλίνδρωση), απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες έχοντας ως συνέπεια ανεπιθύμητες αντιδράσεις που οδηγούν σε απώλεια θρεπτικών συστατικών και σε οργανοληπτική υποβάθμιση. Η πιο διαδεδομένη διαδικασία παραγωγής είναι η ασυνεχής χύτευση και ακολουθεί η συνεχής (Otoni et al., 2017). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον, όμως, προκαλεί το γεγονός ότι οι παραγόμενες μεμβράνες επηρεάζονται σημαντικά από τις μεταβλητές της χύτευσης, όπως είναι ο χρόνος, ο ατμοσφαιρικός αέρας, ο εξοπλισμός και η θερμοκρασία. (Wang et al., 2021). Οι μέθοδοι της χύτευσης και της εμβάπτισης για τον σχηματισμό της μεμβράνης και την εναπόθεση των επικαλύψεων είναι εύκολες στη χρήση και προτιμώνται για διεργασίες σε εργαστηριακή κλίμακα, ενώ η εξώθηση και ο ψεκασμός σε βιομηχανική (Suhag, R., et al., 2020).

A.4.2. Ασυνεχής χύτευση

Πρόκειται για χύτευση παρασκευασμένου διαλύματος σε πλάκες διαφόρων υλικών (γυαλί, πολυαιθυλένιο κ.ά.). Το τελικό πάχος της μεμβράνης καθορίζεται από την ποσότητα του διαλύματος που εναποτίθεται στη πλάκα ή με τη χρήση περιστρεφόμενων κυλίνδρων ή λεπίδων. Έπειτα ο διαλύτης που είναι συνήθως νερό εξατμίζεται μετατρέποντας το εναιώρημα σε μια συνεκτική μεμβράνη. Η κινητική της ξήρανσης μέσω της εξατμίσσης του διαλύτη δεν έχει ακόμη ερευνηθεί επαρκώς. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν οι μεταβλητές όπως η πυκνότητα, η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και η ταχύτητα του ρεύματος του αέρα, ενώ όσον αφορά το διάλυμα, έμφαση δίνεται στη σύστασή του, την περιεκτικότητα σε στερεά και το πάχος της μεμβράνης. Η ξήρανση συνήθως πραγματοποιείται σε ρεύμα ξηρού αέρα όπου η θερμοκρασία δεν ξεπερνά τους 40°C για 12-48 ώρες ή σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, το μεγάλο χρονικό διάστημα ξήρανσης δεν ενδείκνυται για βιομηχανική παραγωγή (Otoni et al., 2017).

A.4.3. Συνεχής Χύτευση

Η συνεχής χύτευση πραγματοποιείται με δύο τρόπους. Ο ένας αφορά τη χρήση ιμάντα κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα. Σε αυτή τη διεργασία το διάλυμα που έχει παρασκευαστεί από φρούτα ή λαχανικά εκβάλλεται στον ιμάντα ο οποίος διέρχεται από τον θάλαμο ξήρανσης. Έπειτα, η αποξηραμένη μεμβράνη αποκολλάται από τον ιμάντα και τυλίγεται με τη μορφή ρολού.

Ο δεύτερος τρόπος αφορά τη χρήση υποστρώματος επίστρωσης. Τα διαλύματα επιστρώνονται συνεχώς σε κινούμενη επιφάνεια, από πολυεστέρα ή επικαλυμμένο με χαρτί, που διέρχεται από το θάλαμο ξήρανσης. Η αποξηραμένη μεμβράνη τυλίγεται σε ρολό ενώ παραμένει προσκολλημένη στο φιλμ στο οποίο είχε επιστρωθεί. Το πάχος του φιλμ ρυθμίζεται με τη βοήθεια λεπίδας κατά την εξώθηση του διαλύματος (Otoni et al., 2017). Το πάχος των παραγόμενων μεμβρανών είναι σημαντική παράμετρος για τον καθορισμό των φυσικών ιδιοτήτων τους, αφού επηρεάζει τις βιολογικές ιδιότητες και τη διάρκεια ζωής των τροφίμων που καλύπτουν (Pajak et al, 2019).

A.4.4. Απαέρωση του διαλύματος της παραγωγής μεμβράνης

Ιδιαίτερο στάδιο για την παραγωγή μίας βρώσιμης μεμβράνης είναι η διαδικασία της απαέρωσης του διαλύματος, έτσι ώστε να απομακρυνθούν μικρές φυσαλίδες στις οποίες έχει παγιδευτεί αέρας. Σε αντίθετη περίπτωση, αν αυτές οι φυσαλίδες παραμείνουν εγκλωβισμένες στο διάλυμα, οι αφυδατωμένες μεμβράνες που τελικά θα παραχθούν θα έχουν ελαττωματική δομή και κατ' επέκταση μικρή μηχανική αντοχή. Η ένταση και ο χρόνος που απαιτεί η απαέρωση σε κενό ποικίλει ανάλογα με το ιξώδες του διαλύματος και είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική υπό θέρμανση. Η φυγοκέντρωση είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος ώστε να απαερωθούν επαρκώς διαλύματα με μεγάλο ιξώδες, αλλά δεν ισχύει το ίδιο για αιωρούμενα στερεά (Otoni et al, 2017).

A.4.5. Ξήρανση

Η παραγωγή βρώσιμων μεμβρανών περιλαμβάνει υποχρεωτικά το τελικό στάδιο της ξήρανσης, ώστε το μίγμα που έχει παραχθεί από τα μέρη του φρούτου, ένα συνδετικό μέσο και τα διάφορα πρόσθετα να μετατραπούν σε μεμβράνη.

Διάφοροι τρόποι ξήρανσης έχουν μελετηθεί όσον αφορά το μέσο που εκπέμπει τη θερμότητα, τη θερμοκρασία της ξήρανσης, αλλά και τις επικείμενες συνέπειες στα χαρακτηριστικά της παραγόμενης μεμβράνης. Οι de Moraes, J. O., & Laurindo, J. B. (2018) χρησιμοποίησαν για την ξήρανση μεμβρανών με βάση το άμυλο υπέρυθη ακτινοβολία και αγωγή θερμότητας και παρατήρησαν διαφορές στο χρόνο ξήρανσης και στην ποιότητα του τελικού προϊόντος. Μία διαφορετική προσέγγιση σε σχέση με την πρώτη ήταν των Perez-Gago, M. B., & Krochta, J. M. (2000) όπου στο ίδιο μέσο ξήρανσης και στη ίδια σχετική υγρασία μετέβαλλαν τη θερμοκρασία ξηράνσεως. Στις τελικές μεμβράνες παρατήρησαν διαφορές στην εμφάνισή τους, στον συντελεστή διαπερατότητας στους υδρατμούς και στις μηχανικές ιδιότητες.

A.5. Ιδιότητες Βρώσιμων Μεμβρανών βασισμένων σε φρούτα και λαχανικά

Οι μεμβράνες με βάση τα γαλακτώματα παρουσιάζουν καλές μηχανικές αντοχές και δεν απαιτούν πολύπλοκες διαδικασίες για την παραγωγή και την εφαρμογή τους. Όσο καλύτερη είναι η ομοιογένεια του μίγματος της μεμβράνης και η διασπορά των λιπιδίων στο γαλάκτωμα, τόσο καλύτερος είναι ο φραγμός στους υδρατμούς (Falguera et al, 2011).

A.5.1. Σταθερότητα και χρόνος ζωής

Οι εδώδιμες μεμβράνες θεωρούνται αφυδατωμένα τρόφιμα σύμφωνα με τη νομοθεσία και τα κριτήρια σταθερότητας. Ωστόσο, περιέχουν επαρκείς ποσότητες θρεπτικών συστατικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα για την ανάπτυξη μικροοργανισμών. Η μικροβιακή σταθερότητα διατηρείται κυρίως με την αφαίρεση της υγρασίας, σε περίπτωση που η μεμβράνη δεν έχει παραχθεί υπό άσηπτες συνθήκες. Μία ενεργότητα ύδατος κάτω από 0,60 είναι αρκετά χαμηλή για την αποτροπή της μικροβιακής ανάπτυξης υπό την προϋπόθεση να διατηρείται σε ξηρό περιβάλλον. Ακόμη, η κρυστάλλωση των σακχάρων μπορεί να παίξει καταλυτικό ρόλο στην εμφάνιση και κατ' επέκταση στην εμπορευματοποίηση των βρώσιμων μεμβρανών, παρόλο που δεν επηρεάζει τη μικροβιακή σταθερότητα του προϊόντος (Otoni et al., 2017).

A.5.2. Μηχανικές Ιδιότητες

Μία από τις βασικές απαιτήσεις για τη χρήση των εδώδιμων μεμβρανών στη συσκευασία των τροφίμων είναι οι καλές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες, δεδομένου ότι μικρή ελαστικότητα και ανθεκτικότητα μπορεί να οδηγήσει σε πρόωρη θραύση κατά τη παραγωγή, τη μεταχείριση, την αποθήκευση και τη χρήση. Η διάτρηση των μεμβρανών είναι ένας τρόπος εκτίμησης της αντοχής τους. Έχει παρατηρηθεί ότι χαμηλή αντοχή στη διάτρηση έχουν οι μεμβράνες που περιέχουν μειωμένες ποσότητες πληρωτικών υλικών και μεγαλύτερες ποσότητες μέσων πλαστικοποίησης (Otoni et al., 2017). Οι μηχανικές ιδιότητες αποτελούν ένα μέσο αξιολόγησης για την αντοχή και την ευθραυστότητα των μεμβρανών,

κατά το χειρισμό, τη μεταφορά και την αποθήκευσή τους λόγω του μικρού πάχους τους. (Younis et al, 2019).

Άλλες σημαντικές ιδιότητες που χρειάζεται να λαμβάνονται υπόψιν είναι η αντοχή στη θλίψη και η αντοχή στο σκίσιμο των θερμοσυγκολλημένων ραφών σύμφωνα με την ASTM (Αμερικανική Εταιρεία Δοκιμών και Υλικών). Περισσότερη έμφαση έχει δοθεί στον έλεγχο εφελκυσμού και τον συντελεστή ελαστικότητας. Η αντοχή σε εφελκυσμό ορίζεται ως η ικανότητα μιας μεμβράνης να έχει τη δυνατότητα αντίστασης στη ρήξη κατά της τάσης εφελκυσμού. Έτσι, αποδεικνύεται η δομική ακεραιότητα της μεμβράνης (Younis et al, 2019). Ο συντελεστής ελαστικότητας αποτελεί το μέτρο εκτατότητας της μεμβράνης πριν από τη θραύση (Wang et al, 2011).

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των εδώδιμων μεμβρανών βασίζονται ιδιαίτερα στην αλληλεπίδραση των διαμοριακών δυνάμεων που υπάρχουν στην επιφάνειά τους, αλλά και η αντοχή της μεμβράνης στον εφελκυσμό συσχετίζεται άμεσα με τις δυνάμεις αυτές. (Younis et al, 2019).

Οι μηχανικές ιδιότητες των βρώσιμων μεμβρανών εξαρτώνται άμεσα από τη σύσταση και τη χημική δομή τους, τις πρόσθετες ουσίες και την περιεκτικότητά τους σε νερό (Younis et al, 2019).

Επίσης, οι μηχανικές ιδιότητες επηρεάζονται από την κατανομή και την πυκνότητα των ενδομοριακών και διαμοριακών αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε βιοπολυμερή και πλαστικοποιητές, συμπεριλαμβανομένου και του νερού (Liu et al, 2020).

Επιπλέον, σημαντικός παράγοντας αποτελεί η σύνθεση των συστατικών της πρώτης ύλης, για την τελική διαμόρφωση των μηχανικών ιδιοτήτων της μεμβράνης. Για παράδειγμα, οι τύποι υδατανθράκων όπως τα ολικά σάκχαρα, η φρουκτόζη και η σακχαρόζη στα φρούτα και τα λαχανικά επηρεάζουν την ελαστικότητα της μεμβράνης (Andrade et al, 2016). Ακόμη, οι μεμβράνες από λαχανικά αναμένεται να είναι σκληρές και λιγότερο ελαστικές από εκείνες των φρούτων, καθώς περιέχουν μεγαλύτερη αναλογία διαιτητικών ινών προς τα ολικά σάκχαρα.

Ένας τρόπος για τη δημιουργία των επιθυμητών μηχανικών ιδιοτήτων είναι η προσθήκη συστατικών, όπως συνδετικά μέσα, πρόσθετα, γαλακτωματοποιητές ή και πλαστικοποιητές.

Για πιο λειτουργικές μεμβράνες είναι βασικό η επιφάνειά τους να είναι υδρόφοβη, ώστε να μην παγώνουν, να είναι ανθεκτικές στη διάβρωση, με μειωμένη αντίσταση, ακόμη και αντιμικροβιακές (Wang et al, 2021). Οι πολυσακχαρίτες σχηματίζουν σταυρωδεσμούς με τις πρωτεΐνες βελτιώνοντας την αντοχή των μεμβρανών. Σε αυτό συνεισφέρουν επίσης και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς. (Wang et al,2011).

Οι εδώδιμες μεμβράνες που αποθηκεύονται σε υψηλή σχετική υγρασία, εμφανίζουν υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο πλαστικοποιητής να ενισχύει την κινητικότητα των μορίων της μεμβράνης. Σε μεμβράνες από άμυλο, ο πλαστικοποιητής ενσωματώνεται στο δίκτυο του αμύλου, τροποποιώντας τη δομή της μεμβράνης. Έτσι, τα μόρια της μεμβράνης είναι κατανεμημένα πιο αραιά, η κίνηση των πολυμερών αλυσίδων γίνεται πιο εύκολη και η αντίσταση της μεμβράνης μειώνεται (Pajak et al, 2019).

Σε μελέτη των Azeredo et al. (2016) σχετικά με την επίδραση του εκχύλισματος ροδιού και κιτρικού οξέος στις μεμβράνες από πηκτίνη, φάνηκε πως η ολική αντικατάσταση του νερού ως διαλύτη από το εν λόγω εκχύλισμα είχε αρνητικές επιδράσεις στις ιδιότητες εφελκυσμού και στον φραγμό έναντι στους υδρατμούς. Συγκεκριμένα, ο ΡΜΥ αυξήθηκε κατά 3 φορές, καθιστώντας τις μεμβράνες ακατάλληλες για χρήση σε τρόφιμα που απαιτούν συσκευασία με υψηλό φραγμό στους υδρατμούς. Αντίθετα, η κατά το ήμισυ αντικατάσταση του νερού από το εκχύλισμα ροδιού σε συνδυασμό με την προσθήκη 30% κιτρικού οξέος οδήγησε σε μεμβράνες με ικανοποιητική αντίσταση στους υδρατμούς, καθώς και με ιδιότητες εφελκυσμού που θα μπορούσαν να είναι αρκετά καλές για συγκεκριμένες εφαρμογές. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ερευνητές κατέληξαν πως το εκχύλισμα ροδιού δρα και ως πλαστικοποιητής σε μεμβράνες από πολυσακχαρίτες, λόγω της πλούσιας σύστασής του σε απλά σάκχαρα, όπως γλυκόζη και φρουκτόζη.

Η χρήση του ροδιού για την παρασκευή βρώσιμων μεμβρανών έχει ερευνηθεί και από τους Ali et al., (2019) με τη μορφή σκόνης από το φλοιό του φρούτου. Ο πολυσακχαρίτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν το άμυλο. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ρόδι ενίσχυσε την σκληρότητα, τον συντελεστή ελαστικότητας, αλλά και την αντοχή στον εφελκυσμό των μεμβρανών.

Επιπλέον, βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και επαρκείς ικανότητες στο φραγμό αερίων παρουσιάζουν οι μεμβράνες που παρασκευάζονται από πηκτίνη

εσπεριδοειδών και τρανσγλουταμινάση που δημιουργούν σταυροδεσμούς με την πρωτεΐνη της φασεολίνης. Αυτές οι εδώδιμες μεμβράνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως επικάλυψη σε κατεψυγμένα προϊόντα, καθώς διατηρούν τις ιδιότητές τους σε χαμηλές θερμοκρασίες συντήρησης. (Manrich et al, 2017).

Σε έρευνα που διεξήχθη από τους Manrich et al. (2017), χρησιμοποιήθηκε κουτίνη τομάτας αναμεμιγμένη με πηκτίνη για να δημιουργηθούν εδώδιμες μεμβράνες. Αυτές οι μεμβράνες είναι εύθραυστες και διακρίνονται για το χαμηλό συντελεστή ελαστικότητάς τους. Αντίστοιχα, οι μεμβράνες που αποτελούνται μόνο από πηκτίνη είναι άκαμπτες, αλλά είχαν μεγαλύτερη μηχανική αντοχή από τις μεμβράνες τομάτας. Παρ'όλα αυτά, οι μηχανικές ιδιότητες αποδείχθηκαν ανεξάρτητες από τη μέθοδο χύτευσης, όσον αφορά τυχόν σπασίματα σε βρώσιμες μεμβράνες από πηκτίνη.

Για την παραγωγή μεμβρανών συνεχούς χύτευσης από πολτό ροδάκινου, με συνδετικό μέσο την υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη και ως πληρωτικό μέσο την κυτταρίνη, βρέθηκε ότι είχε μειωμένη αντίσταση και ακαμψία, ενώ αυξάνει την εκτατότητα, έχοντας τα χαρακτηριστικά του πλαστικοποιητή (Franco et al, 2020).

A.5.3. Φραγμός στους υδρατμούς

Τα συστατικά των βρώσιμων μεμβρανών που υπάρχουν φυσικά ή προστίθενται ως συνδετικά μέσα είναι υδρόφιλα και έχουν υψηλή πολικότητα με αποτέλεσμα την κατακράτηση νερού. Έτσι, αυτές οι μεμβράνες δεν έχουν καλή αντίσταση στην απορρόφηση υγρασίας, κάτι το οποίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την συντήρηση των τροφίμων. Η ελάττωση του συντελεστή διαπερατότητας στους υδρατμούς είναι σημαντική στην περίπτωση των φρέσκων φρούτων και λαχανικών, καθώς οι συνθετικές επικαλύψεις επιβραδύνουν την απώλεια υγρασίας, άρα και την επακόλουθη αφυδάτωση (Garcia, M. A., et al., 2000). Η διαλυτότητά τους στο νερό είναι σε κάποιες περιπτώσεις τροφίμων επιθυμητή, ενώ σε κάποιες άλλες όχι. Αυξημένη διαλυτότητα στο νερό σημαίνει μειωμένος φραγμός έναντι στην υγρασία (Hanani et al., 2018).

Ο φραγμός στους υδρατμούς αξιολογείται συνήθως με σταθμικές μεθόδους, όπου η μεμβράνη δρα σαν ημιδιαπερατό υλικό ανάμεσα σε ένα περιβάλλον υψηλής σχετικής υγρασίας (RH) και ενός άλλου με χαμηλή σχετική υγρασία (RH). Η παράμετρος που παρατηρείται περισσότερο είναι ο Ρυθμός Μεταφοράς

Υδρατμών (PMY). Ο Ρυθμός Μεταφοράς Υγρασίας επηρεάζεται από το μέγεθος των κοιλοτήτων και την κινητικότητα των μακρομορίων, όπως και από τις ιδιότητες της μεμβράνης (συνοχή, αναλογίες υδρόφιλου-υδρόφοβου χαρακτήρα και κρυσταλλικών-άμορφων περιοχών) (Otoni et al., 2017).

Η διαπερατότητα της μεμβράνης στους υδρατμούς εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η χημική δομή, η πολικότητα, ο βαθμός κρυσταλλικότητας, η πυκνότητα, οι σταυροδεσμοί, ο πολυμερισμός των μορίων. Ακόμη, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η παρουσία πλαστικοποιητών (Zhang, W. et al., 2021). Τέλος, η μορφολογία, η φύση του διαπερατού, η θερμοκρασία του περιβάλλοντος και η υδρόφιλη-υδρόφοβη αναλογία επηρεάζουν τη διαπερατότητα της μεμβράνης (Du et al, 2011).

Όσον αφορά τις μεμβράνες που βασίζονται στο άμυλο, ο φραγμός στους υδρατμούς σχετίζεται άμεσα με την κρυσταλλικότητα των αλυσίδων της αμυλόζης, καθώς η κρυστάλλωσή της δημιουργεί καλό φραγμό στους υδρατμούς. (Pajak et al., 2019).

Για την επίτευξη του μέγιστου φραγμού της υγρασίας, μία μέθοδος που έχει δοκιμαστεί περιλαμβάνει την προσθήκη νανοσύνθετων υλικών. Πειραματικά αποτελέσματα μεμβρανών από διάφορους πολτούς φρούτων, όπως μάνγκο, ασερόλα και μπανάνα, συγκλείνουν στην ελάττωση του PMY λίγο λιγότερο από το μισό σε σχέση με τις μεμβράνες χωρίς την προσθήκη νανοσύνθετων.

Τέλος, μια διαφορετική προσέγγιση από την ενσωμάτωση υδρόφιλων υλικών, είναι η προσθήκη υδρόφοβων προσθέτων. Σε αυτά περιλαμβάνονται φυτικά έλαια, λιπαρά οξέα, ακόμη και κερί μέλισσας. Η μικρή πολικότητα αυτών των υλικών δρα αποτελεσματικά για τον περιορισμό της απορρόφησης υγρασίας.

Σε μια έρευνα που μελετήθηκε ο ρυθμός μεταφοράς των υδρατμών, προστέθηκε χλωριούχο ασβέστιο σε μεμβράνες από πολτό ροδάκινου για να δημιουργηθούν σταυροδεσμοί στις αλυσίδες της πηκτίνης στη μεμβράνη. Η διαπερατότητα αυξήθηκε λόγω της αύξησης της ιοντικής ισχύος και του συντελεστή διαλυτότητας. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι αυξάνεται η διαπερατότητα περισσότερο με την αύξηση της διαλυτότητας παρά με τη μείωση της διάχυσης των σταυροδεσμών. Παράλληλα, με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η διάχυση των πολυμερών, ενώ η διαλυτότητα μειώνεται (McHugh et al, 1996).

Σχετικά με τις μεμβράνες με γαλάκτωμα από πρωτεΐνη έχουν μεγάλο συντελεστή διαπερατότητας, ενώ οι μεμβράνες με γαλάκτωμα λιπιδίων έχουν μικρότερο ρυθμό μεταφοράς υδρατμών (McHugh et al, 1996).

Ο φραγμός στους υδρατμούς δύναται να βελτιωθεί με προσθήκη της στεαρυλικής αλκοόλης λόγω της μορφολογίας της. Αντίθετα, χαμηλό φραγμό στους υδρατμούς έχουν τα λιπαρά οξέα μακριάς αλυσίδας εξαιτίας της απορροφητικότητας του νερού από πολικές ομάδες λιπιδίων (McHugh et al, 2000). Σε μία ακόμη μελέτη μεμβρανών από μήλο, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη φυτικού ελαίου συνέβαλε στη μείωση του συντελεστή μεταφοράς υδρατμών. Οι ερευνητές κατέληξαν ότι η προσθήκη λιπιδίων βελτιώνει το φραγμό των υδρατμών της παραγόμενης μεμβράνης. Γι' αυτό το λόγο, ο συντελεστή μεταφοράς υδρατμών έχει μειωθεί με την προσθήκη λιπιδίων σε εδώδιμες μεμβράνες από πολυσακχαρίτες και πρωτεΐνες (McHugh et al, 2000).

A.5.4. Φραγμός στο Οξυγόνο

Μία επιθυμητή ιδιότητα των μεμβρανών είναι η μείωση της έκθεσης του τροφίμου στο οξυγόνο, καθώς υπάρχει περίπτωση να οξειδωθεί, να τροποποιηθούν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του και να μειωθεί η θρεπτική αξία του.

Οι εδώδιμες μεμβράνες από φρούτα και λαχανικά έχουν από τη φύση τους καλό φραγμό στο μη πολικό οξυγόνο. Αυτό οφείλεται κυρίως στα πολικά υδροκολλοειδή συστατικά που περιέχουν φυσικά, αλλά και σε αυτά που προστίθενται ως συνδετικά μέσα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την προστασία και σταθερότητα των ευαίσθητων τροφίμων στην οξείδωση, αλλά και στη μείωση του ρυθμού αναπνοής (Wang et al., 2011).

Επιπλέον, μελετήθηκαν οι ιδιότητες των μεμβρανών από μήλο, οι οποίες είχαν εξαιρετικές ικανότητες φραγμού στο οξυγόνο σε χαμηλές έως μέτριες υγρασίες, αλλά μειονεκτούσαν όσον αφορά τις ικανότητες φραγμού στους υδρατμούς (McHugh et al, 2000).

A.5.5. Θερμικές Ιδιότητες

Η κινητικότητα των αλυσίδων των πολυμερών καθορίζει τα φυσικά χαρακτηριστικά της τελικής μεμβράνης. Αυτό με τη σειρά του οφείλεται στην κίνηση των ατόμων όπου αναμένεται να αυξάνεται με τη θερμοκρασία. Έτσι,

άλλοτε είναι σκληρή και εύθρυπτη και άλλοτε συμπεριφέρεται ως παχύρρευστο ρευστό.

Αξίζει να αναφερθεί ότι έχει παρατηρηθεί μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μεταπτώσεως T_g σε μεμβράνες από πολτό μάνγκο με άμυλο και ακόμη μεγαλύτερη μείωση της T_g σε πολτό μπανάνας με πηκτίνη. Ο παράγοντας αυτός είναι σημαντικός, καθώς επηρεάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες των καταψυγμένων και των χαμηλής υγρασίας τροφίμων (όπως οι βρώσιμες μεμβράνες). Μείωση της T_g σημαίνει μεγαλύτερη ελευθερία κινήσεων των αλυσίδων του πολυμερούς, επομένως αυξημένη ελαστικότητα. Επίσης, η παρουσία πλαστικοποιητών μικρού μοριακού βάρους μειώνει την τιμή T_g ενός πολυμερούς (Λάζου, 2019). Από χημική άποψη το χαρακτηριστικό της ελαστικότητας είναι ανεπιθύμητο, διότι μπορεί να οδηγήσει σε υψηλή αλληλεπίδραση των μορίων. Ωστόσο, για τις εδώδιμες μεμβράνες αποτελεί πλεονέκτημα αφού η ελαστικότητα μπορεί να διατηρηθεί και σε συνθήκες κατάψυξης, κάτι που είναι χρήσιμο στη συσκευασία των τροφίμων. Κατά τη παραγωγή σε βιομηχανική κλίμακα προτείνεται να τηρούνται θερμοκρασίες μικρότερες από εκείνες που προκαλούν υποβάθμιση του προϊόντος, παρά τις ανάγκες για μείωση του χρόνου επεξεργασίας, του κόστους και αύξηση της απόδοσης. Σε γενικές γραμμές οι θερμικές ιδιότητες των πολτών φρούτων και των άλλων υλικών που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των βρώσιμων μεμβρανών δεν περιλαμβάνονται στις περισσότερες έρευνες. Παρόλα αυτά, αποτελεί έναν βασικό παράγοντα που πρέπει να προσδιοριστεί ώστε να καθοριστούν οι ορθές διεργασίες και να αξιολογηθεί η δυνατότητα υλοποίησης σε βιομηχανική κλίμακα (Otoni et al., 2017).

A.5.6. Θρεπτικές Ιδιότητες

Οι βρώσιμες μεμβράνες από φρούτα και λαχανικά έχουν τις μοναδικές ιδιότητες να περιέχουν θρεπτικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά διαχωρίζοντάς τες από τις συμβατικές μεμβράνες των πλαστικών πολυμερών. Παράδειγμα αποτελεί η προσθήκη 1 γραμμαρίου αμύλου σε ασερόλα. Σε αυτά τα φιλμ βρέθηκε η ποσότητα της βιταμίνης C και του β-καροτενίου αρκετές φορές μεγαλύτερη από αυτή που συστήνεται για την ημερήσια πρόσληψη. Έτσι, οι μεμβράνες από

ασερόλα θα μπορούσαν να αποτελέσουν μια εναλλακτική πηγή πρόσληψης αυτών των θρεπτικών συστατικών (Otoni et al., 2017).

A.5.7. Αντιμικροβιακές Ιδιότητες

Κάποια από τα λειτουργικά χαρακτηριστικά που υπάρχουν ως συνοδές ουσίες στις μεμβράνες από φρούτα και λαχανικά αφορούν αντιμικροβιακούς παράγοντες. Οι ουσίες αυτές μπορεί να βρίσκονται ακινητοποιημένες στα μόρια της μεμβράνης και να δρουν όταν έρχονται σε επαφή με το τρόφιμο, είτε να απελευθερώνονται σταδιακά στο περιεχόμενο προϊόν. Οι αντιμικροβιακές ιδιότητες των μεμβρανών παρέχουν ένα σημαντικό φραγμό στην επιφάνεια του τροφίμου όπου μπορεί να επιδράσει αποτελεσματικά στην ανάπτυξη αλλοιογόνων μικροοργανισμών (Zhang, W. et al., 2021). Μία χρήσιμη τεχνική είναι η σύγκριση της αντιμικροβιακής δράσης στο διάλυμα της χύτευσης με την αντιμικροβιακή δράση της αποξηραμένης μεμβράνης, ώστε να αξιολογείται η επίδραση της ξήρανσης στους αντιμικροβιακούς παράγοντες του τελικού προϊόντος (Otoni et al., 2017).

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε εξετάσθηκε η δραστηριότητα ενός διαλύματος από πολτό μήλου στο οποίο ενσωματώθηκαν αιθέρια έλαια από ρίγανη, λεμονόχορτο ή κανέλλα έναντι του βακτηρίου *E.coli O157:H7*. Την μεγαλύτερη αντιμικροβιακή δράση έδειξε να έχει το αιθέριο έλαιο της ρίγανης ακόμη και στη μικρότερη συγκέντρωση, ενώ το έλαιο της κανέλλας χρειάστηκε περισσότερη ώρα για να δράσει. Οι αποξηραμένες μεμβράνες του ίδιου διαλύματος ελέγχθηκαν επίσης έναντι του βακτηρίου *E.coli* του ίδιου στελέχους με το έλαιο της ρίγανης να έχει πάλι το καλύτερο αποτέλεσμα (Rojas-Grau et al., 2007).

Αποτελεσματική αντιμικροβιακή δράση βρέθηκε ότι έχει και η προσθήκη σκόνης από φλοιό ροδιού σε μεμβράνες από άμυλο. Συγκεκριμένα, είχε επίδραση και στους δύο μικροοργανισμούς που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη, *S. aureus* και *Salmonella*, με υψηλότερη δράση έναντι στον πρώτο (Ali et al., 2019).

Σε μεμβράνες που δημιουργήθηκαν από πηκτίνη και μούρα Acai, εντοπίστηκε πως βάσει των φυσικο-μηχανικών και αντιμικροβιακών ιδιοτήτων τους, απαιτείται να υπάρχουν και τα δύο συστατικά, καθώς λειτουργούν συνεργιστικά για τον έλεγχο του μικροοργανισμού *L. monocytogenes* (Espitia et al, 2014).

Άλλη μια έρευνα που διεξήχθη σε μεμβράνες με χιτοζάνη και αιθέριο έλαιο από φύλλα τσαγιού έδειξε ότι αντιμετώπιζαν αποτελεσματικά την ανάπτυξη της *Listeria monocytogenes* (Falguera et al, 2011).

B. Πειραματικό Μέρος

Οι πειραματικές διεργασίες πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Χημείας, Ανάλυσης και Σχεδιασμού Διεργασιών Επεξεργασίας Τροφίμων του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων. Τα τελευταία χρόνια υπάρχει αυξημένο ενδιαφέρον για την παραγωγή συσκευασιών τροφίμων τα οποία είναι βιοαποικοδομήσιμα, βιολογικής βάσης και φιλικά προς το περιβάλλον. Οι βρώσιμες μεμβράνες από φρούτα αποτελούν μία καινοτόμο λύση, όχι μόνο επειδή δίνεται η ευκαιρία να αξιοποιηθούν τα απόβλητα της βιομηχανίας τροφίμων και να μειωθεί η χρήση των ολοένα ελαττούμενων πετρελαιοχημικών πόρων, αλλά προσφέρουν και ένα μεγάλο εύρος θρεπτικών συστατικών, λόγω της φύσης τους. Σε αυτή την πτυχιακή εργασία επιλέχθηκε να αναπτυχθούν μεμβράνες με βάση την ελληνική σαλάτα, ορμώμενοι από την παράδοση του τόπου μας όσον αφορά τις διατροφικές μας συνήθειες που στηρίζονται στην Μεσογειακή διατροφή. Πιο συγκεκριμένα, τα βασικά συστατικά είναι ο τοματοπολτός και εκχυλίσματα από αγγούρι, πιπεριά και κρεμμύδι. Σε αυτό το μίγμα δε θα μπορούσε να λείπει το ελαιόλαδο, το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως σε κάθε ελληνική συνταγή. Ακόμη, ένας τρόπος για την προσθήκη ρίγανης ήταν με την μορφή ριγανέλαιου. Οι πολυσακχαρίτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η πηκτίνη για τη δημιουργία του κολλοειδούς πλέγματος και το κόμμι γκουάρ ως σταθεροποιητής του γαλακτώματος. Δοκιμάστηκαν διάφορες αναλογίες των ανωτέρω συστατικών, μέχρι η παραγόμενη μεμβράνη να έχει τα βέλτιστα χαρακτηριστικά. Σκοπός ήταν η παραγωγή μεμβρανών τέτοιων ώστε να μπορούν να προσεγγίσουν ή και να συγκριθούν με τις συμβατικές μεμβράνες όσον αφορά τις ιδιότητές τους. Οι έλεγχοι που πραγματοποιήθηκαν αφορούσαν τη διαπερατότητα στους υδρατμούς, τις μηχανικές ιδιότητες και την ισόθερμο ρόφησης.

B.1. Υλικά και μέθοδοι

Παραγωγή του μίγματος από το οποίο σχηματίστηκαν οι μεμβράνες ελληνικής σαλάτας (Preparation of the greek salad film forming solution).

Τα κύρια συστατικά ήταν πάστα τομάτας σε κονσέρβα (ΚΥΚΝΟΣ, 30% στερεά, 31°Brix) που αγοράστηκε από super market και χυμός αγγουριού, πιπεριάς και κρεμμυδιού. Τα λαχανικά αγοράστηκαν από το super market και αφού πλύθηκαν, πολτοποιήθηκαν ξεχωριστά σε οικιακό μπλέντερ. Ο πολτός κάθε λαχανικού διηθήθηκε με τουλουπάνι και ασκώντας πίεση με τα χέρια ώστε να ληφθεί χυμός κατά το δυνατόν χωρίς ίνες και στερεά σωματίδια. Μετά από προκαταρκτικά πειράματα που αφορούσαν τη γεύση του μίγματος καταλήξαμε στην ακόλουθη σύσταση για το μίγμα των χυμών: 30 g χυμός αγγουριού, 20 g χυμός πιπεριάς και 10 g χυμός κρεμμυδιού (περιεκτικότητα σε στερεά του μίγματος 4,0%). Στο μίγμα προστίθετο και 0,5 g διαλύματος ριγανελαίου σε ελαιόλαδο (*Origanum Vulgaris Hirtum*, BioLand, Ελληνικό Βιολογικό Ριγανέλαιο). Παρασκευαζόταν επίσης διάλυμα πηκτίνης μήλου (Sigma Pectin from apple 50-75% esterification HM) σε νερό 4,8% w/w διαλύοντας σε 60g θερμό νερό θερμοκρασίας 90°C 3,0 g πηκτίνης υπό έντονη ανάδευση (19.000 rpm και 22.000 rpm) με ομογενοποιητή υψηλής ταχύτητας Turrax (Ultra Turrax T25 Basic, IKA LABORTECHNIK). Στο διάλυμα της πηκτίνης υπό συνεχή ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα και πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα (Witeg MSH-20A, Germany) προστίθεντο σταδιακά 30 g πάστα τομάτας. Τα διαφορετικά διαλύματα παρουσιάζονται στην *Εικόνα 2*. Το διάλυμα τομάτας-πηκτίνης ενώνονταν με το διάλυμα των λαχανικών και ο προκύπτων πολτός ομογενοποιούνταν στον ομογενοποιητή υψηλής ταχύτητας Turrax για 1 min στα 11000 rpm και κατόπιν για 2 min στα 22000 rpm. Ακολουθούσε απαέρωση του πολτού σε φούρνο κενού (Heraeus Instruments Vacutherm, VT 6025, Germany) για περίπου 10 min σε θερμοκρασία 70°C και ο πολτός ήταν έτοιμος για χύτευση. Λαμβανόταν επίσης δείγμα του πολτού για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητάς του σε στερεά και της πυκνότητάς του.

Στις μεμβράνες που περιείχαν και ελαιόλαδο, το εξαιρετικά παρθένο ελαιόλαδο (Άλτις Κλασικό 1Lt) προστίθετο στο διάλυμα των λαχανικών (4 g ελαιόλαδο στα 60 g χυμού αγγουριού, πιπεριάς και κρεμμυδιού). Ακολουθούσε ομογενοποίηση του μίγματος στον ομογενοποιητή υψηλής ταχύτητας Turrax για 1 min στα 11000 rpm και κατόπιν για 2 min στα 22000 rpm. Το γαλάκτωμα (coarse emulsion) στην

συνέχεια υπεβάλλετο σε ομογενοποίηση με υπερήχους (20 kHz) για 12,3 min, με ισχύ 50% επί της συνολικής (συσκευή υπερήχων υψηλής έντασης Bandelin electronic, UW 2070 – Bandelin Sonopuls HD 2070) με κυλινδρικό στέλεχος από κράμα τιτανίου. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνταν νανογαλάκτωμα του ελαίου στον χυμό. Κατά τη διάρκεια της δημιουργίας του νανογαλακτώματος με υπερήχους ο χυμός ήταν μέσα σε παγόλουτρο ώστε να μην αυξηθεί η θερμοκρασία του. Κατόπιν το γαλάκτωμα ελαιολάδου στον χυμό λαχανικών ενωνόταν με το διάλυμα τομάτας-πηκτίνης και ακολουθείτο η παραπάνω περιγραφείσα πορεία.

Στις μεμβράνες που περιείχαν και guar gum παρασκευαζόταν ξεχωριστά το 1,5% w/w διάλυμα guar gum σε νερό υπό έντονη ανάδευση με οικιακό μπλέντερ χειρός (Homa, Model: HBS-1000J Cadis) 1000 W. 100 g απ' αυτό το διάλυμα προστίθετο στο διάλυμα τομάτας-πηκτίνης. Ένα χαρακτηριστικό σχεδιάγραμμα φαίνεται στην *Εικόνα 5*.



Εικόνα 2 : Απεικονίζονται από αριστερά προς τα δεξιά: Διάλυμα χυμών λαχανικών και ελαίων μετά τον υπέρηχο, διάλυμα τοματοπολλτού και πηκτίνης, διάλυμα guar gum

Η σύσταση των πολτών από τους οποίους παρασκευάστηκαν τα 4 είδη μεμβρανών ελληνικής σαλάτας παρουσιάζεται στον *Πίνακα 2*. Ο κωδικός ΧG+ΧΛ σημαίνει χωρίς guar gum και χωρίς ελαιολάδο, ο κωδικός ΧG+ΜΛ χωρίς guar

gum με ελαιόλαδο, ο MG+ΧΛ με guar gum και χωρίς ελαιόλαδο και ο MG+ΜΛ με guar gum και με ελαιόλαδο.

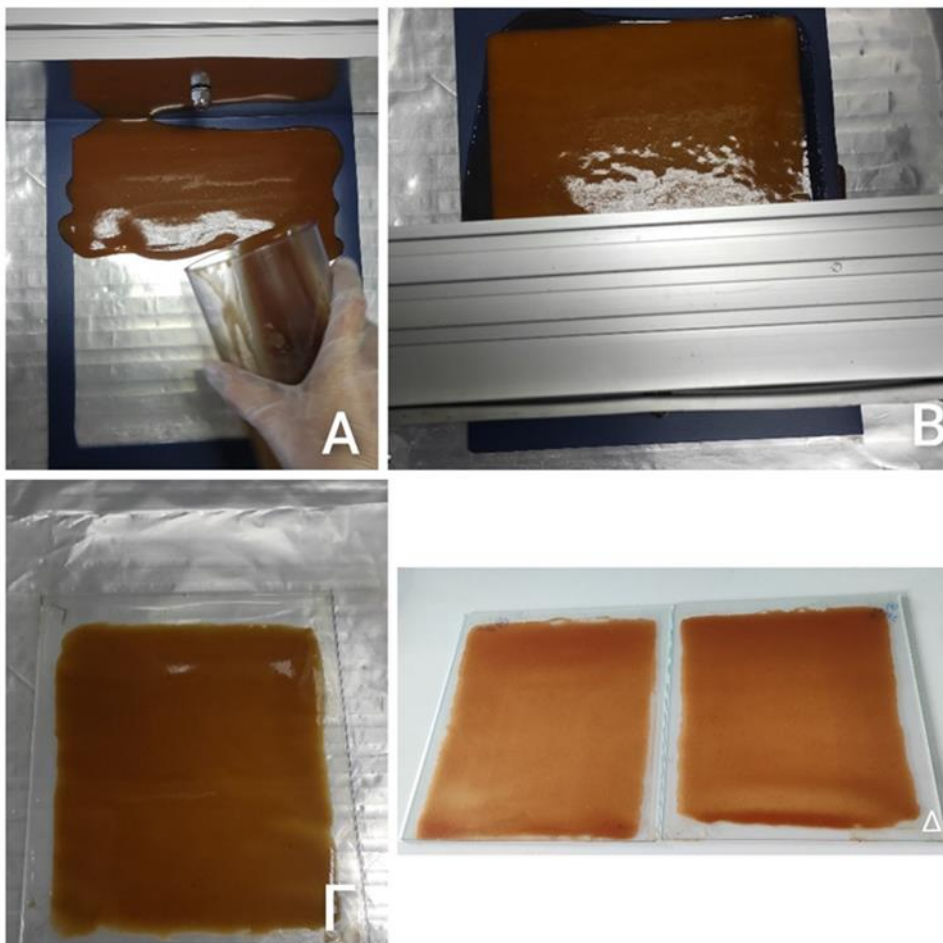
Πίνακας 2: Σύσταση πολτών προς παραγωγή μεμβρανών

Συστατικά	ΧG+ΧΛ	ΧG+ΜΛ	ΜG+ΧΛ	ΜG+ΜΛ
Χυμός αγγουριού	30 g	30 g	30 g	30 g
Χυμός πιπεριάς	20 g	20 g	20 g	20 g
Χυμός κρεμμυδιού	10 g	10 g	10 g	10 g
Διάλυμα οριγανελαιίου	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Πηκτίνη	3,0 g	3,0 g	3,0 g	3,0 g
Νερό για διάλυση πηκτίνης	60 g	60 g	60 g	60 g
Πάστα τομάτας	30 g	30 g	30 g	30 g
Ελαιόλαδο	-	4 g	-	4 g
Guar gum	-	-	1,5 g	1,5 g
Νερό για διάλυση guar gum	-	-	98,5 g	98,5 g
Πυκνότητα πολτού (g/mL)	-	1,05	-	1,00
% περιεκτικότητα σε νερό του πολτού	92,8	88,0	94,6	90,0

Χύτευση και Ξήρανση

Η χύτευση του απαερωμένου πολτού γινόταν πάνω σε γυάλινη πλάκα καλυμμένη με φιλμ από PET στη συσκευή χύτευσης του εργαστηρίου. Πάνω στο φιλμ του PET τοποθετείτο πλαστικό πλαίσιο πάχους 0,75 mm ώστε η επίστρωση να γίνεται στο εσωτερικό του πλαισίου και η τελική μεμβράνη να έχει διαστάσεις 21 x 24 cm. Η απόσταση του μαχαιριού της συσκευής χύτευσης από την επιφάνεια του φιλμ από PET ρυθμιζόταν στα 1,40 mm. Κατά τη χύτευση η θερμοκρασία του πολτού ήταν πάντα μεγαλύτερη των 40°C. Η μάζα του πολτού πάνω στην πλάκα κυμαινόταν μεταξύ 80 και 100 g και το υπολογιζόμενο πάχος του πολτού ήταν μεταξύ 1,50 και 2,00 mm. Ακολούθως οι πλάκες με τον πολτό τοποθετούνταν σε ξηραντήρα σήραγγας (Tray Drier, Armfield, Siemens, 5 SM1 314-0 RCCB) στον οποίο ατμοσφαιρικός αέρας θερμαίνονταν με αντιστάσεις στους 60°C και διοχετεύονταν παράλληλα προς την επιφάνεια του πολτού με ταχύτητα περίπου 1,5 m/s. Στην *Εικόνα 3* απεικονίζονται οι διαδικασίες χύτευσης. Οι πλάκες με το ξηρό φιλμ απομακρύνονταν από τον ξηραντήρα όταν οπτικά διαπιστωνόταν ότι

είχε ξηραθεί τελείως η επιφάνειά τους. Η ξήρανση γενικά διαρκούσε περί τις 2 ώρες. Μετά την ξήρανση πλάκα και μεμβράνη αφήνονταν εκτεθειμένες για μια μέρα σε θερμοκρασία και υγρασία περιβάλλοντος για να εξισορροπήσουν με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Ακολουθούσε αφαίρεση της μεμβράνης από την πλάκα, όπως φαίνεται στην *Εικόνα 4*, μέτρηση του πάχους και της περιεκτικότητάς της σε υγρασία και αποθήκευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ανάμεσα σε δυο φύλλα ρυζόχαρτου και μέσα σε πλαστική διαφάνεια.



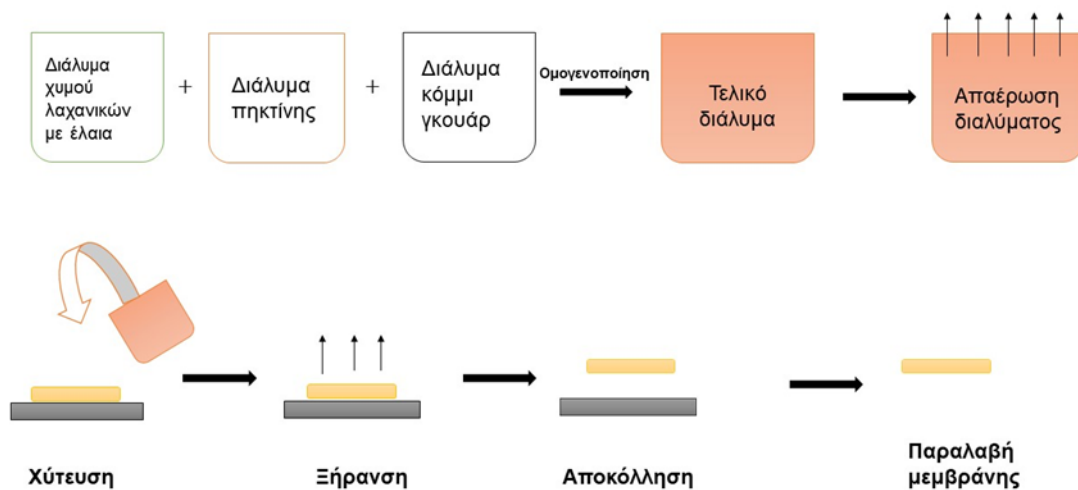
Εικόνα 3 : Παραγωγή μεμβράνης από πολτό φρούτων με τη μέθοδο της ασυνεχούς χύτευσης. (Α) Χύτευση του μίγματος (Β) Επίστρωση του μίγματος σε γυάλινη επιφάνεια με λεπίδα ελεγχόμενου πάχους (Γ) Ολοκλήρωση επίστρωσης (Δ) Παραλαβή μεμβράνης

Επιπλέον, άλλη μια πειραματική διαδικασία που διεξήχθη περιλαμβάνει την προσθήκη 4 g μαλτοδεξτρίνης στον πολτό ΧG+ΜΛ με τα συστατικά που αναγράφονται στον *Πίνακα 2*. Ωστόσο, τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά

ως προς τη συγκράτηση του ελαιόλαδου, καθώς η τελική μεμβράνη ήταν πολύ λιπαρή. Έτσι, η ιδέα για παραγωγή μεμβρανών με αυτό το συστατικό απορρίφθηκε.



Εικόνα 4: Αποκόλληση μεμβρανών από τις γυάλινες πλάκες μετά από εξισορρόπηση της υγρασίας με το περιβάλλον



Εικόνα 5: Διάγραμμα πειραματικής πορείας

B.2. Έλεγχοι

B.2.1. Διαπερατότητα στους υδρατμούς

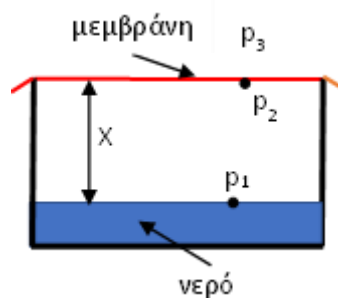
Για τον προσδιορισμό του συντελεστή διαπερατότητας στους υδρατμούς των μεμβρανών ελληνικής σαλάτας χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη σταθμική μέθοδος των κυπέλλων, όπως αυτή τροποποιήθηκε από τους McHugh et al (1993).

Για τον έλεγχο αυτόν έγινε χρήση ενός κλιματικού θαλάμου (Binder, 9020-0150, Germany), στον οποίο τοποθετήθηκαν στο μεσαίο ράφι 5 ανεμιστήρες ώστε η κάθετη ροή του αέρα πάνω από τα κύπελλα, που βρίσκονταν στο κάτω ράφι, να είναι μεγαλύτερη από 2,5 m/s (McHugh et al, 1993) και να διασφαλίζεται η ομοιομορφία της σχετικής υγρασίας του αέρα στον θάλαμο. Η θερμοκρασία στον θάλαμο διατηρείται στους 25°C και η σχετική υγρασία στο 0%. Στο πάνω ράφι του θαλάμου και στο κάτω ράφι, εκατέρωθεν των κυπέλλων με τα δείγματα των μεμβρανών, είχε τοποθετηθεί πάνω σε πλέγμα στρώμα κόκκων αναγεννημένου άνυδρου CaSO₄ (Drierite DESICCANT-ANHYDROUS INDICATING DRIERITE, MANUFACTURED IN U.S.A BY W.A HAMMOND DRIERITE COMPANY, LTD) και κόκκων αναγεννημένου σιλικατζέλ (Silica gel with indicator, (orange gel), granulate, Made in Germany, 2021). Περιοδικά μετριόταν η θερμοκρασία και η σχετική υγρασία του αέρα του θαλάμου με ανεμόμετρο (AN340 MINI VANE ANEMOMETER/ PSYCHROMETER/ LOGGER) ενώ παράλληλα παρακολουθούνταν και οι σχετικές ενδείξεις του θαλάμου. Παρέμεναν δε σταθερές στους 25°C και 0% καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Κατασκευάστηκαν κύπελλα (κυάθια) σύμφωνα με την περιγραφή της McHugh et al (1993). Κάθε κυάθιο διαθέτει μια κυκλική οπή διαμέτρου 5 cm. Σε κάθε κυάθιο προστίθεται απεσταγμένο νερό (5 mL) και ακολούθως τοποθετείται πάνω στην κυκλική οπή το δείγμα του εξεταζόμενου φιλμ διαστάσεων 6,0x6,0 cm ώστε να την καλύπτει πλήρως. Πάνω από την μεμβράνη τοποθετείται δίσκος με οπή διαμέτρου 5 cm, ο οποίος στηριζόταν πάνω στο κύπελλο με 4 βίδες. Πριν από την τοποθέτηση του δείγματος του φιλμ, οι επιφάνειες του κυπέλλου και του δίσκου που έρχονται σε επαφή με το φιλμ είχαν καλυφθεί με λεπτό στρώμα βαζελίνης.

Στη συνέχεια, τα 6 κύπελλα με το εξεταζόμενο δείγμα μεμβράνης τοποθετούνταν στον κλιματικό θάλαμο, από τον οποίο αφαιρούνταν κάθε 1 ώρα, ζυγίζονταν και

επανατοποθετούνταν στον θάλαμο. Οι ζυγίσεις γίνονταν σε διάστημα 8 ωρών και γενικά μόνιμη κατάσταση επιτυγχανόταν σε μια ώρα.

Από την ελάττωση του βάρους κάθε κυπέλου συναρτήσε του χρόνου υπολογίστηκε το ποσό των υδρατμών Q (σε g) που διαπέρασε την επιφάνεια A της μεμβράνης συναρτήσε του χρόνου t. Από τη γραφική παράσταση του Q ως προς t υπολογίστηκε η κλίση και κατόπιν ο PMY (Ρυθμός Μεταφοράς Υδρατμών) σε g/(m² h) ως: PMY = (κλίση)/A. Για τον υπολογισμό του συντελεστή διαπερατότητας εφαρμόστηκε η μέθοδος διόρθωσης των McHugh et al (1993) κατά την οποία, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, στις βρώσιμες λόγω του μεγάλου PMY η p₂ δεν είναι ίση με την p₁.



Η μερική πίεση των υδρατμών p₂ στην κάτω επιφάνεια της μεμβράνης υπολογίστηκε, θεωρώντας διάχυση των υδρατμών σε στάσιμο αέρα στην απόσταση X της επιφάνειας του νερού από την κάτω επιφάνεια της μεμβράνης, από την εξίσωση:

$$p_2 = P - (P - p_1) \cdot \left(\exp \left[\frac{PMY \cdot R \cdot T \cdot X}{P \cdot D \cdot MW_{water}} \right] \right)$$

όπου:

P = ολική πίεση = ατμοσφαιρική = 101,325 kPa

p₁ = μερική πίεση των υδρατμών στην επιφάνεια του νερού στο κουπάκι = τάση ατμών του καθαρού νερού στους 25°C = 3,17 kPa

p₂ = μερική πίεση των υδρατμών στην κάτω επιφάνεια της μεμβράνης

D = συντελεστής διάχυσης υδρατμών στον αέρα στους 25°C = 2,5x10⁻⁵ m²/s = 9,0x10⁻² m²/h

MW_{water} = 18,015 g/mol

R = 0,008314 $\frac{\text{kPa m}^3}{\text{mol K}}$ και T=298 K

όπου p₂ σε kPa, PMY σε g/(m² h) και X σε m.

Η δε σχετική υγρασία στην κάτω επιφάνεια της μεμβράνης είναι:

$$(RH)_2 = p_2/p_1 \times 100 = p_2/3,17 \times 100$$

Τέλος ο συντελεστής διαπερατότητας στους υδρατμούς WVP (water vapor permeability), υπολογίστηκε από την εξίσωση:

$$WVP = \frac{PMY}{p_2 - p_3} \cdot L = \frac{PMY \cdot L}{p_2}$$

όπου p_2 σε kPa, PMY σε $g/(m^2 \cdot h)$ και L το μέσο πάχος της μεμβράνης σε mm.

Οι μονάδες του WVP είναι: $\frac{g \cdot mm}{kPa \cdot h \cdot m^2}$

B.2.2. Μηχανικές Ιδιότητες

Με τον όρο μηχανικές ιδιότητες εννοούμε την εφαρμογή δύναμης εφελκυσμού F σε μία επιφάνεια A_0 από ένα συγκεκριμένο σώμα με μήκος L_0 . Αποτέλεσμα της εφαρμογής της δύναμης είναι η παραμόρφωση ε . Στην καταπόνηση σε εφελκυσμό η τάση εφελκυσμού σ ($\sigma = \frac{F}{A}$) (A =επιφάνεια κάθετη προς την A_0) προκαλεί αύξηση του μήκους του σώματος κατά ΔL . Έτσι, η παραμόρφωση ε λόγω εφελκυσμού ορίζεται : $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$ (Παπαδάκης, 2018).

Για το συγκεκριμένο πείραμα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που περιγράφεται από τους Du et al (2008) με μικρές παραλλαγές. Από κάθε φιλμ κόπηκαν 8 έως 12 λωρίδες μήκους 70 mm και πλάτους 20 mm και τοποθετήθηκαν σε γυάλινο ξηραντήρα που περιείχε κορεσμένο διάλυμα $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ όπως απεικονίζεται στην *Εικόνα 6*. Ο ξηραντήρας τοποθετήθηκε σε κλιματικό θάλαμο που διατηρούνταν στους 25°C. Τα δείγματα των μεμβρανών παρέμειναν στον ξηραντήρα για 48 ώρες ώστε να εξισορροπήσουν και να αποκτήσουν $a_w=0,33$. Η καταπόνηση σε εφελκυσμό των δειγμάτων έγινε στον αναλυτή υφής TA-XT2i (Stable Microsystems Ltd) εφοδιασμένο με tensile grips και load cell 5 kg. Πριν τη δοκιμή μετρίονταν το πάχος του δείγματος. Ακολούθως τα άκρα των λωρίδων στερεώνονταν στις δυο σιαγόνες. Το αρχικό μήκος του δείγματος L_0 (απόσταση ανάμεσα στις σιαγόνες) ρυθμιζόταν στα 50 mm και η ταχύτητα ανύψωσης του κινούμενου βραχίονα στα 0,12 mm/s (=7,2 mm/min). Από το διάγραμμα της δύναμης F (σε N) ως προς τον χρόνο ανύψωσης του βραχίονα t (σε s) και με τη βοήθεια του software του αναλυτή υφής προσδιορίζονταν για κάθε δείγμα η

δύναμη F στο σημείο θραύσης, ο αντίστοιχος χρόνος θραύσης καθώς και η κλίση dF/dt (σε N/s) στο αρχικό ευθύγραμμο τμήμα του διαγράμματος.

Για την κατασκευή του διαγράμματος τα δείγματα εφελκύνονται με σταθερή ταχύτητα, καθορίζοντας έτσι την αύξηση του μήκους τους, ενώ συγχρόνως μετρείται η δύναμη που απαιτείται για τον εφελκυσμό με σταθερή ταχύτητα (Παπαδάκης, 2018).

Από τις παραπάνω μετρήσεις υπολογίζονταν η επιφάνεια διατομής A_0 σε m^2 , η αντοχή σε εφελκυσμό (Tensile Strength TS) = (Δύναμη θραύσης)/ A_0 σε MPa, η επί τοις % παραμόρφωση στη θραύση (% Elongation at break) = [(Χρόνος θραύσης) x (ταχύτητα ανύψωσης βραχίονα) x 100/ L_0], και το μέτρο της ελαστικότητας (Elastic Modulus) (σε MPa) = $\{(dF/dt) \times L_0\} / \{A_0 \times (\text{ταχύτητα ανύψωσης βραχίονα})\}$.



Εικόνα 6: Τα δείγματα των μεμβρανών κομμένα σε λωρίδες τοποθετημένα σε ξηραντήρια με $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

B.2.3. Ισόθερμοι Ρόφησης

Η σχέση μεταξύ της ολικής περιεκτικότητας νερού και της αντίστοιχης ενεργότητας ύδατος σε μία περιοχή, σε σταθερή θερμοκρασία, δίνει μία ισόθερμο ρόφησης υγρασίας. Οι πληροφορίες που λαμβάνονται από τις ισόθερμους ρόφησης είναι χρήσιμες για δύο λόγους: πρώτον για τις διεργασίες συμπύκνωσης και αφυδάτωσης των τροφίμων, επειδή η ευκολία ή δυσκολία απομάκρυνσης του νερού σχετίζεται με την ενεργότητα ύδατος και δεύτερον για την εκτίμηση της σταθερότητας των τροφίμων (Λάζος και Λάζου, 2016). Ως ενεργότητα ύδατος ορίζεται ο λόγος της τάσης των ατμών ενός υδατικού διαλύματος προς την τάση των ατμών του καθαρού νερού.

Η προετοιμασία των μεμβρανών για το συγκεκριμένο έλεγχο απαιτεί τεμαχισμό 7g από την κάθε μεμβράνη και τοποθέτησή τους σε γυάλινο ξηραντήρα με P_2O_5 για 21 ημέρες, ώστε να εξασφαλιστεί η πλήρης ξήρανση του δείγματος. Με το πέρας αυτού του χρονικού διαστήματος το δείγμα κονιοποιείται. Από αυτό, μεταφέρονται περίπου 0,2 g σε προζυγισμένα φιαλίδια ζυγίσεως όπου διανέμονται ανά 3 σε 5 γυάλινους ξηραντήρες που περιείχαν κορεσμένα διαλύματα αλάτων. Η ζύγιση αυτή και η μεταφορά τους στα φιαλίδια πραγματοποιούσαν στον αναλυτικό ζυγό της *Εικόνας 7*. Έτσι, δημιουργούνται διαφορετικές σχετικές υγρασίες RH. Τα άλατα αυτά είναι τα NaCl, KNO_3 , $MgCl_2$, $LiCl_2$, $Mg(NO_3)_2$ με σχετικές υγρασίες 75%, 94%, 33%, 11,3%, 53% αντίστοιχα (Λάζος και Λάζου, 2016). Σε αυτά τα περιβάλλοντα παραμένουν για 21 ημέρες ακόμη στους 25°C που εξασφαλίζεται από τον κλιματικό θάλαμο (Climacell, Medcenter Einrichtungen GmbH, MMM-Group). Το τελικό στάδιο τη διαδικασίας περιλαμβάνει μέτρηση των μαζών και μετακίνηση των δειγμάτων σε θάλαμο κενού (ίδιος με εκείνον που πραγματοποιείται η απαέρωση του μίγματος την μεμβράνης) έως σταθεροποίησης της μάζας τους.



Εικόνα 7: Ζύγιση κονιοποιημένου δείγματος και μεταφορά στα προζυγισμένα φιαλίδια

Τα δεδομένα που συλλέγονται είναι οι μάζες των φιαλιδίων και των δειγμάτων που μετρούνται καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας. Με βάση αυτά υπολογίζονται τα ξηρά στερεά, η ενεργότητα ύδατος και η περιεκτικότητα της υγρασίας των μεμβρανών. Έγινε για κάθε δείγμα το διάγραμμα της περιεκτικότητας σε υγρασία σε ξηρή βάση X ως προς την ενεργότητα ύδατος a_w του δείγματος ($=RH \text{ αέρα ξηραντήρα}/100$). Έτσι προέκυψαν οι ισόθερμες ρόφησης των μεμβρανών στους 25°C . Τέλος με τη βοήθεια ενός Excel spreadsheet έγινε προσαρμογή των εξισώσεων BET και GAB στα πειραματικά δεδομένα για κάθε μεμβράνη και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι C και X_m της εξίσωσης BET και οι παράμετροι C , k και X_m της εξίσωσης GAB. Πρόκειται για εξισώσεις οι οποίες δίνουν καλές προσαρμογές στοιχείων για μία ευρεία περιοχή τροφίμων (BET: $0,05 < a_w < 0,45$).

Εξίσωση BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Σε σταθερή θερμοκρασία και για $a_w < 0,45$ η εξίσωση BET είναι:

$$X = \frac{X_m C a_w}{(1 - a_w) (1 - a_w + C a_w)}$$

Ενώ για την προσαρμογή πειραματικών δεδομένων έχει τη μορφή:

$$\frac{a_w}{X (1 - a_w)} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C - 1}{X_m C} a_w,$$

όπου X η περιεκτικότητα του τροφίμου σε υγρασία σε ξηρή βάση (kg νερού/ kg ξηρών στερεών), X_m η περιεκτικότητα υγρασίας μονοστιβάδας σε ξηρή βάση (kg νερού/kg ξηρών στερεών) και C σταθερά (καθαρός αριθμός), εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία.

Άρα, η γραφική παράσταση του $\frac{a_w}{X (1 - a_w)}$ ως προς την a_w είναι ευθεία γραμμή

κλίση=slope και αποτέμνουσα =intercept:

$$\text{slope} = \frac{C - 1}{X_m C} \quad \text{intercept} = \frac{1}{X_m C}$$

Από τις τιμές των slope και intercept υπολογίζονται τα C και X_m :

$$C = 1 + \frac{\text{slope}}{\text{intercept}} \quad X_m = \frac{1}{C \cdot \text{intercept}}$$

Εξίσωση GAB (Guggenheim – Anderson - de Boer):

$$X = \frac{X_m C k a_w}{(1 - k a_w) (1 - k a_w + C k a_w)}$$

Και για την προσαρμογή πειραματικών δεδομένων έχει τη μορφή:

$$\frac{a_w}{X} = \alpha a_w^2 + \beta a_w + \gamma,$$

όπου οι σταθερές C και X_m έχουν την ίδια σημασία με τις C και X_m της BET. k είναι μια τρίτη παράμετρος για βελτίωση της προσαρμογής. Η σταθερά C ονομάζεται σταθερά Guggenheim. Η εξίσωση GAB χρησιμοποιείται συχνά στην τεχνολογία τροφίμων λόγω της εύκολης προσαρμογής της στα διάφορα

πειραματικά δεδομένα και του μεγάλου εύρους τιμών ενεργότητας ύδατος που καλύπτει ($0,05 < a_w < 0,9$) (Télliez-Pérez., et al., 2015).

Με πολυωνυμική μη γραμμική παλινδρόμηση του a_w/X ως προς a_w λαμβάνονται οι τιμές των συντελεστών α , β , γ του τριωνύμου όπου:

$$\alpha = \frac{k}{X_m} \left(\frac{1}{C} - 1 \right) \quad \beta = \frac{1}{X_m} \left(1 - \frac{2}{C} \right) \quad \gamma = \frac{1}{X_m C k}$$

Από τις τιμές των συντελεστών α , β , γ υπολογίζονται τα δ και ε :

$$\delta = \frac{\beta^2}{\alpha \gamma} \quad \varepsilon = \sqrt{\delta \cdot (\delta - 4)}$$

Και κατόπιν τα C , k , X_m

$$C = (\varepsilon - \delta + 4)/2 \quad k = \frac{\beta}{\gamma (C - 2)} \quad X_m = \frac{1}{\gamma C k}$$

B.2.4. Προσδιορισμός υγρασίας

Για τον προσδιορισμό υγρασίας των πολτών και μεμβρανών δείγματα παρέμεναν μέχρι σταθερού βάρους σε φούρνο κενού (Heraeus Instruments Vacutherm, VT 6025, Germany) στους 70°C και υπό πίεση μικρότερη των 40 mbar. Ο υπολογισμός περιλαμβάνει τη μέτρηση της μάζας του πολτού πριν την τοποθέτηση στο θάλαμο και μετά το πέρας 24 ωρών. Με την αφαίρεση των μαζών και τη διαίρεση του αποτελέσματος προς την αρχική μάζα επί τοις 100, προκύπτει το ποσοστό της υγρασίας του δείγματος.

B.2.5. Μέτρηση πάχους μεμβρανών

Με το όργανο χειρός (Interapid, Switzerland) σε πολλά σημεία και λαμβανόταν ο μέσος όρος των μετρήσεων. Η συγκεκριμένη μέτρηση λαμβάνει χώρα στην προετοιμασία για τον έλεγχο της διαπερατότητας στους υδρατμούς και στις μηχανικές ιδιότητες. Πραγματοποιείται μετά την εξισορρόπηση υγρασίας της ξηραμένης μεμβράνης που είναι στην πλάκα και του περιβάλλοντος.

B.2.6. Προσδιορισμός πυκνότητας

Με τη χρήση ογκομετρικού κυλίνδρου γνωστής μάζας μετρώνται 100 mL πολτού. Έπειτα, υπολογίζεται η μάζα του δείγματος των 100 mL και σύμφωνα με τον τύπο $\rho = \frac{m}{V}$ προκύπτει η πυκνότητα σε g/mL.

B.3. Στατιστική Επεξεργασία

Για τον έλεγχο της σημαντικότητας της επίδρασης των ανεξάρτητων μεταβλητών μεταξύ των μέσων όρων των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η Ανάλυση Διακύμανσης (ANOVA) κατά ένα ή κατά δύο παράγοντες, αναλόγως τα συγκρινόμενα δείγματα. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε το πακέτο Ανάλυση Δεδομένων του Microsoft Excel.

B.4. Αποτελέσματα και συζήτηση

B.4.1. Διαπερατότητα στους υδρατμούς

Τα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα εφόσον όλοι οι έλεγχοι έγιναν σε σταθερές συνθήκες. Η μόνη μεταβλητή είναι τα πάχη των δειγμάτων, χωρίς όμως μεγάλες διακυμάνσεις. Πραγματοποιήθηκε, επίσης, και επαναληπτικός έλεγχος στο κάθε είδος μεμβράνης (προσθήκη guar και ελαιολάδου/προσθήκη guar χωρίς ελαιολάδο). Με την επεξεργασία των αποτελεσμάτων και την εφαρμογή της μεθόδου διόρθωσης (McHugh, T. H., et al., 1993) φάνηκε ότι το ελαιολάδο δεν προσφέρει σημαντικά έως καθόλου στη μείωση του συντελεστή διαπερατότητας στους υδρατμούς. Παρόλο που τα μόρια των υδρατμών είναι πολικά, ενώ του ελαιολάδου λιγότερο πολικά, αυτό δεν συντέλεσε στην αύξηση της αδιαπερατότητας της μεμβράνης στους υδρατμούς.

Από την στατιστική ανάλυση (ανάλυση διακύμανσης κατά ένα παράγοντα και τον έλεγχο t δύο δειγμάτων με υποτιθέμενες άνισες διακυμάνσεις) προέκυψε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στις διαπερατότητες στους υδρατμούς των δυο ειδών μεμβρανών.

Πίνακας 3: Δεδομένα και αποτελέσματα ελέγχου διαπερατότητας στους υδρατμούς

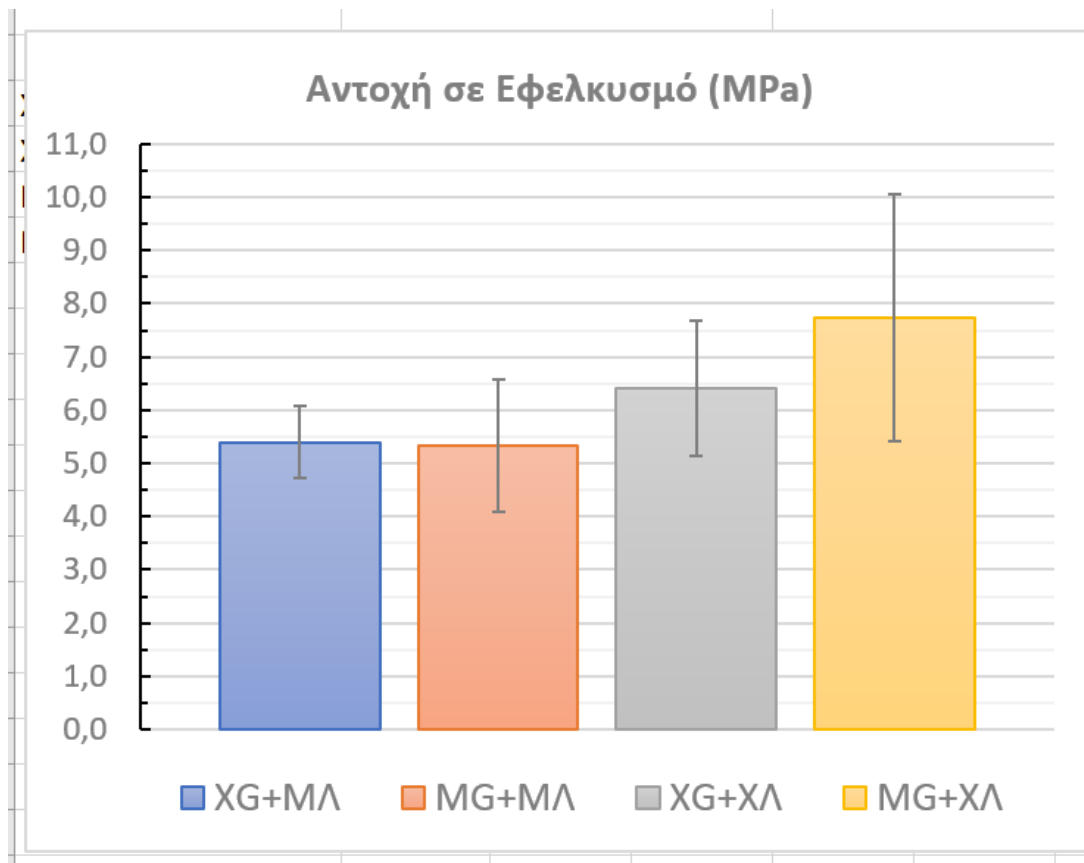
	Πάχος μεμβράνης (μm)	RH κάτω επιφάνεια φιλμ	Διαπερατότητα g mm kPa ⁻¹ h ⁻¹ m ⁻²
MG+ΜΛ	130 ± 7	79,0 ± 0,5	1,93 ± 0,09
MG+ΧΛ	120 ± 9	77,4 ± 0,9	1,92 ± 0,20

Η προσπάθεια ενσωμάτωσης του ελαιολάδου είχε ως σκοπό τη μείωση του ανωτέρω συντελεστή λόγω της αντίθετης πολικότητας των συστατικών. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3, αυτό δεν επιτεύχθηκε. Άρα, στη συγκεκριμένη συνταγή το ελαιόλαδο δεν λειτούργησε συνεργιστικά προς αυτή την κατεύθυνση. Αντίθετη με αυτά τα αποτελέσματα είναι η μελέτη των Garcia, M. A., et al. (2000) όπου με την προσθήκη ηλιέλαιου σε μεμβράνες και επικαλύψεις με βάση το άμυλο και την παρουσία πλαστικοποιητών για την βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού στους υδρατμούς, παρατήρησαν ότι μειώθηκε ο συντελεστής διαπερατότητας στους υδρατμούς, λόγω του υδροφοβικού χαρακτήρα που προσέδωσε. Παρόλα αυτά, οι επικαλύψεις χωρίς πλαστικοποιητή παρουσίασαν υψηλότερο συντελεστή λόγω της παρουσίας πόρων και ρωγμών. Οι ερευνητές, ωστόσο, καταλήγουν στο ότι αν και ο συνδυασμός λιπιδίων-πλαστικοποιητών ήταν ο αποδοτικότερος, οι τιμές του συντελεστή διαπερατότητας στους υδρατμούς παραμένει πολύ υψηλότερος από εκείνο των συμβατικών μεμβρανών. Ακόμη, μεμβράνες που αναπτύχθηκαν από τους Eza, K. S., et al. (2015) με πολυσακχαρίτη την πηκτίνη και διάφορα φρούτα, παρουσίασαν μικρότερους συντελεστές διαπερατότητας συγκριτικά με τις μεμβράνες που δεν περιείχαν τα εκχυλίσματα φρούτων. Για παράδειγμα, οι μεμβράνες με πηκτίνη και γλυκερόλη είχαν συντελεστή $0,160 \pm 0,005$ g mm/h m² kPa, ενώ οι μεμβράνες με πηκτίνη και εκχύλισμα φράουλας είχαν συντελεστή $0,104 \pm 0,006$ g mm/h m² kPa, όπου ήταν και ο χαμηλότερος από όλα τα εκχυλίσματα που χρησιμοποιήθηκαν. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ενσωμάτωση του εκχυλίσματος στις μεμβράνες με βάση την πηκτίνη μειώνει τον ελεύθερο όγκο της δομής του πολυμερούς λόγω της διασποράς των υδρόφιλων και υδρόφοβων συστατικών (φαινόλες, ανθοκυάνες, βιταμίνη C και καροτενοειδή)

που περιέχονται στα εκχυλίσματα. Αυτό ενισχύει το πλέγμα της μεμβράνης εμποδίζοντας τη διάχυση των υδρατμών.

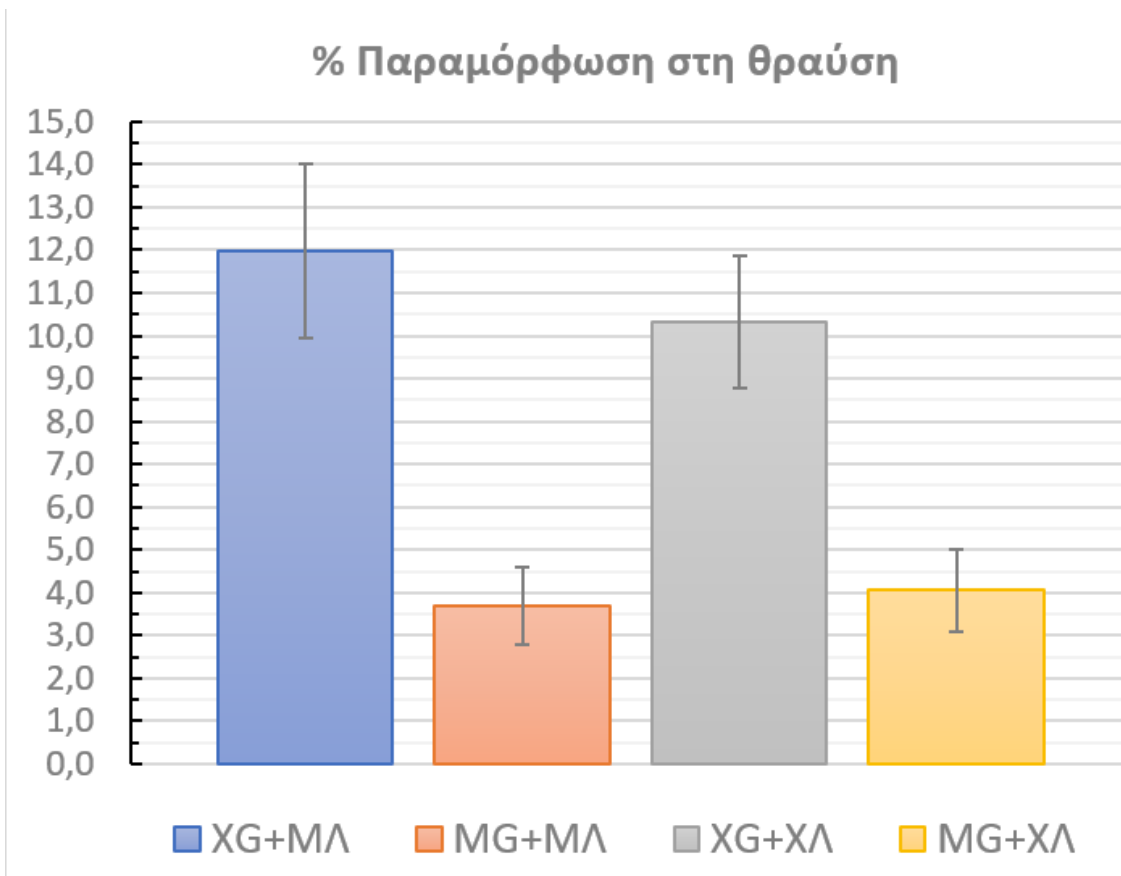
B.4.2. Μηχανικές Ιδιότητες

Στα *Διαγράμματα 1, 2, 3* απεικονίζονται τα αποτελέσματα της Αντοχής στον Εφελκυσμό, του ποσοστού της Παραμόρφωσης στη θραύση και του Μέρους Ελαστικότητας, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 1: Αντοχή στον εφελκυσμό

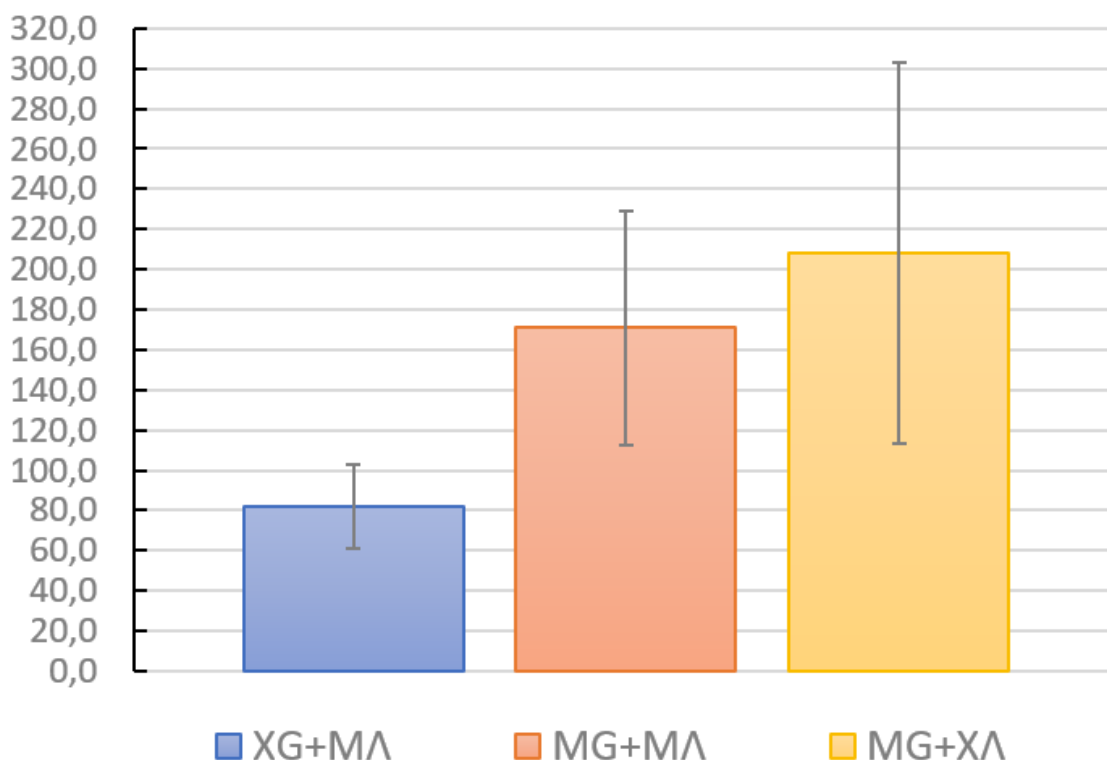
Από την στατιστική ανάλυση (Ανάλυση Διακύμανσης δυο παραγόντων με αλληλεπίδραση) προέκυψε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μεμβρανών που είχαν guar και εκείνων που δεν είχαν guar (διότι $F <$ κριτήριο F και τιμή- $P > 0,05$). Ωστόσο, υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μεμβρανών με λάδι και εκείνων χωρίς λάδι (διότι $F >$ κριτήριο F και τιμή- $P < 0,05$) και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ guar/χωρίς guar και λαδιού/χωρίς λαδιού, (διότι $F <$ κριτήριο F και τιμή- $P > 0,05$).



Διάγραμμα 2: % Παραμόρφωση στη θραύση

Από την στατιστική ανάλυση (Ανάλυση Διακύμανσης δυο παραγόντων με αλληλεπίδραση) προέκυψε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μεμβρανών με guar και εκείνων χωρίς guar (διότι $F >$ κριτήριο F και τιμή- $P < 0,05$). Όμως, δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μεμβρανών με λάδι και εκείνων χωρίς λάδι, (διότι $F <$ κριτήριο F και τιμή- $P > 0,05$) και δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των μεμβρανών guar/χωρίς guar και λαδιού/χωρίς λαδιού (διότι $F <$ κριτήριο F και τιμή- $P > 0,05$).

Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)



Διάγραμμα 3: Μέτρο Ελαστικότητας

Σύγκριση μεταξύ MG+MA και MG+XA

Δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μεμβρανών με λάδι και εκείνων χωρίς λάδι.

Σύγκριση μεταξύ XG+MA και MG+MA

Υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ guar και εκείνων που δεν είχαν guar.

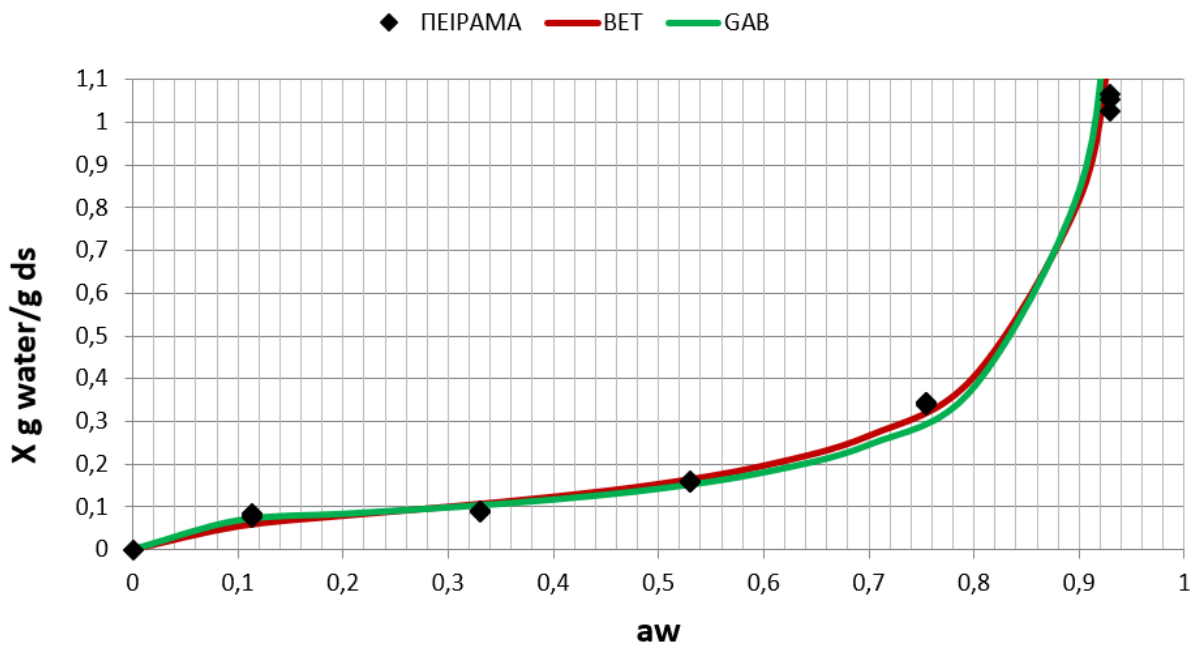
Όσον αφορά τη δύναμη εφελκυσμού (Tensile Strength), παρατηρείται στο *Διάγραμμα 1* ότι όλα τα δείγματα έχουν τις ίδιες διαστάσεις, δηλαδή έχουν την ίδια επιφάνεια (A), άρα είναι όλα συγκρίσιμα. Επιπλέον, σύμφωνα με τον τύπο $TS = (\text{Δύναμη } F \text{ στη θραύση})/A_0$, εξάγεται το συμπέρασμα πως η μεγαλύτερη δύναμη εφελκυσμού καθορίζει τη μέγιστη τιμή δύναμης στη θραύση. Μελετώντας τα διαγράμματα, παρατηρείται ότι οι μεμβράνες με guar χωρίς λάδι έχουν τη μέγιστη δύναμη εφελκυσμού. Επιπροσθέτως, παρατηρείται ότι όλες οι υπόλοιπες μεμβράνες έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα, όμως, η μεμβράνη χωρίς guar χωρίς λάδι είχε την μεγαλύτερη δύναμη εφελκυσμού σε σχέση με τις άλλες δύο. Αναφορικά με τα δείγματα με λάδι, είναι φανερό ότι τα δείγματα με guar έχουν

λίγη περισσότερη αντοχή. Συμπερασματικά, το λάδι μειώνει δύναμη του εφελκυσμού. Άλλη μια μηχανική ιδιότητα που αναλύθηκε ήταν η παραμόρφωση των δειγμάτων (Elongation at break). Σε αυτήν την περίπτωση, το μήκος των δειγμάτων L_0 και η ταχύτητα κεφαλής παραμένουν σταθερά σε όλα τα δείγματα, ενώ μεταβλητός είναι ο χρόνος θραύσης, ο οποίος καθορίζει το αποτέλεσμα. Σύμφωνα με το *Διάγραμμα 2*, παρατηρείται ότι οι μεμβράνες χωρίς guar παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές αύξησης του μήκους της μεμβράνης (ΔL). Συγκεκριμένα, ανάμεσα στις δύο, συμπεραίνεται ότι το λάδι λειτουργεί συνεργιστικά με ακόμα καλύτερα αποτελέσματα. Σχετικά με τις μεμβράνες με το guar, είναι φανερό ότι υπάρχει μεγάλη διαφορά των αποτελεσμάτων σε σχέση με τις άλλες, καθώς η επιμήκυνσή τους είναι πολύ μικρότερη. Επιπλέον, υπολογίστηκε το μέτρο ελαστικότητας (Elastic Modulus) των μεμβρανών, το οποίο υπολογίζεται από τον τύπο $EM = \{(\text{κλίση}) \times L_0\} / \{A_0 \times (\text{ταχύτητα κεφαλής})\}$. Σε αυτόν, το αρχικό μήκος L_0 , η επιφάνεια διατομής A και η ταχύτητα κεφαλής είναι σταθερά και ίδια σε όλους τους υπολογισμούς. Επομένως, τα αποτελέσματα καθορίζονται από τις εκάστοτε κλίσεις που λαμβάνονται από την κάθε καμπύλη του *Διαγράμματος 3*. Έτσι, όσο αυξάνεται η κλίση, τόσο αυξάνεται και το μέτρο ελαστικότητας. Στις μεμβράνες με guar λήφθηκαν οι υψηλότερες κλίσεις και στους δύο υπολογισμούς. Οπότε, το guar συμβάλλει στην αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Συνολικά, τα αποτελέσματα που λήφθηκαν φαίνονται στον *Πίνακα 4*.

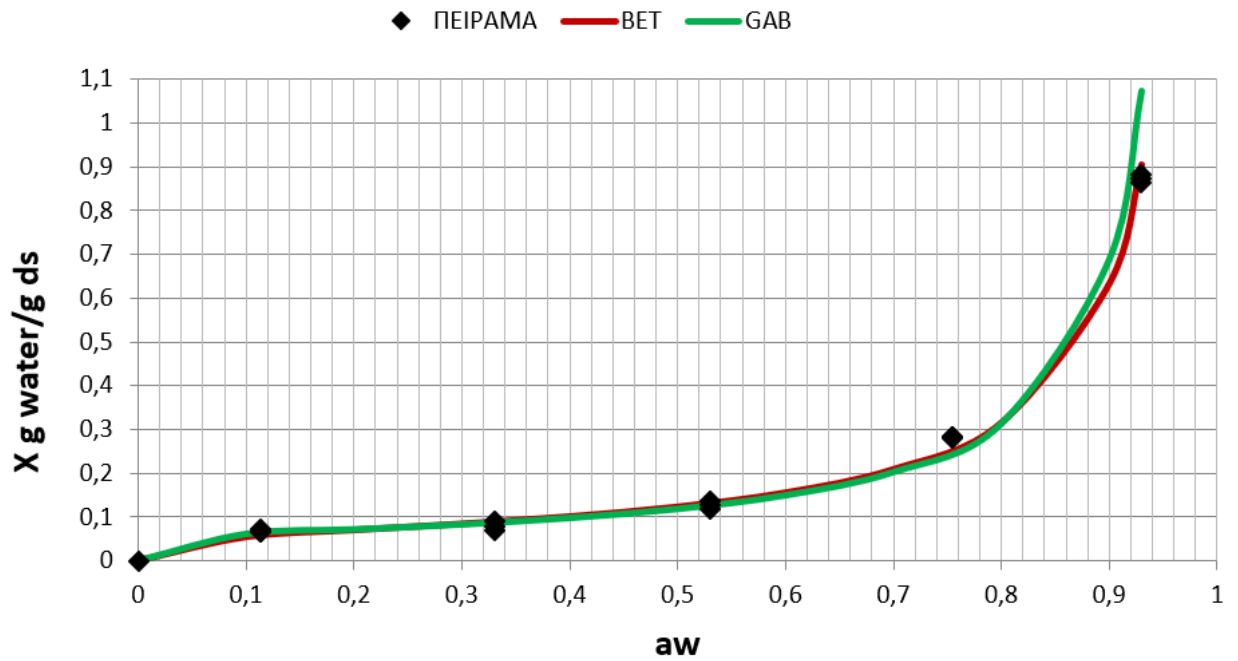
Πίνακας 4: Αποτελέσματα Ελέγχου Μηχανικών Ιδιοτήτων

	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	% Παραμόρφωση στη θραύση	Μέτρο Ελαστικότητας (MPa)
XG+ΜΛ	5,4 ± 0,7	12,0 ± 2,0	81,7 ± 20,8
MG+ΜΛ	5,3 ± 1,2	3,7 ± 0,9	170,8 ± 58,4
XG+ΧΛ	6,4 ± 1,3	10,3 ± 1,5	----
MG+ΧΛ	7,7 ± 2,3	4,1 ± 1,0	208,3 ± 94,6

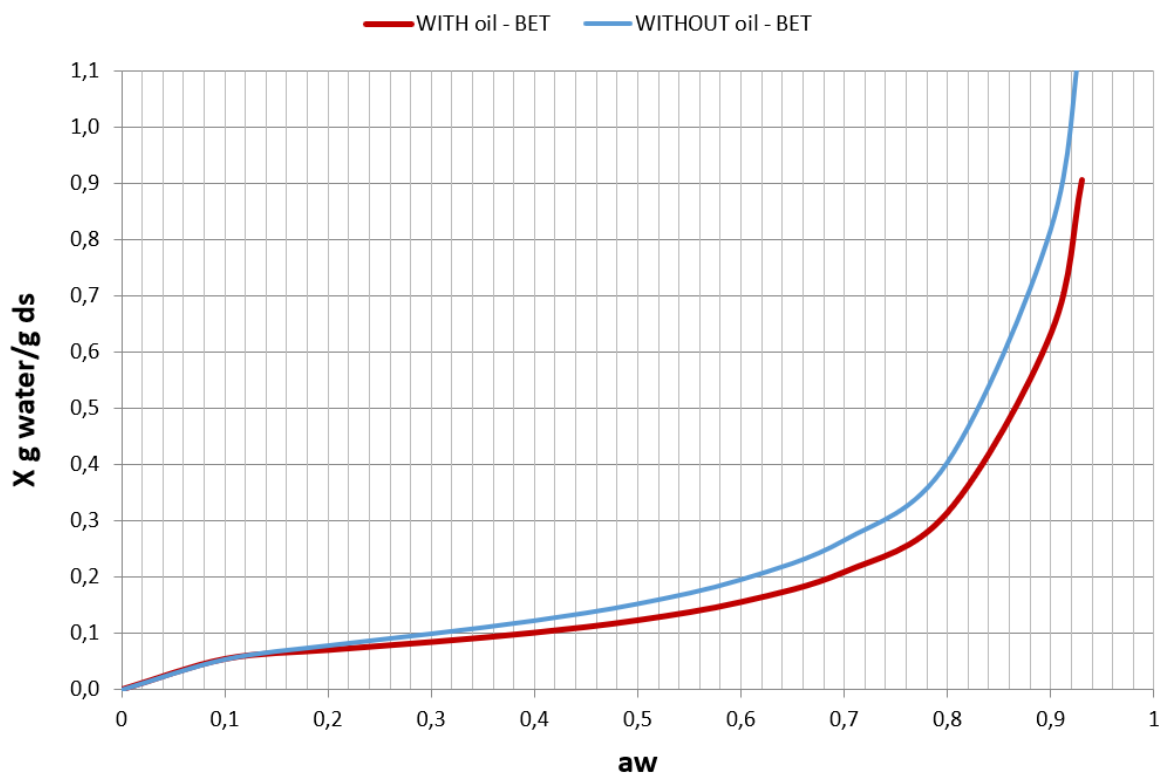
B.4.3. Ισόθερμοι Ρόφησης



Διάγραμμα 4: Ισόθερμος Ρόφησης για μεμβράνες από πολτούς ΧΓ+ΧΛ



Διάγραμμα 5: Ισόθερμος Ρόφησης για μεμβράνες από πολτούς ΧΓ+ΜΛ



Διάγραμμα 6: BET Ισόθερμων Ρόφησης μεμβρανών από πολτούς ΧG+ΧΛ και ΧG+ΜΛ

Πίνακας 5: Αποτελέσματα παραμέτρων Ισόθερμων Ρόφησης

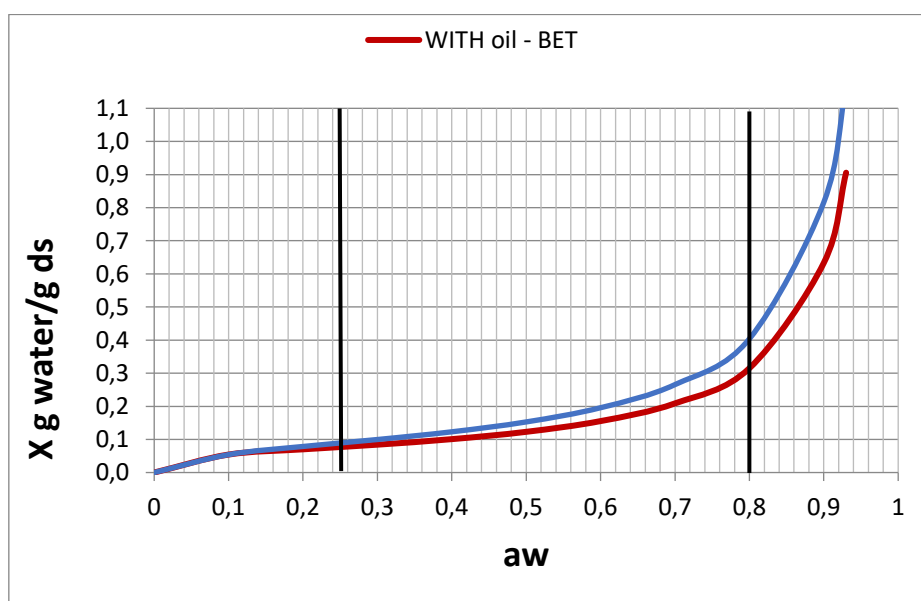
	Παράμετροι BET		Παράμετροι GAB		
	C	Xm	C	k	Xm
ΧG+ΜΛ	29,96	0,064	130,06	1,0166	0,06
ΧG+ΧΛ	13,04	0,082	55,17	1,0174	0,07

Στα Διαγράμματα 4 και 5 παρουσιάζονται οι Ισόθερμοι Ροφήσεως BET και GAB για τις μεμβράνες ΧG+ΧΛ και ΧG+ΜΛ, αντίστοιχα. Στο Διάγραμμα 6 απεικονίζονται οι καμπύλες ρόφησης BET των μεμβρανών με και χωρίς την προσθήκη ελαιολάδου, αλλά με την απουσία guar. Σύμφωνα με τα δεδομένα, για τις τιμές της ενεργότητας ύδατος $0 < a_w < 0,15$ οι δύο καμπύλες ταυτίζονται. Αυτό σημαίνει ότι οι δύο τύποι μεμβρανών προσροφούν την ίδια ποσότητα υγρασίας. Ακόμη, παρατηρείται ότι μετά την $a_w = 0,15$ οι μεμβράνες χωρίς ελαιόλαδο διαφοροποιούνται αισθητά σε σχέση με τις μεμβράνες με ελαιόλαδο, καθώς απορροφούν περισσότερο νερό. Ειδικότερα, όσο αυξάνεται η ενεργότητα ύδατος, φαίνεται να αυξάνεται και η διαφορά της ποσότητας νερού που απορροφάται.

Αυτό το αποτέλεσμα ήταν αναμενόμενο, καθώς το ελαιόλαδο λόγω των υδρόφοβων συστατικών του (επικράτηση ελαιικού οξέος) αποτρέπει την απορρόφηση ύδατος.

Οι καμπύλες που προέκυψαν έχουν σιγμοειδή μορφή, η οποία είναι χαρακτηριστική για τα περισσότερα τρόφιμα. Το *Διάγραμμα 7* χωρίζεται σε τρεις νοητές ζώνες: την I που αντιπροσωπεύει την προσρόφηση του νερού στην επιφάνεια των στερεών σωματιδίων, είναι ακίνητο και δε βρίσκεται στην υγρή φάση, την II που αποτελεί την ποσότητα του νερού που προϋπάρχει από τη ζώνη I συν το νερό που καταλαμβάνει τις υπόλοιπες θέσεις της πρώτης στιβάδας και άλλες που πλαισιώνουν τις υδρόφιλες ομάδες του στερεού. Αυτό το σύνολο ονομάζεται νερό πολυστιβάδας. Τέλος, υπάρχει και η ζώνη III η οποία αποτελείται το νερό των προηγούμενων δύο φάσεων συν εκείνου που προστίθεται σε αυτή τη φάση. Ενδεικτικά οι περιοχές που διαιρούνται οι πειραματικές ισόθερμοι είναι οι εξής: Ζώνη I $0 < a_w < 0,25$, Ζώνη II $0,25 < a_w < 0,8$, Ζώνη III $0,8 < a_w < 1,0$ (Λάζος και Λάζου, 2016).

Σε ό,τι αναφορά τις ισόθερμους ροφήσεως για τις διάφορες ενεργότητες ύδατος, αλλά την ίδια θερμοκρασία, διαπιστώθηκε ότι στα περιβάλλοντα με υψηλή σχετική υγρασία οι μεμβράνες χωρίς ελαιόλαδο απορροφούν υψηλότερα ποσά ύδατος σε σχέση με εκείνες με ελαιόλαδο. Συμπεραίνεται ότι το συστατικό αυτό παρεμποδίζει σε κάποιο βαθμό την απορρόφηση των υδρατμών.



Διάγραμμα 7: BET Ισόθερμων Ρόφησης XG+ΧΛ και XG+ΜΛ στο οποίο απεικονίζονται οι τρεις ζώνες

B.5. Συμπεράσματα

Πειραματικά, δοκιμάστηκαν πολλές συνταγές. Το πρόβλημα ήταν η ενσωμάτωση του ελαιόλαδου στην τελική μεμβράνη. Μετά την ξήρανση το λάδι συγκεντρωνόταν στις δυο επιφάνειες της μεμβράνης και γινόταν αμέσως αντιληπτό οπτικά και με την αφή. Καταλήξαμε στις συνταγές που περιεγραφήκαν στην ενότητα B.1. Υλικά και Μέθοδοι, δηλαδή 4 είδη μεμβρανών: ΧG+ΧΛ χωρίς guar gum και χωρίς ελαιόλαδο, ΧG+ΜΛ χωρίς guar gum με ελαιόλαδο, ΜG+ΧΛ με guar gum και χωρίς ελαιόλαδο και ΜG+ΜΛ με guar gum και με ελαιόλαδο. Από τις μεμβράνες με ελαιόλαδο αυτή που είχε guar gum εμφάνιζε ελάχιστο λάδι στην επιφάνειά της. Φαίνεται ότι το guar gum βοηθούσε στην ενσωμάτωση του λαδιού μέσα στη μάζα της μεμβράνης. Επίσης, βελτίωση απαιτούν και οι μηχανικές ιδιότητες των βρώσιμων μεμβρανών. Πειραματικά, εντοπίστηκε ότι το ελαιόλαδο ελαττώνει την αντοχή στον εφελκυσμό, ενώ το guar δεν επηρεάζει αυτή την ιδιότητα. Σχετικά με την παραμόρφωση στη θραύση, παρατηρήθηκε ότι το ελαιόλαδο στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν έχει κάποια επίδραση, αντίθετα με το guar που έχει αρνητική. Το μέτρο ελαστικότητας, η τελευταία μηχανική ιδιότητα που εξετάστηκε, δεν παρουσίασε κάποια διαφοροποίηση με την προσθήκη του ελαιόλαδου. Ωστόσο, διαφορετικό αποτέλεσμα εξήχθη με το guar, όπου φάνηκε να βελτιώνει το χαρακτηριστικό αυτό.

Η ιδιαιτερότητα του μίγματος της μεμβράνης από ελληνική σαλάτα αξίζει να μελετηθεί σε περαιτέρω πειραματικές έρευνες λόγω των πολλαπλών ιδιοτήτων που χρήζουν βελτίωσης. Σημαντικό για την αντικατάσταση των συμβατικών μεμβρανών είναι η μείωση του συντελεστή διαπερατότητας στους υδρατμούς και με άλλους τρόπους πέραν της προσθήκης του ελαιόλαδου. Ωστόσο, η ενσωμάτωση του ελαιόλαδου είναι ένα ζήτημα που εκκρεμεί, καθώς δεν συγκρατάται πλήρως στο γαλάκτωμα κατά την ξήρανση του μίγματος.

C. Δυνητικές Εφαρμογές

Μία απλή εφαρμογή των βρώσιμων μεμβρανών μπορεί να είναι η παθητική επικάλυψη των τροφίμων χωρίς ενεργό δράση, με κύρια πλεονεκτήματα την εύκολη ανακύκλωση και τις λιγότερες απαιτήσεις για παραγωγή. Από την άλλη, οι συσκευασίες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν έχοντας ενεργό δράση, δηλαδή να απελευθερώνονται συνοδές ουσίες, όπως αντιοξειδωτικές ή αντιμικροβιακές, στο τρόφιμο (Otoni et al, 2017). Τέτοιες ουσίες μπορεί να είναι το βενζοϊκό και το σορβικό οξύ, καθώς και φυτικής προέλευσης δευτερογενείς μεταβολίτες, όπως τα αιθέρια έλαια. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ευρεία χρήση του σορβικού οξέος στα φρούτα και λαχανικά για την αποφυγή της ενζυμικής αμαύρωσης (Galus et al, 2015). Οι συσκευασίες που χαρακτηρίζονται από ενεργό δράση έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την παραγωγή εδώδιμων συσκευασιών από φρούτα και λαχανικά. Οι ενεργές μεμβράνες έχουν τη δυνατότητα να απελευθερώνουν λειτουργικά πρόσθετα στην επιφάνεια του τροφίμου, τα οποία μπορούν να λειτουργήσουν αποτρεπτικά σε αλλοιογόνους παράγοντες. Επιπλέον, πρόσθετα τροφίμων, όπως είναι οι βιταμίνες, τα αντιοξειδωτικά, μέταλλα, χρωστικές, αρώματα και αντιμικροβιακές ενώσεις, μπορούν να μεταφερθούν με τις ενεργές συσκευασίες. Η αποτελεσματικότητα αυτών των μεμβρανών εξαρτάται από την ικανότητα φραγμού του ύδατος, διατήρησης της λειτουργίας συγκεκριμένων ενώσεων και της διαλυτότητας στο νερό για να μην καταστραφεί το μίγμα της επικάλυψης. Οι μεμβράνες αυτές μπορούν να χαρακτηριστούν ως μεμβράνες δεύτερης γενιάς αφού χρησιμοποιούν χημικές ουσίες, ένζυμα ή και μικροοργανισμούς. Είναι μια πολλά υποσχόμενη επιλογή, καθώς μέσω της εφαρμογής νέων τεχνικών μικροενθυλάκωσης ή νανοενθυλάκωσης έχουν τη δυνατότητα να προσφέρουν στον τελικό καταναλωτή οφέλη στην υγεία του. (Falguera et al, 2011).

Μια εφαρμογή που δύναται να χρησιμοποιηθεί είναι η τροποποιημένη ατμόσφαιρα εντός της επικάλυψης των φρούτων και των λαχανικών. Σκοπός είναι η παρεμπόδιση απώλειας ή μεταφοράς υγρασίας από ή προς το περιβάλλον, όχι μόνο γιατί το προϊόν θα αποκτήσει διαφορετική σύσταση, γεύση και οσμή, αλλά και γιατί η απώλεια υγρασίας του τροφίμου αποτελεί απώλεια χρημάτων για τη βιομηχανία. Μεμβράνες ή επικαλύψεις από πρωτεΐνες ή πολυσακχαρίτες με

ενσωματωμένα λιπίδια στη σύστασή τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρωτογενής συσκευασία σε φρέσκα φρούτα και λαχανικά (Galus et al, 2015).

Η χρήση της νανοτεχνολογίας έχει προοπτικές για την ενίσχυση διάφορων χαρακτηριστικών των μεμβρανών. Μερικά από αυτά είναι τα βελτιωμένα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά, η αυξημένη απορρόφηση και βιοδιαθεσιμότητα του τροφίμου και των θρεπτικών συστατικών του, η ανάπτυξη νέων υλικών συσκευασίας τροφίμων με καλύτερες μηχανικές και αντιμικροβιακές ιδιότητες, και τέλος, το αυξημένο φράγμα στους υδρατμούς και στο οξυγόνο. Αυτό απαιτεί περαιτέρω έρευνα καθώς η χρήση νέων πολυμερών υλικών με ανόργανα νανοσωματίδια πρόκειται να απασχολήσει στο μέλλον τους ερευνητές (Falguera et al, 2011).

D. Βιβλιογραφία

- Αναγνωστοπούλου Α., Ταλλέλη Α., 1^η Έκδοση (2008), *Τεχνολογία & Ποιότητα Φρούτων & Λαχανικών*, Αθήνα.
- Παπαδάκης, Σ.Ε., (2018), *Διδακτικό Βοήθημα για το Εργαστήριο της Συσκευασίας Τροφίμων*, Αθήνα.
- Παπαδάκης, Σ.Ε., 2^η Έκδοση (2018), *Συσκευασία Τροφίμων*, Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα.
- Λάζος Ε.Σ., Λάζου Α.Ε., 2^η Έκδοση (2016), *Επεξεργασία Τροφίμων 2*, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα.
- Λάζου Α. (2019), *Φυσικές Ιδιότητες Τροφίμων*, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα.
- Σπανός Σ., (2010), *Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός αμύλου με σκοπό την εκμετάλλευσή του στην οινοποίηση*, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Καλαμάτας.
- Andrade, R. M., Ferreira, M. S., & Gonçalves, É. C. (2016). Development and characterization of edible films based on fruit and vegetable residues. *Journal of Food Science*, 81(2), E412-E418
- Azeredo, H. M., Morrugares-Carmona, R., Wellner, N., Cross, K., Bajka, B., & Waldron, K. W. (2016). Development of pectin films with pomegranate juice and citric acid. *Food Chemistry*, 198, 101-106.
- Ali, A., Chen, Y., Liu, H., Yu, L., Baloch, Z., Khalid, S., ... & Chen, L. (2019). Starch-based antimicrobial films functionalized by pomegranate peel. *International journal of biological macromolecules*, 129, 1120-1126.
- De Moraes, J. O., & Laurindo, J. B. (2018). Properties of starch–cellulose fiber films produced by tape casting coupled with infrared radiation. *Drying Technology*, 36(7), 830-840.
- Du, W. X., Olsen, C. W., Avena-Bustillos, R. J., Friedman, M., & McHugh, T. H. (2011). Physical and antibacterial properties of edible films formulated with apple skin polyphenols. *Journal of Food Science*, 76(2), M149-M155.
- Eça, K. S., Machado, M. T., Hubinger, M. D., & Menegalli, F. C. (2015). Development of active films from pectin and fruit extracts: Light protection,

antioxidant capacity, and compounds stability. *Journal of food science*, 80(11), C2389-C2396.

Espitia, P. J., Avena-Bustillos, R. J., Du, W. X., Chiou, B. S., Williams, T. G., Wood, D., Tara H. McHugh, & Soares, N. F. (2014). Physical and antibacterial properties of açai edible films formulated with thyme essential oil and apple skin polyphenols. *Journal of Food Science*, 79(5), M903-M910.

Falguera, V., Quintero, J. P., Jiménez, A., Muñoz, J. A., & Ibarz, A. (2011). Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. *Trends in Food Science & Technology*, 22(6), 292-303.

Franco, G. T., Otoni, C. G., Lodi, B. D., Lorevice, M. V., de Moura, M. R., & Mattoso, L. H. (2020). Escalating the technical bounds for the production of cellulose-aided peach leathers: From the benchtop to the pilot plant. *Carbohydrate Polymers*, 245, 116437.

Galus, S., & Kadzińska, J. (2015). Food applications of emulsion-based edible films and coatings. *Trends in Food Science & Technology*, 45(2), 273-283.

Garcia, M. A., Martino, M. N., & Zaritzky, N. E. (2000). Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. *Journal of food science*, 65(6), 941-944.

Hanani, Z. N., Husna, A. A., Syahida, S. N., Khaizura, M. N., & Jamilah, B. (2018). Effect of different fruit peels on the functional properties of gelatin/polyethylene bilayer films for active packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 18, 201-211.

Liu, C., Huang, J., Zheng, X., Liu, S., Lu, K., Tang, K., & Liu, J. (2020). Heat sealable soluble soybean polysaccharide/gelatin blend edible films for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 24, 100485.

Luangtana-anan, M., Soradech, S., Saengsod, S., Nunthanid, J., & Limmatvapirat, S. (2017). Enhancement of moisture protective properties and stability of pectin through formation of a composite film: Effects of shellac and plasticizer. *Journal of food science*, 82(12), 2915-2925.

- Manrich, A., Moreira, F. K., Otoni, C. G., Lorevice, M. V., Martins, M. A., & Mattoso, L. H. (2017). Hydrophobic edible films made up of tomato cutin and pectin. *Carbohydrate Polymers*, 164, 83-91
- Matheus, J. R. V., Miyahira, R. F., & Fai, A. E. C. (2021). Biodegradable films based on fruit puree: A brief review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 61(12), 2090-2097.
- McHugh, T. H., Avena-Bustillos, R., & Krochta, J. M. (1993). Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of food science*, 58(4), 899-903.
- McHugh, T. H., Huxsoll, C. C., & Krochta, J. M. (1996). Permeability properties of fruit puree edible films. *Journal of Food Science*, 61(1), 88-91.
- McHugh, T. H., & Senesi, E. (2000). Apple wraps: A novel method to improve the quality and extend the shelf life of fresh-cut apples. *Journal of Food Science*, 65(3), 480-485.
- Mohamed, S. 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.
- Otoni, C. G., Avena-Bustillos, R. J., Azeredo, H. M., Lorevice, M. V., Moura, M. R., Mattoso, L. H., & McHugh, T. H. (2017). Recent advances on edible films based on fruits and vegetables—a review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(5), 1151-1169.
- Pająk, P., Przetaczek-Rożnowska, I., & Juszczak, L. (2019). Development and physicochemical, thermal and mechanical properties of edible films based on pumpkin, lentil and quinoa starches. *International journal of biological macromolecules*, 138, 441-449.
- Perez-Gago, M. B., & Krochta, J. M. (2000). Drying temperature effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein– lipid emulsion films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(7), 2687-2692.
- Rojas-Graü, M. A., Avena-Bustillos, R. J., Olsen, C., Friedman, M., Henika, P. R., Martín-Belloso, O. & McHugh, T. H. (2007). Effects of plant essential oils and oil compounds on mechanical, barrier and antimicrobial properties of

alginate–apple puree edible films. *Journal of Food Engineering*, 81(3), 634-641.

Rojas-Graü, M. A., Salvia-Trujillo, L., Soliva-Fortuny, R., & Martín-Belloso, O. (2012). 14 Edible films and coatings. *Decontamination of fresh and minimally processed produce*, 247.

Sánchez-Ortega, I., García-Almendárez, B. E., Santos-López, E. M., Reyes-González, L. R., & Regalado, C. (2016). Characterization and antimicrobial effect of starch-based edible coating suspensions. *Food Hydrocolloids*, 52, 906-913.

Suhag, R., Kumar, N., Petkoska, A. T., & Upadhyay, A. (2020). Film formation and deposition methods of edible coating on food products: A review. *Food Res. Int*, 136, 109582.

Téllez-Pérez, C., Sobolik, V., Montejano-Gaitán, J. G., Abdulla, G., & Allaf, K. (2015). Impact of swell-drying process on water activity and drying kinetics of Moroccan pepper (*Capsicum annum*). *Drying Technology*, 33(2), 131-142.

Valencia, G. A., Zare, E. N., Makvandi, P., & Gutiérrez, T. J. (2019). Self-assembled carbohydrate polymers for food applications: A review. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 18(6), 2009-2024.

Wang, X., Sun, X., Liu, H., Li, M., & Ma, Z. (2011). Barrier and mechanical properties of carrot puree films. *Food and Bioproducts Processing*, 89(2), 149-156.

Wang, H., Ding, F., Ma, L., & Zhang, Y. (2021). Edible films from chitosan-gelatin: Physical properties and food packaging application. *Food Bioscience*, 100871.

Wilfer, P. B., Giridaran, G., Jeevahan, J. J., Joseph, G. B., Kumar, G. S., & Thykattuserry, N. J. (2021). Effect of starch type on the film properties of native starch based edible films. *Materials Today: Proceedings*, 44, 3903-3907.

Younis, H. G., & Zhao, G. (2019). Physicochemical properties of the edible films from the blends of high methoxyl apple pectin and chitosan. *International journal of biological macromolecules*, 131, 1057-1066.

Zhang, W., Zhang, Y., Cao, J., & Jiang, W. (2020). Improving the performance of edible food packaging films by using nanocellulose as an additive. *International Journal of Biological Macromolecules*.

LINKS:

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5094803/>

Κώδικας Τροφίμων και Ποτών, <https://www.aade.gr/polites/ypiresies-genikoy-himeioy-toy-kratoys-ghk/trofima-ylika-se-epafi-me-trofima/kodikas-trofimon-kai-poton/ishyoyses>

https://www.engineeringtoolbox.com/salt-humidity-d_1887.html