

ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ



ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΩΣΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

**Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ ΣΤΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΟΥ ΚΟΝΣΕΡΒΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΓΑΛΑΚΤΟΣ
ΚΑΙ ΣΤΗΝ ΠΟΡΕΙΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΠΕΡΙΕΚΤΩΝ**

Ιωάννα- Ευαγγελία Μαυρίδου, Κτηνίατρος
Επιβλέπων καθηγητής : Ευθύμιος Παπαστεργιάδης

Θεσσαλονίκη , 2018

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Παπαστεργιάδη Ευθύμιο, για την βοήθεια που μου προσέφερε στην διαμόρφωση και ολοκλήρωση της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον κ. Ραφαηλίδη Στυλιανό για την στήριξη και τις πολύτιμες συμβουλές του, όπως και τον κ. Πετρίδη Δημήτριο για την σημαντική προσφορά του στην στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Τέλος ευχαριστώ θερμά τους καθηγητές κ. Ρήγα Παντελή και κ. Θωμάρεϊ Απόστολο για την πρόθυμη βοήθειά τους.

Περίληψη

Ένας αριθμός δειγμάτων μη ζαχαρούχου συμπυκνωμένου γάλακτος συσκευασμένου σε περιέκτες από λευκοσίδηρο ή αλουμίνιο εξετάστηκαν όσον αφορά τις αλλαγές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους που συνέβησαν κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης τους έως και 96 μήνες στους λευκοσιδηρούς περιέκτες και έως και 48 μήνες στους περιέκτες αλουμινίου. Επιπλέον, ο ρυθμός διάβρωσης των κενών δοχείων αξιολογήθηκε μετρώντας τις μεταβολές της συγκέντρωσης μετάλλων που μεταφέρθηκαν στο γάλα από το δοχείο σε σχέση με τον χρόνο αποθήκευσης τους. Τα αποτελέσματα έδειξαν διαχωρισμό φάσεων στο περιεχόμενο των περιεκτών και η ποσότητα του σχηματιζόμενου ιζήματος ήταν ανάλογη προς τον χρόνο αποθήκευσης. Η τιμή του pH του γάλακτος μειώθηκε με τον χρόνο καθώς και το ιξώδες της υγρής φάσης. Το χρώμα του γάλακτος έγινε πιο σκούρο λόγω των αντιδράσεων αμαύρωσης που εμφανίστηκαν κατά την διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας των κονσερβών. Η περιεκτικότητα σε σίδηρο των κονσερβών αυξήθηκε περισσότερο από την περιεκτικότητα σε κασσίτερο που υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός διάβρωσης στα κονσερβοποιημένα δοχεία ήταν αυτός της βελονοειδούς διάβρωσης (pitting corrosion).

Abstract

A series of samples of unsweetened condensed cow's milk packed in tin or aluminum cans were examined as far as any changes in their physicochemical characteristics occurred during their storage up to 96 months the tinned cans and up to 48 months the aluminum ones. Moreover, the corrosion rate of the empty cans was assessed by measuring the changes in concentration of metals migrated to milk from the container in relation to their storage time. The results indicated that phase separation in the contents of the cans occurred and the amount of the precipitate formed was proportional to the storage time. The pH of the milk was reduced with the storage time as well as the viscosity of the liquid phase. The colour of the milk was darkened due to browning reactions occurred during the heat treatment of the cans. The iron content of the cans was increased substantially more than the tin content suggesting that the corrosion mechanism in the tinned cans was that of pitting corrosion.

Σκοπός της εργασίας

Οι στόχοι της παρούσας εργασίας είναι: α) να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης του συμπυκνωμένου γάλακτος στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του και β) να αξιολογηθεί η πορεία διάβρωσης των λακαρισμένων μεταλλικών περιεκτών. Πιο συγκεκριμένα, να μετρηθεί η τιμή pH του συμπυκνωμένου γάλακτος και η μάζα του σχηματιζόμενου ιζήματος, να προσδιορισθεί η ένταση του χρώματος με την χρήση του συστήματος των τριών συντεταγμένων (L^* , a^* , b^*) και να μελετηθεί η ρεολογική συμπεριφορά της υγρής φάσης του συμπυκνωμένου γάλακτος. Επίσης να μελετηθεί η συγκέντρωση κασσιτέρου-σιδήρου στο γάλα των λευκοσιδηρών περιεκτών και η συγκέντρωση αλουμινίου στο γάλα των περιεκτών αλουμινίου για να αξιολογηθεί η μετανάστευση από τα μεταλλικά μέσα συσκευασίας. Τέλος, να παρθούν φωτογραφίες με τη βοήθεια στερεοσκοπίου όπου θα φαίνεται η εξέλιξη της διάβρωσης στους μεταλλικούς περιέκτες διαφορετικών χρονολογιών.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	3
Σκοπός της εργασίας.....	4
1. Μεταλλική συσκευασία.....	8
1.1 Λευκοσίδηρος.....	8
1.1.1. Χάλυβας.....	10
1.1.2. Κασσίτερος.....	11
1.1.3. Οργανικά επιχρίσματα.....	12
1.2. Αλουμίνιο.....	13
1.2.1.Γενικά.....	13
1.2.2. Χρήσεις.....	14
1.2.3. Το αργίλιο στον οργανισμό- Τοξικότητα.....	14
1.3. Νομοθετικό πλαίσιο για μεταλλικά μέσα συσκευασίας.....	15
1.4. Κατασκευή μεταλλικών δοχείων.....	16
1.5 Αλληλεπίδραση μεταλλικού περιέκτη και προϊόντος.....	18
1.5.1. Διάβρωση αλακάριστων περιεκτών.....	19
1.5.1.1 Αποκασσιτέρωση.....	19
1.5.1.2 Διάβρωση με βελονισμό.....	21
1.5.2. Διάβρωση λακαρισμένων περιεκτών.....	21
1.5.3. Θειούχος κηλίδωση.....	23
1.6. Μετανάστευση από μεταλλικά μέσα συσκευασίας.....	23
1.6.1. Κασσίτερος.....	23
1.6.2. Μόλυβδος.....	24
2. Συμπυκνωμένο γάλα.....	25
2.1. Ορισμός. Είδη, σύνθεση, επιτρεπόμενα πρόσθετα.....	25
2.2. Στάδια παραγωγής.....	27

2.2.1. Ποιοτικός έλεγχος του νωπού γάλακτος.....	27
2.2.2. Προκατεργασία.....	28
2.2.3. Συμπύκνωση.....	29
2.2.4.Ομογενοποίηση.....	29
2.2.5.Εγκυτίωση.....	29
2.2.6. Αποστείρωση.....	30
2.2.7. Αποθήκευση- Έλεγχος.....	30
2.3.Προδιαγραφές. Ποιοτικός έλεγχος συμπυκνωμένου γάλακτος.....	31
2.3.1. Μακροσκοπικός έλεγχος.....	31
2.3.2. Εργαστηριακός έλεγχος.....	32
3. Πειραματικό μέρος.....	33
3.1. Υλικά.....	33
3.2. Όργανα.....	36
4. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	41
4.1. Μετρήσεις τιμής pH.....	41
4.2. Προσδιορισμός έντασης χρώματος.....	43
4.3. Προσδιορισμός ιζήματος.....	46
4.4. Μετρήσεις ιζώδους.....	48
4.4.1. Ρεολογική συμπεριφορά της υγρής φάσης του συμπυκνωμένου γάλακτος συσκευασμένου σε λευκοσιδηρούς περιέκτες σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης.....	48
4.4.2. Δοκιμή ερπυσμού.....	52
4.4.3. Ρεολογική συμπεριφορά της υγρής φάσης του συμπυκνωμένου γάλακτος συσκευασμένου σε αλουμινένιους περιέκτες σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης.....	53
4.5. Συγκέντρωση μετάλλων στο συμπυκνωμένο γάλα	55
4.5.1. Συγκεντρώσεις σιδήρου- κασιτέρου σε γάλα συσκευασμένο σε λευκοσιδηρούς περιέκτες σε συνάρτηση με το χρόνο αποθήκευσης.....	57

4.5.2. Συγκεντρώσεις αργιλίου σε γάλα συσκευασμένο σε περιέκτες αλουμινίου σε συνάρτηση με το χρόνο αποθήκευσης.....	60
4.6. Μικροσκοπική ανάλυση των λακαρισμένων λευκοσιδηρών περιεκτών.....	62
5. Συμπεράσματα.....	72
6. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	73
7. Παράρτημα.....	74
8. Βιβλιογραφία.....	96

1. ΜΕΤΑΛΛΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ

1.1. Λευκοσίδηρος

Ο λευκοσίδηρος είναι επικασσιτερωμένο φύλλο μαλακού χάλυβα, πάχους 0,15- 0,50 mm, με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα (0,03 – 0,13%) το οποίο είναι καλυμμένο και από τις δυο πλευρές του με λεπτό στρώμα κασσιτέρου (Sn) , πάχους 0,4- 2,5 μm. Το πάχος του λευκοσιδήρου που χρησιμοποιείται για την κατασκευή κουτιών για τρόφιμα και ποτά, είναι από 0,14 μέχρι 0,41 mm (Robertson, 1993).

Πλεονεκτήματα- μειονεκτήματα λευκοσιδήρου

Ο λευκοσίδηρος προτιμάται έναντι άλλων υλικών γιατί επιτρέπει τη συσκευασία τροφίμων χωρίς τη χρήση συντηρητικών και θεωρείται από τα πιο υγιεινά υλικά συσκευασίας.

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει ο λευκοσίδηρος ως υλικό συσκευασίας είναι τα εξής:

- Έχει αυξημένη σκληρότητα
- Παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στις υψηλές πιέσεις που αναπτύσσονται κατά την θερμική επεξεργασία
- Εξασφαλίζει πλήρη στεγανότητα στη διείσδυση του φωτός, της υγρασίας, του οξυγόνου και των μικροοργανισμών
- Παρουσιάζει πολύ καλή αντίσταση στη διάβρωση
- Μορφοποιείται, λακάρεται και λιθογραφείται εύκολα
- Έχει ικανοποιητική εμφάνιση
- Έχει καλή θερμική αγωγιμότητα
- Έχει σχετικά χαμηλό κόστος σε σχέση με άλλα υλικά συσκευασίας
- Συμβάλλει θετικά στην εμφάνιση, οσμή και γεύση ορισμένων τροφίμων

(Μπλούκας, 2004)

Τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει ο λευκοσίδηρος ως υλικό συσκευασίας είναι τα εξής:

- Έχει μεγάλο ειδικό βάρος
- Δεν ενδείκνυται για κάποιες κατηγορίες τροφίμων
- Παρουσιάζει δυσκολία στο άνοιγμα
- Σε περίπτωση χτυπήματος, πρέπει να αποσυρθεί από την αγορά

Κατά την επικασσιτέρωση, κάθε επιφάνεια του φύλλου του χάλυβα καλύπτεται από λεπτό στρώμα κασσιτέρου. Το στρώμα αυτό προστατεύει το χάλυβα από την διάβρωση. Η επικασσιτέρωση γίνεται ηλεκτρολυτικά. Η ηλεκτρολυτική μέθοδος (electrolytical) αποτελεί την κυρίαρχη μέθοδο και με αυτήν είναι δυνατή η επικασσιτέρωση των δύο πλευρών του χαλυβδόφυλλου με διαφορετικό πάχος κασσιτέρου.

Οι συνηθέστεροι βαθμοί επικασσιτέρωσης του λευκοσιδήρου δίνονται στον πίνακα 1. Όταν ο βαθμός επικασσιτέρωσης είναι διαφορετικός στις δύο πλευρές, στην επιφάνεια με το παχύτερο στρώμα Sn χαράσσονται παράλληλες γραμμές, γνωστές και ως «γραμμές επικασσιτέρωσης». Η απόστασή τους ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο της επικασσιτέρωσης. Στον λευκοσίδηρο ίσης επικασσιτέρωσης δεν τοποθετούνται γραμμές (Γαπαδάκης, 2010).

Εμπορικά, το πάχος επικασσιτέρωσης ορίζεται με το βάρος του Sn ανά μονάδα επιφάνειας. Τα επικρατέστερα πάχη ξεκινούν από 2,8 g/m² και φτάνουν τα 11,2 g/m² (Ραφαηλίδης, 2012).

Πίνακας 1: Όρια επικασσιτέρωσης λευκοσιδήρου (Καρακασίδης, 1989)

Συμβολισμός		Μέσο βάρος Sn		Αποστάσεις γραμμών επικ/σης
Euronorm	Αγγλοσαξονικός	Σε g/m ²	Σε lb/ bb	Σε mm
Λευκοσίδηρος ίσης επικασσιτέρωσης				
E1	25	2,8/2,8	0,25	
E2	50	5,6/5,6	0,50	
E3	75	8,4/8,4	0,75	
E4	100	11,2/11,2	1,00	
Λευκοσίδηρος διαφορικής επικασσιτέρωσης				
E2/1	50/25	5,6/2,8	0,50/0,25	12,7
E3/1	75/25	8,4/2,8	0,75/0,25	25,4
E4/1	100/25	11,2/2,8	1,00/0,25	38,1
E3/2	75/50	8,4/5,6	0,75/0,50	25,4/12,7
E4/2	100/50	11,2/5,6	1,00/0,50	38,1/12,7
E4/3	100/75	11,2/8,4	1,00/0,75	38,1/25,4

Bb = 1 basic box = 20,23 m²

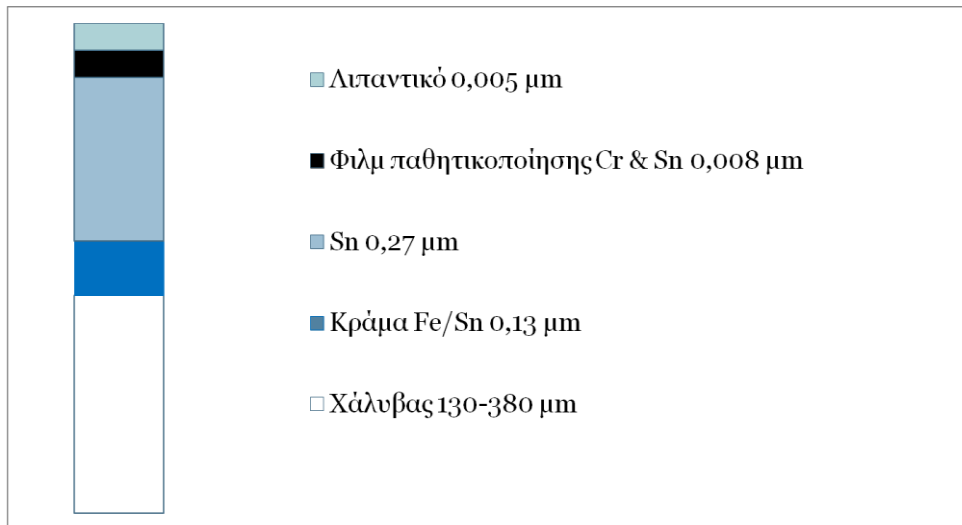
Ο ηλεκτρολυτικά παρασκευασμένος λευκοσίδηρος είναι ένα πολυστρωματικό υλικό, το οποίο αποτελείται από εννέα στρώματα (Σχήμα 1). (Robertson, 1993)

Τα στρώματα είναι τα ακόλουθα:

- 1) Ο χάλυβας (ο οποίος αποτελεί τον πυρήνα).
- 2) Το κράμα σιδήρου – κασσιτέρου (FeSn₂)
- 3) Ο ελεύθερος κασσίτερος
- 4) Το στρώμα παθητικοποίησης και
- 5) Το στρώμα του λαδιού.

Τα ίδια στρώματα κατ' αντίστροφη φορά, υπάρχουν και από την άλλη πλευρά. Κατά την χρησιμοποίηση λακαρισμένων κουτιών, η λάκκα απλώνεται πάνω στο λάδι, που βρίσκεται πάνω από το στρώμα παθητικοποίησης. (Καρακασίδης, 1989)

Το βασικό στρώμα είναι ο χάλυβας , που αποτελεί τον πυρήνα του λευκοσιδήρου.



Σχήμα 1. Δομή της εγκάρσιας τομής του ηλεκτρολυτικού λευκοσιδήρου. (Lee et al 2008)

1.1.1 Χάλυβας

Για την παραγωγή λευκοσιδήρου χρησιμοποιούνται πέντε τύποι χάλυβα (Πίνακας 2). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην κονσερβοποιία παρουσιάζουν οι τρεις πρώτοι (Τύποι L, MR και MC) . Η χημική σύσταση του χάλυβα έχει μεγάλη επίδραση στην αντίσταση του στη διάβρωση και στην μηχανική του αντοχή (Παπαδάκης, 2010, Ραφαηλίδης 2012).

Πίνακας 2:Περιεκτικότητα σε στοιχεία τύπων χάλυβα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή λευκοσιδήρου (Robertson, 1993)

Τύπος	Περιεκτικότητα(%)						Ιδιότητες
	C	Mn	P	S	Si	Cu	
L	0,13	0,60	0,015	0,05	0,01	0,06	Χαμηλή περιεκτικότητα σε αμέταλλα και υπολείμματα στοιχείων
MR	0,13	0,60	0,020	0,05	0,01	0,20	Παρόμοιας σύστασης με τύπο L αλλά με αυξημένη περιεκτικότητα σε Cu και P
MC	0,13	0,70	0,025	0,05	0,01	0,20	Παραπλήσιος με τύπο MR αλλά με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε P
N	0,13	0,60	0,015	0,05	0,01	0,06	Χάλυβας με προσθήκη N μέχρι 0,02% για αύξηση της μηχανικής αντοχής
D	0,12	0,60	0,02	0,05	0,02	0,20	Σταθεροποιημένος χάλυβας που δεν υφίσταται γήρανση

Ο τύπος L είναι υψηλής καθαρότητας και παρουσιάζει μεγάλη αντοχή σε διάβρωση γι' αυτό χρησιμοποιείται για έντονα διαβρωτικά προϊόντα όπως χυμός μήλου, τουρσιά, κεράσια, και δαμάσκηνα σε σιρόπι.

Ο τύπος MR είναι λιγότερο καθαρός. Έχει την ίδια σύσταση με τον τύπο L , μόνο που η περιεκτικότητά του σε χαλκό φθάνει τα 0,2% και σε φώσφορο τα 0,02%. Είναι ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος χάλυβας στην κονσερβοποιία. Θεωρείται κατάλληλος για την παραγωγή λευκοσιδήρου για κονσερβοκυτία, όπου συσκευάζονται προϊόντα με μέτρια ή μικρή διαβρωτική ικανότητα, όπως είναι ροδάκινα, βερίκοκα, αχλάδια, και εσπεριδοειδή.

Ο τύπος MC είναι παρόμοιος με τον MR, αλλά έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε φωσφόρο, που του προσδίδει μεγαλύτερη μηχανική αντοχή και δυσκαμψία. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή κονσερβοκυτίων, όπου συσκευάζονται προϊόντα με αμελητέα διαβρωτική ικανότητα, όπως λαχανικά, κρέας ή ψάρια (Κιοσέογλου & Μπλέκας, 2010, Παπαδάκης, 2010).

1.1.2.Κασσίτερος (Sn)

Χρήσεις

Πρόσφατα, ο κασσίτερος άρχισε να χρησιμοποιείται για επικαλύψεις διαφόρων μετάλλων. Δεν οξειδώνεται όταν παραμένει ελεύθερος στην ατμόσφαιρα και δεν προσβάλλεται εύκολα από χημικές ουσίες, οπότε είναι ιδανικός για την προστασία αυτών των μετάλλων από την οξείδωση και την καταστροφή. Η επεξεργασία αυτή ονομάζεται επικασσιτέρωση ή γάνωμα. Ειδικά η λαμαρίνα (δηλαδή. το μικρού πάχους μεταλλικό επίπεδο έλασμα) από σίδηρο ή χάλυβα με λεπτή επικάλυψη από κασσίτερο ονομάζεται λευκοσίδηρος, ένα υλικό πολύ σημαντικό για την κατασκευή μεταλλικών δοχείων συσκευασίας τροφίμων (κονσέρβες), και παλιότερα χρησιμοποιούταν για την κατασκευή μαγειρικών και άλλων οικιακών συσκευών. Επίσης επικασσιτερώνονται τα χάλκινα μαγειρικά σκεύη, για την αποφυγή δηλητηριάσεων, καθώς ο χαλκός αν έρθει σε επαφή με όξινα υλικά με pH κάτω από 6.5, μπορεί να διαβρωθεί και να μολύνει τις μαγειρεμένες τροφές με τοξικές ουσίες.

Ο κασσίτερος στον οργανισμό – Τοξικότητα

Τα αποτελέσματα των οργανικών ενώσεων κασσιτέρου μπορεί να ποικίλλουν. Εξαρτώνται από το είδος της ουσίας που είναι παρούσα και το είδος του οργανισμού που εκτίθεται σε αυτό. Το τριαιθύλιο του κασσιτέρου αποτελεί την πιο επικίνδυνη οργανική ουσία κασσιτέρου για τους ανθρώπους. Οι άνθρωποι μπορούν να απορροφήσουν τους δεσμούς κασσιτέρου μέσω των τροφίμων, της αναπνοής και του δέρματος. Η πρόσληψη των ενώσεων κασσιτέρου μπορεί να προκαλέσει άμεσα αλλά και μακροπρόθεσμα αποτελέσματα.

Τα άμεσα αποτελέσματα είναι :

- ερεθισμοί των ματιών και του δέρματος
- πονοκέφαλοι
- πόνοι στο στομάχι
- αδυναμία και ίλιγγος
- δύσπνοια

- έντονη εφίδρωση
- προβλήματα στην ούρηση

Τα μακροπρόθεσμα αποτελέσματα είναι :

- κατάθλιψη
- βλάβη του ήπατος
- δυσλειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος
- χρωσσωμικές ανωμαλίες
- έλλειψη ερυθρών κυττάρων
- βλάβη στον εγκέφαλο (θυμός, διαταραχές ύπνου, απώλεια μνήμης και πονοκεφάλους)

(www.food-info.net).

1.1.3. Οργανικά επιχρίσματα

Τα οργανικά επιχρίσματα είναι διαλύματα συνθετικών ρητινών σε οργανικούς διαλύτες ή και σε νερό, τα οποία προστατεύουν τα μεταλλικά κυτία από τα περιεχόμενα τρόφιμα και αντιστρόφως. Χρησιμοποιούνται επίσης και για την βελτίωση της εμφάνισης του εσωτερικού και για να μην κολλάει το τρόφιμο στα τοιχώματα του κυτίου (Παπαδάκης, 2010).

Η επικάλυψη της εξωτερικής επιφάνειας των κυτίων με οργανικό επίχρισμα αποσκοπεί στην προστασία της επιφάνειας του μετάλλου από την διάβρωση εξαιτίας της επίδρασης περιβαλλοντικών παραγόντων (όπως υγρασία, οξυγόνο). Επίσης συμβάλλει στην διακόσμηση των κυτίων (Κιοσέογλου & Μπλέκας, 2010).

Ιδιότητες βερνικιών: Τα βερνίκια είναι αδρανή υλικά τα οποία δεν αλληλεπιδρούν με το προϊόν, δε προσδίδουν οποιαδήποτε οσμή και γεύση σε αυτό και δεν περιέχουν τοξικές ουσίες. Πρέπει να είναι ελαστικά , να προσκολλώνται καλά στην επιφάνεια του μετάλλου και να είναι πολύ ανθεκτικά στις αμυχές και στις καταπονήσεις στη διάρκεια κατασκευής της κονσέρβας.

Χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι βερνικιών, ανάλογα με το τρόφιμο που πρόκειται να κονσερβοποιηθεί, όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα. Γενικά τα βερνίκια χωρίζονται σε 3 κατηγορίες: γενικής χρήσεως (General Purpose), ανθεκτικά στη θειούχο κηλίδωση (Sulfur Resistant) και ειδικά βερνίκια (Παπαδάκης, 2010).

Οι σημαντικότεροι τύποι οργανικών επιχρισμάτων είναι τα εποξύ-φαινολικά, τα φαινολικά και τα ακρυλικά. Στον Πίνακα 3 δίνονται οι ιδιότητες και οι χρήσεις τους. Όταν απαιτείται και προστασία της εσωτερικής επιφάνειας του κυτίου από την θειούχο κηλίδωση , είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση μιας λάκας με σκόνη αλουμινίου ή οξειδίο του ψευδαργύρου το οποίο αντιδρά με τις θειούχες ενώσεις με αποτέλεσμα τον σχηματισμό λευκού θειούχου ψευδάργυρου (Κιοσέογλου & Μπλέκας, 2010).

Οι προδιαγραφές των κονσερβών για το συμπυκνωμένο γάλα δίνονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 3: Τα κυριότερα είδη βερνικιών για μεταλλικές κονσέρβες τροφίμων (Καρακασίδης, 1989)

Τύπος ρητίνης	Χρώμα	Ευκαμψία	Αντοχή στο S	Κόστος	Χρήσεις
Φαινολικές	Χρυσό	Κακή ως μέτρια	Πολύ καλή	Μέτριο	Κρέας, ψάρια, λαχανικά, σούπες
Εποξυφαινολικές	Χρυσό	Καλή	Καλή	Υψηλό	Φρούτα, χυμοί, προϊόντα τομάτας
Εποξυφαινολικές που περιέχουν Al	Σταχτί	Καλή	Πολύ καλή	Υψηλό	Πρωτεϊνούχα τρόφιμα (κρέας, ψάρια, λαχανικά κλπ)
Βινυλικές	Άχρωμο	Άριστη	Δεν εφαρμόζονται	Υψηλό	Όχι σε άμεση επαφή με μέταλλο. Δεύτερο στρώμα σε αναφυκτικά και μπίρες
Ακρυλικές	Λευκό	Καλή	Πολύ καλή, όταν περιέχουν χρωστική	Υψηλό	Λαχανικά, σούπες

Πίνακας 4: Προδιαγραφές κονσέρβας για το συμπυκνωμένο γάλα (Καρακασίδης, 1989)

Επικασσιτέρωση		Εσωτερικό βερνίκι		Τύπος χάλυβα
Κορμού (g/m ²)	Άκρου (g/m ²)	Κορμού	Άκρου	
5.6/2.8	5.6/2.8 ή	E	E	MR
ή 8.4/2.8	TFS ή 8.4/2.8	PLAIN	PLAIN	MR

E = ο λευκοσίδηρος είναι εσωτερικά λακαρισμένος

TFS = επιχρωμιωμένος χάλυβας

PLAIN = αλακάριστος λευκοσίδηρος

1.2. Αλουμίνιο (Al)

1.2.1. Γενικά

Το μεταλλικό αλουμίνιο έχει μεγάλη ικανότητα στο να αντιστέκεται στη διάβρωση. Αυτό συμβαίνει γιατί με την έκθεση του μετάλλου στον αέρα, το μεταλλικό αλουμίνιο αντιδρά εύκολα με το οξυγόνο σχηματίζοντας στιγμιαία ένα λεπτό, μη ορατό, στρώμα οξειδίου του, το οποίο εμποδίζει την βαθύτερη διάβρωση του (φαινόμενο παθητικοποίησης) (Ebbing, Gammon, 1999).

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει το αλουμίνιο ως υλικό συσκευασίας τροφίμων είναι τα εξής:

- Δεν μεταβάλλει την γεύση και οσμή των συσκευασμένων προϊόντων
- Είναι ελαφρύ υλικό

- Έχει ικανοποιητική αντίσταση στην ατμοσφαιρική διάβρωση
- Δεν κηλιδώνεται από προϊόντα που περιέχουν θείο
- Είναι εύκαμπτο υλικό και μπορεί εύκολα να μορφοποιηθεί
- Έχει πολύ καλή θερμική αγωγιμότητα
- Ανακυκλώνεται εύκολα

Από την άλλη μεριά, παρουσιάζει τα εξής μειονεκτήματα :

- Έχει υψηλό κόστος
- Έχει μειωμένη αντοχή και μικρή διάρκεια ζωής σε σύγκριση με τον λευκοσίδηρο
- Προκαλεί αποχρωματισμό σε ορισμένα προϊόντα
- Δε μπορεί να συγκολληθεί (Παπαδάκης, 2010).

1.2.2. Χρήσεις

Τα κράματα αλουμινίου με 2,5-6,3% κ.β. χαλκό ονομάζονται ντουραλουμίνια. Περιέχουν συνήθως ως πρόσθετα κραματικά στοιχεία μαγνήσιο και σπανιότερα , μαγγάνιο και πυρίτιο. Έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην αεροναυπηγική, λόγω του χαμηλού τους βάρους και της μεγάλης αντοχής. Άλλα κράματα αλουμινίου χρησιμοποιούνται στην αυτοκινητοβιομηχανία, την βιομηχανία αθλητικών ειδών και την ναυπηγική. Τέλος, αλουμίνιο χρησιμοποιείται και για την συσκευασία τροφίμων.

Τα προϊόντα συσκευασίας από αλουμίνιο χωρίζονται σε δύο κατηγορίες. Στην πρώτη ανήκουν τα μέσα συσκευασίας που κατασκευάζονται αποκλειστικά από αλουμίνιο ή το αλουμίνιο είναι το κυριότερο υλικό κατασκευής του περιέκτη. Σ αυτήν την κατηγορία ανήκουν οι κονσέρβες αλουμινίου, οι φόρμες ζαχαροπλαστικής, τα σωληνάρια αλουμινίου, το αλουμινόχαρτο και άλλα. Σήμερα, στην Ελλάδα όλα τα μεταλλικά κουτιά που χρησιμοποιούνται για την συσκευασία μπίρας και αναψυκτικών είναι από αλουμίνιο. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν προϊόντα στα οποία το αλουμίνιο είναι συμπλήρωμα της κύριας συσκευασίας. Παράδειγμα αποτελούν τα καπάκια των φιαλών, το φύλλο αλουμινίου στις σοκολάτες και τσίχλες, το κάλυμμα στα κύπελλα γιαουρτιού και φιαλών γάλακτος και άλλα (Μπλούκας, 2004).

1.2.3. Το αργίλιο στον οργανισμό- Τοξικότητα

Η έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις αργιλίου, μπορεί να προκαλέσει προβλήματα υγείας. Η λήψη του αργιλίου μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω των τροφίμων, της αναπνοής και του δέρματος. Η μακράς διάρκειας λήψη σημαντικών συγκεντρώσεων αργιλίου μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρά προβλήματα στην υγεία , όπως :

- Βλάβη στο κεντρικό νευρικό σύστημα
- Άνοια
- Απώλεια μνήμης

- Κατάπτωση
- Έντονο τρέμουλο (www.food-info.net).

1.3. Νομοθετικό πλαίσιο για μεταλλικά μέσα συσκευασίας

Στο άρθρο 22 του Κεφαλαίου II του Κώδικα Τροφίμων και Ποτών (2009) αναφέρονται τα μέταλλα και κράματα από τα οποία κατασκευάζονται υλικά και αντικείμενα, που προορίζονται να έλθουν ή έρχονται σε επαφή με τρόφιμα και ποτά, κατά την προετοιμασία, παρασκευή, μεταφορά, αποθήκευση και συσκευασία τους. Τα μέταλλα είναι τα εξής: αλουμίνιο και κράματα του, κασσίτερος, χαλκός και ψευδάργυρος. Απαγορεύεται η χρήση μεταλλικών υλικών σε επαφή με τρόφιμα και ποτά:

- όταν παρουσιάζουν αποφλοιώσεις ή/και άλλες εμφανείς αλλοιώσεις,
- όταν τα τρόφιμα είναι ισχυρώς όξινα ($\text{pH} < 2$) ή συντηρούνται με ξίδι, άλμη ή αλάτι
- όταν περιέχουν μόλυβδο, αρσενικό και κάδμιο σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη από

0,5%, 0,05% και 0,05% αντίστοιχα.

Ειδικότερα προβλέπονται τα παρακάτω:

I. Αλουμίνιο

Η περιεκτικότητα κατά μάζα των άλλων στοιχείων που υπάρχουν στο επεξεργασμένο αλουμίνιο δεν πρέπει να υπερβαίνει τα παρακάτω όρια του Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Όρια στοιχείων για το επεξεργασμένο αλουμίνιο

Στοιχεία	Όρια
Σίδηρος + πυρίτιο	$\leq 1,0 \%$
Χρώμιο, μαγνήσιο, μαγγάνιο, νικέλιο, ψευδάργυρος, τιτάνιο, κασσίτερος	$\leq 0,1 \%$ έκαστο
Χαλκός	$\leq 0,1 \%^*$
*Ο χαλκός επιτρέπεται σε αναλογία μεγαλύτερη του 0,1% αλλά όχι πάνω από 0,2% κατά μάζα υπό την προϋπόθεση ότι ούτε η περιεκτικότητα σε χρώμιο ούτε η περιεκτικότητα σε μαγγάνιο θα υπερβαίνουν το 0,05% κατά μάζα	
Άλλα στοιχεία	$\leq 0,05 \%$ έκαστο

Όσον αφορά τα κράματα αλουμινίου, η περιεκτικότητα κατά μάζα των στοιχείων που προστίθενται, δεν πρέπει να υπερβαίνει τις μέγιστες τιμές που αναφέρονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Όρια στοιχείων για τα κράματα αλουμινίου

Στοιχεία	Μέγιστη περιεκτικότητα % κατά μάζα
Πυρίτιο	13,5
Σίδηρος	2,0
Χαλκός	0,6
Μαγγάνιο	4,0
Μαγνήσιο	11,0
Χρώμιο	0,35
Νικέλιο	3,0
Ψευδάργυρος	0,25
Αντιμόνιο	0,2
Ζιρκόνιο	0,3
Τιτάνιο	0,3
Άλλα στοιχεία	0,05 έκαστο 0,15 συνολικά

II. Κασσίτερος .

Επιτρέπεται να έρχονται σε επαφή τρόφιμα και ποτά με υλικά και αντικείμενα που είναι κατασκευασμένα από κασσίτερο ή φύλλα κασσιτέρου όταν αυτά περιέχουν μόλυβδο, κάδμιο και αρσενικό σε περιεκτικότητα μικρότερη από 0,5% , 0,05% και 0,05% αντίστοιχα. Σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 242/2004 η περιεκτικότητα του κασσιτέρου στα στερεά τρόφιμα δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 200 mg/ kg νωπού προϊόντος, στα ποτά, χυμούς φρούτων και λαχανικών σε κονσέρβες τα 100 mg και στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα για βρέφη και μικρά παιδιά τα 50 mg .

III. Χαλκός – Ψευδάργυρος .

Απαγορεύεται η άμεση επαφή των τροφίμων και ποτών με αντικείμενα από χαλκό, ψευδάργυρο και κράματα αυτών, με εξαίρεση τα αντικείμενα παραγωγής και επεξεργασίας ειδών καραμελοποίησης, τα δοχεία απόσταξης παραγωγής οινοπνευματωδών ποτών και οινοπνεύματος και τα μέσα μετάγγισης υγρών όπως σωλήνες, κάνουλες, αντλίες κ.α.

1.4. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΔΟΧΕΙΩΝ

Τα μεταλλικά δοχεία διακρίνονται σε δοχεία τριών τεμαχίων και δοχεία δύο τεμαχίων.

Κονσέρβες τριών τεμαχίων: Οι κονσέρβες τριών τεμαχίων κατασκευάζονται από λευκοσίδηρο και πιο περιορισμένα από επιχρωμιωμένο χάλυβα. Η κλασική κονσέρβα λευκοσιδήρου έχει σχήμα κυλίνδρου και αποτελείται από τρία τεμάχια:

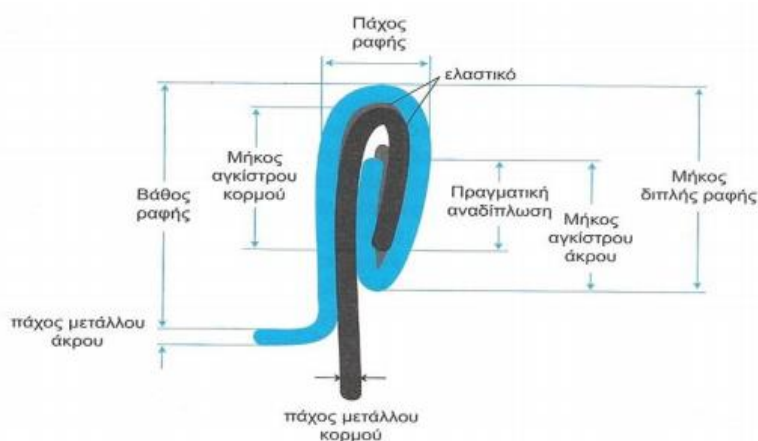
- Το ορθογώνιο φύλλο που σχηματίζει το πλευρικό τοίχωμα (κορμός) και κλείνει με πλάγια ραφή,

- Το κάλυμμα του πυθμένα που στερεώνεται στο πλευρικό τοίχωμα με διπλή ραφή
- Το κάλυμμα της κορυφής.

ΚΟΡΜΟΣ. Η συγκόλληση της πλάγιας ραφής γίνεται με ηλεκτροσυγκόλληση με ηλεκτρόδιο χαλκού (μέθοδος Soudronic). Στη συνέχεια είναι απαραίτητη η εσωτερική κάλυψη της ραφής είτε με τοποθέτηση πλαστικής ταινίας είτε με ψεκασμό με βερνίκι, ώστε να αποφευχθεί η επαφή της με το τρόφιμο.

ΚΑΛΥΜΜΑΤΑ. Στο κάθε άκρο του κυλινδρικού σώματος, δημιουργείται το χείλος, στο οποίο ο κορμός κάμπτεται προς τα έξω για την τοποθέτηση των καλυμμάτων. Τα καλύμματα σχηματίζονται από το ίδιο ή διαφορετικό μέταλλο που, αφού κοπούν στο κατάλληλο μέγεθος, συμπιέζονται μεταξύ μεταλλικών δίσκων, ώστε να σχηματιστούν οι δακτύλιοι. Οι δακτύλιοι προσδίδουν στα καλύμματα αντοχή και την ικανότητα να παραμορφώνονται προσωρινά χωρίς να καταστρέφονται. Έτσι, κατά την αποστείρωση του τροφίμου δημιουργείται υπερπίεση στο εσωτερικό της κονσέρβας, με αποτέλεσμα τα καλύμματα γίνονται κοίλα προς τα έξω. Κατά τη διάρκεια της ψύξης δημιουργείται κενό στο εσωτερικό, οπότε επανέρχονται στην αρχική κατάσταση. Τα άκρα του κάθε καλύμματος κάμπτονται προς τα μέσα για να σχηματίσουν το χείλος του καλύμματος. Στο αυλάκι που σχηματίζεται εσωτερικά του χείλους τοποθετείται ελαστικό, ώστε να μην υπάρχουν διαρροές. Με την μέθοδο της διπλής ραφής τα καλύμματα εφαρμόζουν ερμητικά στον κορμό της κονσέρβας (Μπλούκας, 2004).

Η σχηματική απεικόνιση της διπλής ραφής και η ονοματολογία των μερών της φαίνεται στην παρακάτω εικόνα :



Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση της διπλής ραφής (Παπαδάκης, 2010)

Το κάλυμμα του πυθμένα τοποθετείται στο εργοστάσιο κατασκευής της κονσέρβας και το κάλυμμα της κορυφής τοποθετείται στην βιομηχανία κονσερβοποίησης μετά την πλήρωση της κονσέρβας με το προϊόν (Μπλούκας, 2004).

Κονσέρβες δύο τεμαχίων: Οι κονσέρβες δύο τεμαχίων μπορούν να κατασκευαστούν τόσο από λευκοσίδηρο όσο και από αλουμίνιο. Δεν φέρουν πλάγια ραφή. Ο κορμός και το κάτω

άκρο αποτελούν το ένα τεμάχιο , ενώ το άνω άκρο (καπάκι) είναι το δεύτερο ανεξάρτητο τεμάχιο που ενώνεται με το πρώτο με την μέθοδο της διπλής ραφής.

Υπάρχουν δύο τύποι κονσερβών ανάλογα με την μέθοδο κατασκευής τους :

- Οι κονσέρβες εξέλασης και σιδερώματος (Drawn & Wall Ironed cans, D&I cans)
- Οι κονσέρβες συνεχούς εξέλασης (Draw and Redraw cans, DRD cans)

Κατά την πρώτη μέθοδο κατασκευάζονται κουτιά με σχετικά λεπτά τοιχώματα που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία μπίρας και αναψυκτικών , οπότε η εσωτερική πίεση φτάνει μέχρι 14 N/m^2 , και κρατάει σταθερά τα τοιχώματα του κουτιού. Δεν ενδείκνυται για προϊόντα που δέχονται θερμική επεξεργασία. Με την μέθοδο DRD κατασκευάζονται κουτιά με παχύτερα τοιχώματα που μπορούν να αντέξουν την πίεση που αναπτύσσεται κατά τη θερμική επεξεργασία.

Ανεξάρτητα με την μέθοδο κατασκευής τους, οι κονσέρβες δύο τεμαχίων παρουσιάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις κονσέρβες τριών τεμαχίων:

1. Έχουν ένα μόνο κάλυμμα και άρα μόνο μια διπλή ραφή, οπότε είναι πιο εύκολο να διασφαλιστεί η ακεραιότητα της κονσέρβας.
2. Επιτυγχάνεται σημαντική εξοικονόμηση μετάλλου.
3. Το βερνίκι καλύπτει αποτελεσματικότερα την εσωτερική επιφάνεια της κονσέρβας και μειώνει την δυνατότητα επαφής του προϊόντος με το μέταλλο.
4. Η διακόσμηση της κονσέρβας δύο τεμαχίων είναι συνεχής και σε όλη την επιφάνεια του κορμού, οπότε υπάρχει καλύτερο αισθητικό αποτέλεσμα (Μπλούκας, 2004).

1.5 Αλληλεπίδραση μεταλλικού περιέκτη και προϊόντος

Σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8044 του 1986 η διάβρωση ορίζεται ως εξής: «Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του τεχνικού συστήματος του οποίου αποτελεί τμήμα».

Οι μεταλλικοί περιέκτες κινδυνεύουν από διάβρωση τόσο εσωτερικά λόγω της αλληλεπίδρασης τους με το προϊόν όσο και εξωτερικά λόγω της αλληλεπίδρασης τους με την ατμόσφαιρα. Στην πρώτη περίπτωση η διάβρωση του μεταλλικού περιέκτη μπορεί να οδηγήσει στην διόγκωση του δοχείου (εξαιτίας του υδρογόνου που παράγεται κατά την αναγωγή των υδρογονοκατιόντων στα τοιχώματα του), στην διαλυτοποίηση ορισμένης ποσότητας μετάλλου στο προϊόν με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας του τροφίμου μέχρι και κίνδυνο για την υγεία των καταναλωτών και σε ακραίες περιπτώσεις, στην διάτρηση του δοχείου. Στην δεύτερη περίπτωση το μέταλλο αλληλεπιδρά με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο παρουσία υγρασίας

που έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση σκουριάς στην εξωτερική επιφάνεια των κουτιών κατά την αποθήκευση τους αλλά και πιθανή διάτρησή τους (Κιοσέογλου & Μπλέκας, 2009).

Ο μηχανισμός και η πορεία της διάβρωσης είναι διαφορετική στους λακαρισμένους και αλακάριστους μεταλλικούς περιέκτες.

1.5.1. Διάβρωση αλακάριστων μεταλλικών περιεκτών

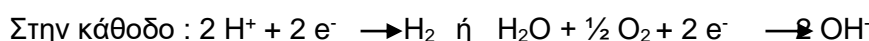
Παρατηρούνται δύο περιπτώσεις διάβρωσης:

- α. η διάλυση του κασσιτέρου , που οδηγεί στην αποκασιτέρωση (detinning) και
- β. η διάλυση του σιδήρου , που οδηγεί σε διαβρωση με βελονισμό (pitting corrosion).

1.5.1.1. Αποκασιτέρωση

Όταν στην επικασιτέρωση της εσωτερικής επιφάνειας της κονσέρβας υπάρχουν ασυνέχειες από πόρους ή εκδορές , το κράμα σιδήρου- κασσιτέρου είναι εκτεθειμένος και έρχεται σε επαφή με το περιεχόμενο προϊόν, με αποτέλεσμα την δημιουργία γαλβανικού στοιχείου μεταξύ του σιδήρου και του κασσιτέρου. Κανονικά αναμένεται ο σίδηρος να είναι ανοδικός ως προς τον κασσίτερο, οπότε να οξειδωθεί και να διαλυθεί. Όμως, το είδος της διάβρωσης που θα λάβει χώρα εξαρτάται από την φύση του συσκευασμένου προϊόντος , η οποία καθορίζει αν ο κασσίτερος ενεργεί ως άνοδος ή ως κάθοδος. Για διαλύματα ανόργανων αλάτων ή για καθαρό νερό, ο κασσίτερος είναι καθοδικός. Για τρόφιμα όμως που περιέχουν οργανικά οξέα ή αμινοξέα με τα οποία ο Sn^{2+} μπορεί να σχηματίσει σταθερά σύμπλοκα, υπάρχει αναστροφή της πολικότητας του ζεύγους Sn-Fe. Ο κασσίτερος γίνεται ανοδικός ως προς το σίδηρο, οπότε διαλυτοποιείται κατά και προστατεύει τον εκτεθειμένο μέσα στους πόρους σίδηρο. Ο κασσίτερος ονομάζεται <<θυσιαζόμενη>> άνοδος και αυτή είναι η πιο συνηθισμένη περίπτωση διάβρωσης (Παπαδάκης, 2010).

Η διάλυση του κασσιτέρου έχει σαν αποτέλεσμα την αποκασιτέρωση της κονσέρβας κατά την οποία λαμβάνουν χώρα οι εξής αντιδράσεις (Μπλούκας, 2004) :

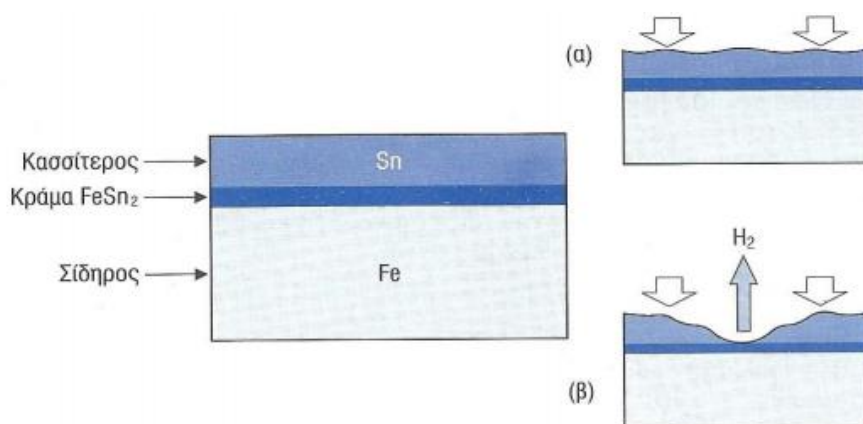


Διακρίνουμε δύο περιπτώσεις αποκασιτέρωσης, την κανονική και την ταχεία.

Στην κανονική αποκασιτέρωση παρατηρείται βραδεία μεταφορά κασσιτέρου στο προϊόν. Συμβαίνει σε προϊόντα με χαμηλό pH όπως κονσέρβες εσπεριδοειδών, ροδάκινου και βερίκοκου που είναι πλούσια σε τρυγικό, κιτρικό και οξαλικό οξύ και σε προϊόντα πλούσια σε θειούχα αμινοξέα (λαχανικά, κρέας, ψάρια, γαλακτοκομικά προϊόντα).

Η ταχεία αποκασιτέρωση χαρακτηρίζεται από την μεταφορά μεγάλης ποσότητας κασσιτέρου στο προϊόν και την έντονη παραγωγή H_2 . Συμβαίνει όταν : α) το στρώμα κασσιτέρου είναι πολύ λεπτό, β) το προϊόν είναι έντονα διαβρωτικό και γ) στο προϊόν υπάρχουν επιταχυντές

διάβρωσης, κυρίως νιτρικά ή ανθοκυανίνες που χρωματίζουν έντονα το προϊόν. Παρατηρείται σε προϊόντα όπως ο χυμός λεμονιού, τα προϊόντα τομάτας, οι φράουλες, το σπανάκι και τα σπαράγγια (Μπλούκας, 2004).



Σχήμα 3. Αποκασιτέρωση αλακάριστων κονσερβών α) Κανονική, β) Ταχεία (Μπλούκας, 2004)

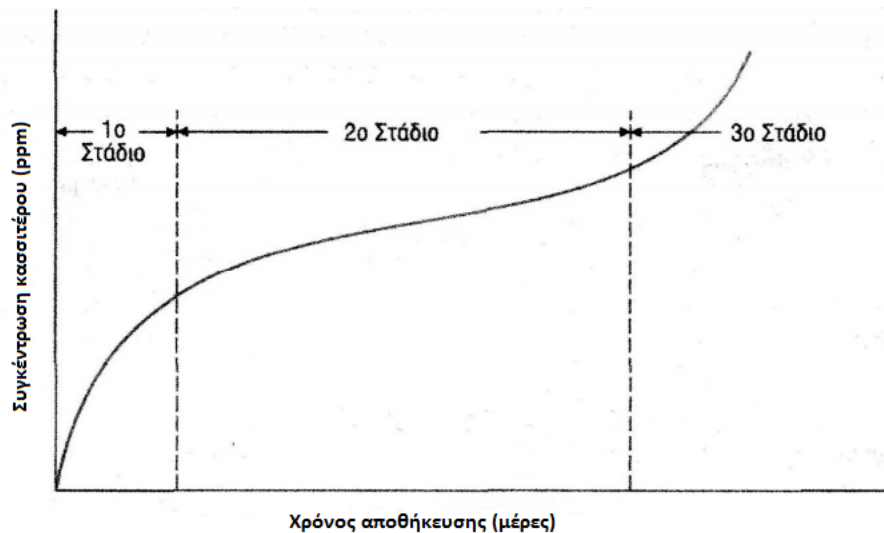
Στάδια αποκασιτέρωσης

Η αποκασιτέρωση μιας αλακάριστης κονσέρβας που περιέχει όξινο τρόφιμο ακολουθεί την πορεία που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.

Στο πρώτο στάδιο απομακρύνονται από την επιφάνεια του λευκοσιδήρου αρχικά το στρώμα λιπαντικού και των οξειδίων της παθητικοποίησης και στη συνέχεια διαλύεται με μεγάλη ταχύτητα ο κασσίτερος. Το οξυγόνο και οι υπόλοιποι καθοδικοί αποπολωτές ανάγονται. Ανάλογα με το τρόφιμο, διαρκεί 4-15 μέρες. Τελικά, η επιφάνεια του λευκοσιδήρου χάνει τη λάμψη και γίνεται θαμπή με τους μεμονωμένους κρυστάλλους κασσιτέρου να είναι ορατοί με γυμνό μάτι.

Στο δεύτερο στάδιο η διάβρωση προχωρά με αργό και σταθερό ρυθμό και μπορεί να διαρκέσει περισσότερο από 2 χρόνια. Παρατηρείται διαλυτοποίηση του κασσιτέρου στους πόρους του λευκοσιδήρου.

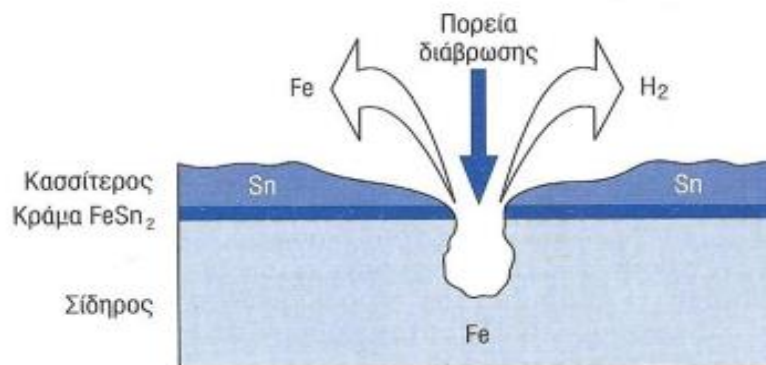
Στο τρίτο στάδιο, όταν πλέον έχουν αποκαλυφθεί μεγάλες επιφάνειες χάλυβα, η προστασία του σιδήρου από τον κασσίτερο δεν είναι πια αποτελεσματική και αρχίζει να διαλύεται και ο σίδηρος. Οπότε η ταχύτητα σχηματισμού υδρογόνου αυξάνει και η συσσώρευση υδρογόνου προκαλεί διόγκωση του κουτιού (hydrogen swell) (Παπαδάκης, 2010).



Σχήμα 4. Μεταβολή της συγκέντρωσης του Sn στο τρόφιμο σε συνάρτηση με την διάρκεια αποθήκευσης (Manheim, 1986)

1.5.1.2. Διάβρωση με βελονισμό

Για προϊόντα στα οποία ο κασσίτερος είναι καθοδικός ως προς τον σίδηρο (όπως αχλάδια, αεριούχα αναψυκτικά που περιέχουν ανθρακικό οξύ, τουρσιά σε οξικό οξύ, τρόφιμα με υπολείμματα φυτοφαρμάκων) διαλύεται κατά προτίμηση ο σίδηρος (Σχήμα 5). Αυτή η τοπική διάβρωση ονομάζεται διάβρωση με βελονισμό και μπορεί να οδηγήσει σε διάτρηση του κουτιού (Παπαδάκης, 2010).



Σχήμα 5. Διάβρωση αλακάριστης κονσέρβας με βελονισμό (Μπλούκας, 2004)

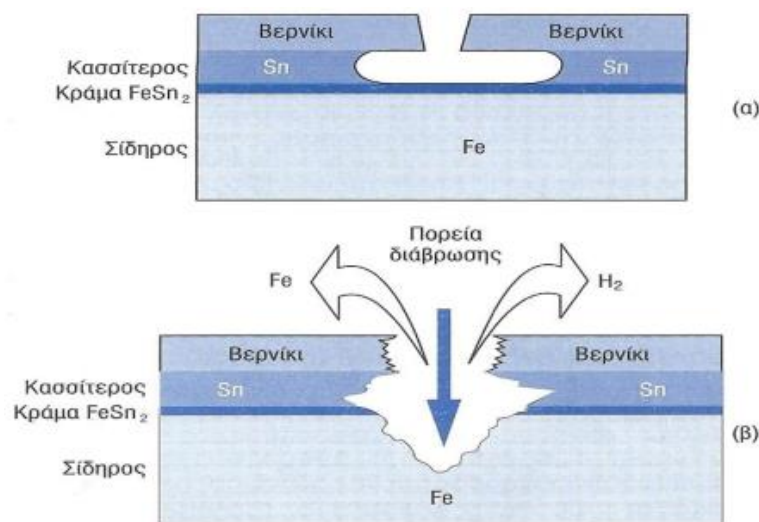
1.5.2. Διάβρωση λακαρισμένων μεταλλικών περιεκτών

Ο μηχανισμός διάβρωσης στα λακαρισμένα κουτιά είναι πιο πολύπλοκος από εκείνον στα αλακάριστα. Η μόνη εκτεθειμένη επιφάνεια μετάλλου είναι σε πόρους και εκδορές του βερνικιού και σε σκασίματα κατά μήκος της πλάγιας ραφής. Μερικές απ αυτές τις ασυνέχειες του βερνικιού μπορεί να συμπίπτουν με πόρους στην επιφάνεια του κασσιτέρου οπότε σε αυτά τα σημεία εκτίθεται ο σίδηρος.

Αρχικά διαλύεται ο κασσίτερος στους πόρους του βερνικιού. Εάν συνεχίσει να διαλύεται ο κασσίτερος έναντι του σιδήρου (ο κασσίτερος ανοδικός ως προς τον σίδηρο), παρατηρείται τοπική αποφλοιώση του βερνικιού (Σχήμα 6α).

Όταν όμως στο εσωτερικό της κονσέρβας επικρατούν συνθήκες που ο κασσίτερος είναι καθοδικός ως προς τον σίδηρο, τότε ως άνοδος λειτουργεί ο σίδηρος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την διάλυση του και μεταφορά στο τρόφιμο (διάβρωση με βελονισμό) (Σχήμα 6β). Η διάλυση αυτή μπορεί να προκαλέσει την σταδιακή διάτρηση των μεταλλικών τοιχωμάτων. Ο τύπος αυτός διάβρωσης απαντάται σε προϊόντα με έντονη διαβρωτική ικανότητα (παντζάρια σε οξικό οξύ, μούρα κ.α.)

Ο κίνδυνος διάλυσης του σιδήρου και διάτρησης της κονσέρβας αντιμετωπίζεται με πολύ καλό λακάρισμα, δηλαδή διπλό λακάρισμα και κάλυψη της πλάγιας ραφής με ειδικό βερνίκι (Παπαδάκης, 2010).



Σχήμα 6. Διάβρωση λακαρισμένων μεταλλικών περιεκτών α) Αποκασσιτέρωση και β) Διάβρωση με βελονισμό (Μπλούκας, 2004)

Κατά την διάβρωση των λακαρισμένων μεταλλικών περιεκτών μεταφέρεται μεγαλύτερη ποσότητα σιδήρου στο κονσερβοποιημένο προϊόν, σε αντίθεση με τους αλακάριστους μεταλλικούς περιέκτες κατά την οποία μεταφέρεται μεγαλύτερη ποσότητα κασσιτέρου. Αυτό συμβαίνει γιατί στην λακαρισμένη κονσέρβα η ακάλυπτη επιφάνεια του κασσιτέρου από το βερνίκι (ρωγμές ή γδαρσίματα) είναι μικρή. Έτσι, ο κασσίτερος δε μπορεί να προσφέρει πλήρη καθοδική προστασία στον εκτεθειμένο σίδηρο, ο οποίος και διαλύεται (Μπλούκας, 2004).

1.5.3. Θειούχος κηλίδωση

Η θειούχος κηλίδωση είναι ένα φαινόμενο που λαμβάνει χώρα μόνο κατά την κονσερβοποίηση προϊόντων που είναι πλούσια σε πρωτεΐνες (π.χ. κρέας και προϊόντα κρέατος, ψάρια, γαλακτοκομικά προϊόντα). Οι πρωτεΐνες των προϊόντων αυτών περιέχουν θειούχα αμινοξέα, όπως μεθειονίνη, κυστίνη και κυστεΐνη, εξαιτίας των οποίων ελευθερώνονται ποσότητες θείου κατά την θερμική επεξεργασία των προϊόντων. Το θείο αντιδρά με τον κασσίτερο και τον σίδηρο με αποτέλεσμα τον σχηματισμό στα εσωτερικά τοιχώματα κηλίδων θειούχου κασσιτέρου και θειούχου σιδήρου, αντίστοιχα.

Ο θειούχος σίδηρος δε μπορεί να σχηματισθεί σε περιβάλλον με τιμή pH χαμηλότερη από 6, οπότε η εμφάνιση κηλίδων θειούχου σιδήρου είναι δυνατή μόνο στο τμήμα της επιφάνειας του δοχείου που δεν βρίσκεται σε επαφή με το τρόφιμο, όπου η τιμή pH, εξαιτίας της παρουσίας συμπυκνώματος των ατμών του στο εσωτερικό διάκενο του δοχείου είναι κατά κανόνα υψηλότερη από 6. Ο σχηματισμός του θειούχου σιδήρου υποβοηθείται από την παρουσία οξυγόνου στο διάκενο. Οι κηλίδες του θειούχου κασσιτέρου σχηματίζονται σε όλη την εσωτερική επιφάνεια του δοχείου (Κιοσέογλου & Μπλέκας, 2009).

Η θειούχος κηλίδωση αν και δεν επηρεάζει τις οργανοληπτικές ιδιότητες του προϊόντος, δημιουργεί δυσάρεστη αίσθηση στον καταναλωτή κατά το άνοιγμα της κονσέρβας. Έτσι, είναι απαραίτητη η λήψη μέτρων για τον περιορισμό της. Αυτά είναι :

- Δημιουργία του κατάλληλου κενού χώρου και υποπίεσης στην κονσέρβα
- Ταχεία ψύξη των κονσερβών μετά την αποστείρωση
- Χρήση κουτιών από κατάλληλο, καλά παθητικοποιημένο λευκοσίδηρο (τύπος χάλυβα, επικασσιτέρωση)
- Σωστό βερνίκωμα των κουτιών με το κατάλληλο οργανικό επίχρισμα το οποίο να είναι αδιαπέραστο στα θειοϊόντα. Τα ανθεκτικά στην θειούχο κηλίδωση βερνίκια είτε περιέχουν ZnO είτε σκόνη Al είτε λευκές χρωστικές (Παπαδάκης, 2010).

1.6. Μετανάστευση από μεταλλικά μέσα συσκευασίας

1.6.1.Κασσίτερος

Εφόσον η κονσερβοποίηση έχει γίνει σωστά, η αύξηση της συγκέντρωσης του κασσιτέρου στο τρόφιμο δεν ξεπερνά τα 50 ppm ακόμα και μετά από αρκετούς μήνες αποθήκευσης. Αν όμως δεν έχει γίνει καλή απαέρωση και υπάρχει μεγάλη ποσότητα οξυγόνου στο headspace ή το τρόφιμο περιέχει νιτρικά ιόντα, ο ρυθμός διάλυσης του κασσιτέρου μπορεί να δεκαπλασιαστεί. Με την χρήση λακαρισμένων κονσερβών γενικά αποφεύγεται αυτό το

πρόβλημα, αν και υπάρχουν περιπτώσεις υψηλής συγκέντρωσης κασσιτέρου σε λακαρισμένες κονσέρβες (Παπαδάκης, 2010).

Σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 242/2004 η περιεκτικότητα του κασσιτέρου στα στερεά τρόφιμα δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 200 mg/ kg νωπού προϊόντος, στα ποτά ,χυμούς φρούτων και λαχανικών σε κονσέρβες τα 100 mg και στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα για βρέφη και μικρά παιδιά τα 50 mg .

1.6.2. Μόλυβδος

Σήμερα με την μέθοδο της ηλεκτροσυγκόλλησης στην πλάγια ραφή, αποφεύγεται η χρήση μολύβδου οπότε έχει μειωθεί η πρόσληψη μολύβδου μέσω της κατανάλωσης κονσερβοποιημένων τροφίμων στο 1/10 σε σχέση με παλαιότερα. Μια κάποια μόλυνση με μόλυβδο μπορεί να προέλθει από το στρώμα του κασσιτέρου, αφού ο κασσίτερος μπορεί να περιέχει μόλυβδο ως πρόσμιξη (κάτω από 0,5%). Στις περισσότερες χώρες η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε μόλυβδο στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα είναι 2 ppm και στις παιδικές τροφές 0,5 ppm (Παπαδάκης, 2010).

2. ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΕΝΟ ΓΑΛΑ

2.1 Ορισμός. Είδη, σύνθεση, επιτρεπόμενα πρόσθετα.

Γάλα συμπυκνωμένο ή αλλιώς μερικά αφυδατωμένο γάλα είναι το ζαχαρούχο ή μη ζαχαρούχο υγρό προϊόν, που λαμβάνεται με μερική αφαίρεση του ύδατος από γάλα, από ολικά ή μερικά αποβουτυρωμένο γάλα ή από μείγμα των προϊόντων αυτών, στα οποία ενδεχομένως έχει προστεθεί κρέμα γάλακτος ή γάλα ολικά αφυδατωμένο ή και τα δύο προϊόντα, εφόσον η ποσότητα του προστιθέμενου ολικά αφυδατωμένου γάλακτος δεν υπερβαίνει στο τελικό προϊόν, το 25% του ολικού στερεού υπολείμματος γάλακτος.

Η συντήρηση του συμπυκνωμένου γάλακτος γίνεται με δύο μεθόδους, οι οποίες καθορίζουν και τον τύπο του προϊόντος. Έτσι το συμπυκνωμένο γάλα διακρίνεται:

α) Σε αποστειρωμένο συμπυκνωμένο ή εβαπορέ

β) Σε συμπυκνωμένο ζαχαρούχο ή απλώς ζαχαρούχο

-Είδη μη ζαχαρούχου συμπυκνωμένου γάλακτος

- Συμπυκνωμένο γάλα πλούσιο σε λιπαρά. Μερικά αφυδατωμένο γάλα του οποίου η κατά βάρος περιεκτικότητα σε λιπαρά είναι τουλάχιστον 15% και σε ολικό στερεό υπόλειμμα γάλακτος τουλάχιστον 26,5%.

- Συμπυκνωμένο γάλα. Μερικά αφυδατωμένο γάλα του οποίου η κατά βάρος περιεκτικότητα σε λιπαρά είναι τουλάχιστον 7,5% και σε ολικό στερεό υπόλειμμα γάλακτος τουλάχιστον 25%.

- Γάλα συμπυκνωμένο, μερικά αποβουτυρωμένο. Μερικά αφυδατωμένο γάλα του οποίου η κατά βάρος περιεκτικότητα σε λιπαρά είναι τουλάχιστον 1% και κάτω του 7,5% και σε ολικό στερεό υπόλειμμα γάλακτος τουλάχιστον 20%.

- Γάλα συμπυκνωμένο, αποβουτυρωμένο. Μερικά αφυδατωμένο γάλα του οποίου η κατά βάρος περιεκτικότητα σε λιπαρά δεν υπερβαίνει το 1% και η κατά βάρος περιεκτικότητα σε ολικό στερεό υπόλειμμα γάλακτος τουλάχιστον 20%.

-Είδη συμπυκνωμένου ζαχαρούχου γάλακτος

- Γάλα συμπυκνωμένο, ζαχαρούχο. Μερικά αφυδατωμένο γάλα στο οποίο έχει προστεθεί σακχαρόζη (ημίλευκη, λευκή ή υπέρλευκη ζάχαρη) και του οποίου η κατά βάρος περιεκτικότητα σε λιπαρά είναι τουλάχιστον 8% και σε ολικό στερεό υπόλειμμα γάλακτος τουλάχιστον 28%.

- Γάλα συμπυκνωμένο, μερικά αποβουτυρωμένο, ζαχαρούχο. Μερικά αφυδατωμένο γάλα στο οποίο έχει προστεθεί σακχαρόζη (ημίλευκη, λευκή ή υπέρλευκη ζάχαρη) και του οποίου η κατά βάρος περιεκτικότητα σε λιπαρά είναι τουλάχιστον 1% και κάτω του 8% και σε ολικό στερεό υπόλειμμα γάλακτος τουλάχιστον 24%.

- Γάλα συμπυκνωμένο, αποβουτυρωμένο, ζαχαρούχο. Μερικά αφυδατωμένο γάλα στο οποίο έχει προστεθεί σακχαρόζη (ημίλευκη, λευκή ή υπέρλευκη ζάχαρη) και του οποίου η κατά βάρος περιεκτικότητα σε λιπαρά δεν υπερβαίνει το 1% και η κατά βάρος περιεκτικότητα σε ολικό στερεό υπόλειμμα γάλακτος τουλάχιστον 28%.

Για την αύξηση της σταθερότητας του γάλακτος, τόσο κατά την θέρμανση όσο και κατά την αποθήκευση στην συνέχεια, χρησιμοποιούνται διάφοροι σταθεροποιητές. Το ποσοστό τους εξαρτάται από τα νομοθετημένα πλαίσια που έχουν οριστεί. Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών (άρθρο 80α) επιτρέπεται η χρήση των παρακάτω προσθέτων : ασκορβικό οξύ E300, ασκορβικό νάτριο E301, εστέρες λιπαρών οξέων με ασκορβικό οξύ E304, λεκιθίνη E322, κιτρικά άλατα νατρίου E331, κιτρικά άλατα καλίου E332, καραγεννάνες E407, όξινο ανθρακικό νάτριο E500, όξινο ανθρακικό κάλιο E501 και χλωριούχο ασβέστιο E509 σε ποσότητα όσον αρκεί (quantumsatis). Επίσης επιτρέπεται η χρήση φωσφορικών E338-341, E343, E450-452 με ανώτατα επίπεδα 1500mg/kg σε μερικώς αφυδατωμένο γάλα με στερεό υπόλειμμα άνω του 28% και 1000mg/kg σε μερικώς αφυδατωμένο γάλα με στερεό υπόλειμμα κάτω του 28%.

Τα διάφορα είδη συμπυκνωμένου γάλακτος μπορούν να εμπλουτισθούν με βιταμίνες και ανόργανα συστατικά. Για την βελτίωση της σύνθεσης και την προσαρμογή της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνη , μπορεί να προστεθούν το διήθημα ή συμπυκνώματα πρωτεϊνών γάλακτος που προέρχονται από υπερδιήθηση γάλακτος. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι να μη μεταβληθεί η αναλογία πρωτεϊνών – ορού γάλακτος προς καζεΐνη του γάλακτος (Κεχαγιάς, 2011).

Μια κατά προσέγγιση σύνθεση του συμπυκνωμένου γάλακτος που κυκλοφορεί στην αγορά είναι : Λίπος 7,9%, Πρωτεΐνη 6,9%, Λακτόζη 9,9%, Τέφρα 1,5%, Νερό 73,9%.

Συγκριτικά, στο νωπό γάλα αγελάδας: Λίπος 3,8%, Πρωτεΐνη 3,3%, Λακτόζη 4,9%, Τέφρα 0,7%, Νερό 87,3%.

Το γάλα περιέχει πολλά στοιχεία, σε συγκεντρώσεις ppm (mg/L) ή ppb (μg/L) και τα οποία είναι γνωστά ως ιχνοστοιχεία (Πίνακας 7). Τα ιχνοστοιχεία βρίσκονται στο γάλα κυρίως με την μορφή οργανικών ενώσεων, συνδεδεμένα κυρίως με τις πρωτεΐνες, αν και ορισμένα από αυτά (χαλκός, σίδηρος, μαγγάνιο, ψευδάργυρος) ανευρίσκονται και στη μεμβράνη των λιποσφαιρίων (Μάντης, 2000).

Πίνακας 7: Ιχνοστοιχεία που περιέχονται στο γάλα αγελάδας (µg/L) (Μάντης, 2000)

Ιχνοστοιχείο	Συγκέντρωση	Ιχνοστοιχείο	Συγκέντρωση
Αλουμίνιο	460	Σίδηρος	450
Αρσενικό	50	Μόλυβδος	40
Βάριο	Ίχνη	Μαγγάνιο	22
Βρώμιο	600	Μολυβδένιο	73
Κάδμιο	26	Νικέλιο	27
Κοβάλτιο	0,6	Ρουβίδιο	2000
Χαλκός	100	Σελήνιο	70-1270
Φθόριο	150	Πυρίτιο	1420
Ιώδιο	43	Ψευδάργυρος	3900

2.2.Στάδια παραγωγής

2.2.1. Ποιοτικός έλεγχος του νωπού γάλακτος

Η ποιότητα του νωπού γάλακτος που προορίζεται για συμπύκνωση πρέπει να είναι το ίδιο καλή με εκείνη του γάλακτος που προορίζεται να καταναλωθεί ως παστεριωμένο με υπεροχή στα παρακάτω:

- Να περιέχει μικρό αριθμό σπόρων θερμοάντοχων βακτηρίων
- Η κοινή μεσόφιλη χλωρίδα να μην υπερβαίνει τα 10^6 βακτήρια/mL
- Ο χρόνος αναγωγής του κυανού του μεθυλενίου να είναι μεγαλύτερος από 3,5

ώρες (Lampert, 1970)

➤ Να αντέχει θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες για πολύ χρόνο χωρίς να αποσταθεροποιούνται τα συστατικά του, κυρίως οι πρωτεΐνες. Για να εξασφαλισθεί η ανθεκτικότητα του νωπού γάλακτος στη θερμική επεξεργασία, απαραίτητος θεωρείται ο έλεγχος της οξύτητας. Γάλα με οξύτητα μεγαλύτερη από 7° SH δε θα πρέπει να χρησιμοποιείται για την παραγωγή συμπυκνωμένου γάλακτος. Γάλα με μεγαλύτερη αρχική οξύτητα δεν επιδέχεται ισχυρή θέρμανση, γιατί οι πρωτεΐνες καθιζάνουν ή αλλοιώνεται γρήγορα κατά την συντήρηση του ως συμπυκνωμένο. Ένας άλλος έλεγχος που βοηθά στην αποφυγή χρησιμοποίησης γάλακτος που δεν αντέχει στην θερμική επεξεργασία είναι η Δοκιμή της Αλκοόλης, η οποία πρέπει να είναι αρνητική (Μάντης, 2000).

2.2.2. Προκατεργασία

Το στάδιο αυτό περιλαμβάνει την τυποποίηση του γάλακτος ως προς την αναλογία του λίπους σε σχέση με το στερεό υπόλειμμα άνευ λίπους (ΣΥΑΛ) και την προθέρμανση.

Τυποποίηση : Το συμπυκνωμένο γάλα κυκλοφορεί σε τύπους με ορισμένη αναλογία λίπους και στερεών συστατικών, οπότε πρέπει να τυποποιείται ανάλογα με το προς συμπύκνωση γάλα, ώστε με τον αντίστοιχο βαθμό συμπύκνωσης να παράγεται ο επιθυμητός τύπος συμπυκνωμένου γάλακτος. Για την τυποποίηση συχνά χρειάζεται να προστεθεί κρέμα ή αποβουτυρωμένο γάλα. Η Οδηγία 76/118 επιτρέπει την προσθήκη σκόνης γάλακτος μέχρι 25% του συνόλου του στερεού υπολείμματος. Οι ποσότητες που απαιτούνται υπολογίζονται από την εξής σχέση :

$$Q_s = 100 \frac{VdD - 100V}{100V_s - VdD_s}$$

(VanDerBerg, 1962)

Όπου: Q_s = Kg κρέμας ή αποβ. γάλακτος που πρέπει να προστεθούν σε 100Kg γάλακτος.

V = Λίπος γάλακτος (%).

D = ΣΥΑΛ γάλακτος (%).

Vd = Επιθυμητή αναλογία λίπους προς στερεά στο τελικό προϊόν.

V_s = Λίπος (%) της κρέμας ή του αποβουτυρωμένου γάλακτος.

D_s = ΣΥΑΛ (%) της κρέμας ή του αποβουτυρωμένου γάλακτος.

Προθέρμανση : Η προθέρμανση του νωπού γάλακτος που προορίζεται για την παραγωγή συμπυκνωμένου γάλακτος θεωρείται απαραίτητη και αποσκοπεί :

➤ Στην καταστροφή των παθογόνων βακτηρίων και στη μείωση του συνολικού μικροβιακού φορτίου σε πολύ χαμηλά επίπεδα

➤ Στην σταθεροποίηση του συστήματος του γάλακτος (κυρίως των πρωτεϊνών) για τη μετέπειτα εντονότερη θερμική επεξεργασία. Με την θέρμανση μετουσιώνονται οι πρωτεΐνες του γάλακτος (ιδιαίτερα οι οροπρωτεΐνες) και μέρος των αλάτων Ca καθιζάνει. Δημιουργείται έτσι ένα πρωτεϊνικό σύμπλοκο, που δεν καθιζάνει εύκολα κατά την αποστείρωση ούτε έχει τάση για αυτόματη πήξη (πάχυνση) κατά την συντήρηση του συμπυκνωμένου γάλακτος (Elfagm και Wheelock, 1978).

➤ Στην αύξηση του ιξώδους του γάλακτος.

Η προθέρμανση γίνεται με διάφορους συνδυασμούς χρόνου και θερμοκρασίας όπως 90-100°C/10-25min, 100-120°C/1-3min, >120°C για <30sec (Μάντης, 2000).

2.2.3. Συμπύκνωση

Γίνεται με εξάτμιση μέρους του ύδατος σε ειδικές συσκευές εξάτμισης (evaporators), που λειτουργούν σε τέτοιο κενό ώστε το γάλα να βράζει στους 50-60°C.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι εξατμιστήρων αλλά σήμερα χρησιμοποιούνται περισσότερο αυτοί του πίπτοντος υμένα (**falling film evaporators**). Οι εξατμιστήρες μπορεί να είναι ενός, δύο ή τριών σταδίων με σκοπό την **εξοικονόμηση ενέργειας** αφού οι ατμοί που παράγονται από την πρώτη μονάδα χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση του γάλακτος στη δεύτερη μονάδα κ.ο.κ. Η χρησιμοποίηση σταδίων δε μπορεί να αυξάνεται απεριόριστα, γιατί οι εγκαταστάσεις από ένα σημείο και μετά γίνονται δαπανηρές, ενώ οι υδρατμοί δεν έχουν απεριόριστη θερμαντική ικανότητα. Συνήθως οι βιομηχανίες γάλακτος χρησιμοποιούν 2 ή 3 στάδια συμπύκνωσης.

Κατά την συμπύκνωση παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές στις ιδιότητες του γάλακτος. Οι κυριότερες είναι οι εξής :

- Ένα μέρος του φωσφορικού ασβεστίου καθιζάνει, λόγω των μεταβολών στο ιονικό δυναμικό του συμπυκνωμένου γάλακτος.
- Οι πρωτεΐνες αποκτούν συμπαγή δομή λόγω των αλληλοαντιδράσεων , το ισοηλεκτρικό σημείο των πρωτεϊνών ελαττώνεται και οι μικέλλες της καζεΐνης έχουν την τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα.
- Η διάλυση της λακτόζης ελαττώνεται.
- Το ιξώδες, η οπτική πυκνότητα και ο δείκτης διάθλασης αυξάνεται
- Η θερμική αγωγιμότητα μειώνεται (Κεχαγιάς, 2011).

Η συμπύκνωση είναι ικανοποιητική για τον απλό τύπο του εβαπορέ, όταν το συνολικό στερεό υπόλειμμα ξεπεράσει το 25% (Λίπος >7,5% και ΣΥΑΛ > 17,5%) με αντίστοιχη πυκνότητα 1,07. Η απόδοση στην περίπτωση αυτή εξαρτάται από την αρχική αναλογία λίπους προς ΣΥΑΛ (π.χ. Εάν το ασυμπύκνωτο γάλα έχει λίπος 3,8% και ΣΥΑΛ 8,5%, τότε από 2,1 kg γάλακτος παράγεται 1 kg εβαπορέ με λίπος 8% και ΣΥΑΛ 18% περίπου) (Μάντης, 2000).

2.2.4. Ομογενοποίηση

Θεωρείται απαραίτητη γιατί σταθεροποιεί την λιπαρή φάση , λόγω μείωσης της διαμέτρου των λιποσφαιρίων. Γίνεται σε θερμοκρασία 40-50 °C και σε πίεση 125-250 kgf/cm².

Μεγαλύτερη πίεση βλάπτει την σταθερότητα των πρωτεϊνών ενώ μικρή πίεση δεν σταθεροποιεί επαρκώς την λιπαρή φάση, η οποία διαχωρίζεται κατά την αποστείρωση. Το μέγεθος των λιποσφαιρίων δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 2μm.

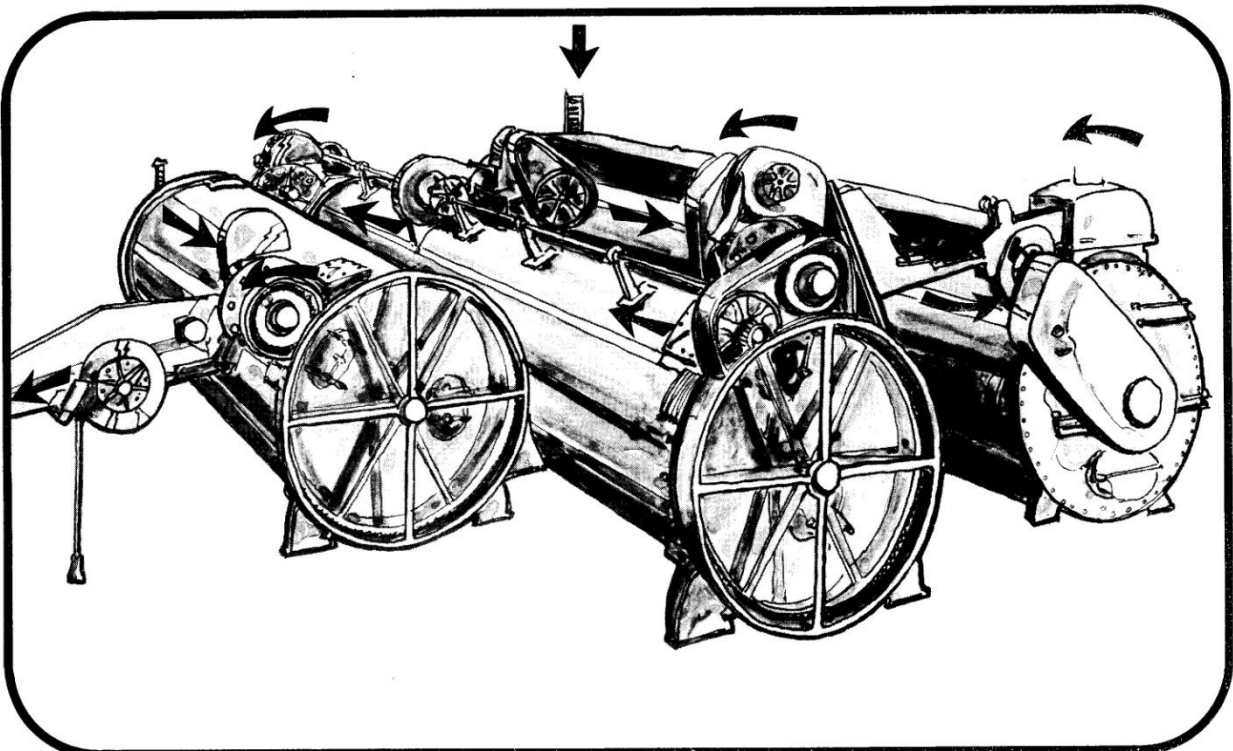
2.2.5. Εγκυτίωση

Η εγκυτίωση γίνεται σε λευκοσιδηρά κουτιά. Κυριαρχούν συνήθως τα μεγέθη των 14,5 OZ και 16 OZ (411 g και 453 g αντίστοιχα).

2.2.6. Αποστείρωση

Η αποστείρωση των κυτίων γίνεται σε ειδικούς αποστειρωτήρες συνεχούς λειτουργίας (Σχήμα 7).

Αποτελούνται από 3 θαλάμους. Στον πρώτο γίνεται η προθέρμανση των κυτίων, στον δεύτερο η αποστείρωση και στον τρίτο η ψύξη. Τα κυτία προωθούνται στους θαλάμους τοποθετημένα σε ειδικό ταινιόδρομο που τα περιστρέφει συγχρόνως κατά τον επιμήκη άξονά τους για καλύτερη μετάδοση της θερμοκρασίας. Στην προθέρμανση τα κυτία παραμένουν στους 98-100°C για 10-15 λεπτά και στην αποστείρωση στους 115-118°C για 2-10 λεπτά. Στον τρίτο θάλαμο γίνεται η ψύξη στους 30-38°C με νερό. Υπάρχει επιλογή των ελαττωματικών κυτίων με αυτόματο τρόπο. Τα κανονικά κυτία που έχουν σφραγιστεί ερμητικά διογκώνονται ομοιόμορφα και στα δύο καλύμματα και περνούν από ορισμένη 'γέφυρα' που λειτουργεί σαν επιλογέας, ενώ όσα δεν είναι διογκωμένα (ατελής σφράγιση) ή είναι ανώμαλα διογκωμένα δεν μπορούν να περάσουν από την γέφυρα (Μάντης, 2000).



Σχήμα 7:Περιστροφικός αποστειρωτήρας πίεσεως συνεχούς λειτουργίας τριών σταδίων: προθέρμανσης, θέρμανσης και ψύξης

2.2.7. Αποθήκευση- Έλεγχος

Μετά την αποστείρωση σε κάθε κυτίο μπαίνει η απαραίτητη ετικέτα και στη συνέχεια αποθηκεύονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 15 ημέρες περίπου. Στο διάστημα αυτό υποβάλλονται σε ποιοτικό έλεγχο (έλεγχο κανονικότητας, ιζώδους, μικροβιολογικό έλεγχο).

Ιδιαίτερη σημασία έχει ο μικροβιολογικός έλεγχος ύστερα από δοκιμαστική επώαση των κυτίων γιατί δίνει πληροφορίες για την μικροβιολογική σταθερότητα του προϊόντος (Μάντης, 2000).

2.3. Προδιαγραφές. Ποιοτικός έλεγχος συμπυκνωμένου γάλακτος

2.3.1. Μακροσκοπικός έλεγχος

ΕΛΕΓΧΟΣ ΚΥΤΙΩΝ. Επιβάλλεται ο ενδεδειγμένος μακροσκοπικός έλεγχος των λευκοσιδηρών κουτιών για την ύπαρξη τυχόν ατελειών στις ραφές, διόγκωση ή οξείδωση (ιδιαίτερα κάτω από την ετικέτα). Στο γάλα εβαπορέ πρέπει να γίνεται η δοκιμή αντιτυπίας πριν από την διάνοιξη γιατί μας πληροφορεί για πιθανή πήξη. Στο σακχαρούχο η ύπαρξη παφλασμού υποδηλώνει αλλοίωση.

Μετά από την διάνοιξη του κυτίου , γίνεται εξέταση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του περιεχομένου.

ΧΡΩΜΑ. Τις γαλακτοβιομηχανίες ενδιαφέρει το χρώμα του τελικού προϊόντος , λόγω της έντονης θερμικής επεξεργασίας που δέχεται. Το χρώμα του εβαπορέ και του σακχαρούχου είναι λευκό έως ανοιχτό λευκοκίτρινο. Για την αντικειμενική μέτρηση του χρώματος χρησιμοποιούνται standard- δίσκοι.

ΙΞΩΔΕΣ. Τις βιομηχανίες επίσης ενδιαφέρει το ιξώδες του γάλακτος και για τον σκοπό αυτό μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα ιξωδόμετρα. Το ιξώδες του γάλακτος εβαπορέ κυμαίνεται μεταξύ 20 και 30 centipoises κι αυτό εξαρτάται κυρίως από τον βαθμό θέρμανσης και την συμπύκνωση. Το ιξώδες συνήθως αυξάνεται με τον χρόνο συντηρήσεως. Το φρέσκο σακχαρούχο γάλα έχει ιξώδες 1500 έως 3000 c.p. κι αυτό αυξάνεται μέχρι 10.000 c.p. μετά από ορισμένο χρόνο συντηρήσεως (Peacock, 1972).

ΓΕΥΣΗ -ΟΣΜΗ. Η γεύση του εβαπορέ γάλακτος είναι ελαφρώς γλυκίζουσα και του σακχαρούχου πολύ γλυκιά, ενώ η οσμή είναι ιδιάζουσα.

Τέλος, γίνεται έλεγχος στο γάλα εβαπορέ για ύπαρξη μικροπηγμάτων και στο σακχαρούχο για ανώμαλη κρυστάλλωση (Μάντης, 2000).

2.3.2. Εργαστηριακός έλεγχος

ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ. Οι βασικότεροι έλεγχοι που γίνονται στο τελικό προϊόν είναι ο προσδιορισμός του λίπους και των ολικών στερεών, ενώ για το σακχαρούχο γάλα και ο προσδιορισμός της ζάχαρης. Σε πολλές περιπτώσεις γίνεται κι ο έλεγχος των προσθετικών υλών για λόγους προστασίας της υγείας των καταναλωτών.

Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών (Άρθρο 80) η οξύτητα του διατηρημένου γάλακτος γενικά, που αραιώνεται ανάλογα με νερό μέχρι τη σύσταση του νωπού γάλακτος, δεν επιτρέπεται να είναι κατώτερη από 6 βαθμούς ούτε ανώτερη από 8 βαθμούς κατά SOXHLET - HENCKEL, ενώ το pH πρέπει να βρίσκεται ανάμεσα στα όρια 6 - 6,8.

Σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1881/2006 σχετικά με τον καθορισμό μέγιστων επιτρεπτών επιπέδων για ορισμένες ουσίες οι οποίες επιμολύνουν τα τρόφιμα, η περιεκτικότητα του ανόργανου κασσίτερου στο συμπυκνωμένο γάλα (και γενικότερα στα κονσερβοποιημένα ποτά) δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 100mg/ kg νωπού προϊόντος και ο μόλυβδος τα 0,020 mg/kg νωπού προϊόντος.

ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ. Όσον αφορά τους μικροβιολογικούς ελέγχους, αφού το συμπυκνωμένο γάλα είναι αποστειρωμένο, γίνεται έλεγχος της εμπορικής στειρότητας του ως εξής :

Ορισμένα κουτιά επωάζονται στους 30°C για 14 ημέρες και άλλα στους 55° C για 7 ημέρες. Μετά το τέλος της επώασης τα κουτιά δεν πρέπει να εμφανίζουν διόγκωση, η μικροβιολογική τους εξέταση πρέπει να είναι αρνητική σε μέγεθος δείγματος 1 mL και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά καθώς και η οξύτητα δεν πρέπει να παρουσιάζουν μεταβολές.

Όσον αφορά την συντηρησιμότητα του σακχαρούχου γάλακτος, το οποίο δεν είναι αποστειρωμένο προϊόν, οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητά του σε ζάχαρη που ελαττώνει το ενεργό νερό, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της ανάπτυξης μικροοργανισμών. Πρέπει να είναι απαλλαγμένο από επικίνδυνους για τον άνθρωπο μικροοργανισμούς, η κοινή χλωρίδα του να βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα και να μην παρουσιάζει αλλοιώσεις ύστερα από δοκιμαστική επώαση. Οι συνηθέστερες μικροβιολογικές εξετάσεις που γίνονται στο σακχαρούχο είναι οι έλεγχοι της ολικής μικροβιακής χλωρίδας, των κολοβακτηριδίων, των ζυμών και μυκήτων (Μαντής, 2000).

Σύμφωνα με τον Davis (1968) η ολική μεσόφιλη χλωρίδα δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 100 κύτταρα/g, τα κολοβακτηριοειδή οι ζύμες και οι μύκητες το 1/g και τα λιπολυτικά τα 10/g.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1. Υλικά

Τα δείγματα που εξετάστηκαν αποτελούνταν από μεταλλικούς περιέκτες λευκοσιδήρου όσο και από περιέκτες αλουμινίου με διαφορετικούς χρόνους παραμονής του προϊόντος από την συσκευασία του, από 3 μήνες έως και 96 μήνες (8 χρόνια) από την συσκευασία τους. Πιο αναλυτικά, η διάρκεια αποθήκευσης, η ημερομηνία παραγωγής και λήξης τους καθώς και ο κωδικός παρτίδας αναφέρονται στους πίνακες 8 και 9.

Πίνακας 8: Μεταλλικοί περιέκτες λευκοσιδήρου με τον χρόνο αποθήκευσης τους

Αριθμός α/α	Χρόνος αποθήκευσης (σε μήνες)	Ημ. Παραγωγής	Ημ. Λήξης	Κωδικός παρτίδας
Λ 1	3	16/12/2015	Φεβ-17	██████
Λ 2	11	11/04/2015	Απρ-16	██████
Λ 3	13	3/02/2015	Νοε-15	██████
Λ 4	16	26/11/2014	Νοε-15	██████
Λ 5	29	9/10/2013	Οκτ-14	██████
Λ 6	36	14/03/2013	Δεκ-13	██████
Λ 7	37	30/01/2013	Ιαν-14	██████
Λ 8α	38	23/01/2013	Μαρ-14	██
Λ 8β	38	23/01/2013	Μαρ-14	██
Λ 9α	58	24/05/2011	Μαϊ-12	██████
Λ 9β	58	24/05/2011	Μαϊ-12	██████
Λ 10	96	ΔΑ	Νοε-08	██████

Πίνακας 9: Περιέκτες αλουμινίου με τον χρόνο αποθήκευσης τους

Αριθμός α/α	Χρόνος αποθήκευσης (σε μήνες)	Ημ. Παραγωγής	Ημ. Λήξης	Κωδικός παρτίδας	Επωνυμία προϊόντος
A	4	ΔΑ	Μαι-18	██████████	M1
A 1	21	ΔΑ	Ιουν-15	██████████	M1
A 2α	25	ΔΑ	Φεβ-15	██████████	M3
A 2β	25	ΔΑ	Φεβ-15	██████████	M3
A 3α	28	ΔΑ	Νοε-14	██████████	M3
A 3β	28	ΔΑ	Νοε-14	██████████	M3
A 4	29	ΔΑ	Οκτ-14	██████████	M2
A 5	32	ΔΑ	Ιουλ-14	██████████	M3
A 6α	48	ΔΑ	Μαρ-12	██████████	M1
A 6β	48	ΔΑ	Μαρ-12	██████████	M1
A 6γ	48	ΔΑ	Μαρ-12	██████████	M1

ΔΑ=Δεν αναφέρεται

Ο κωδικός M1 περιέχει 7,5% λιπαρά και 17,5% στερεά μη λιπαρά.

Ο κωδικός M2 (μερικά αποβουτυρωμένο) περιέχει 4,1% λιπαρά και 20% στερεά μη λιπαρά.

Ο κωδικός M3 περιέχει 7,5% λιπαρά και 17,5% στερεά μη λιπαρά.

Αρχικά ακολουθήθηκαν 3 διαφορετικές επεξεργασίες για την πέψη σε μικροκύματα:

- 1) 1 mL συμπυκνωμένου γάλακτος + 5 mL π. HNO₃
- 2) 1 mL συμπυκνωμένου γάλακτος + 5 mL π. HNO₃ + 1 mL π. HCL
- 3) 1 mL συμπυκνωμένου γάλακτος + 5 mL π. HNO₃ + 2 mL H₂O₂

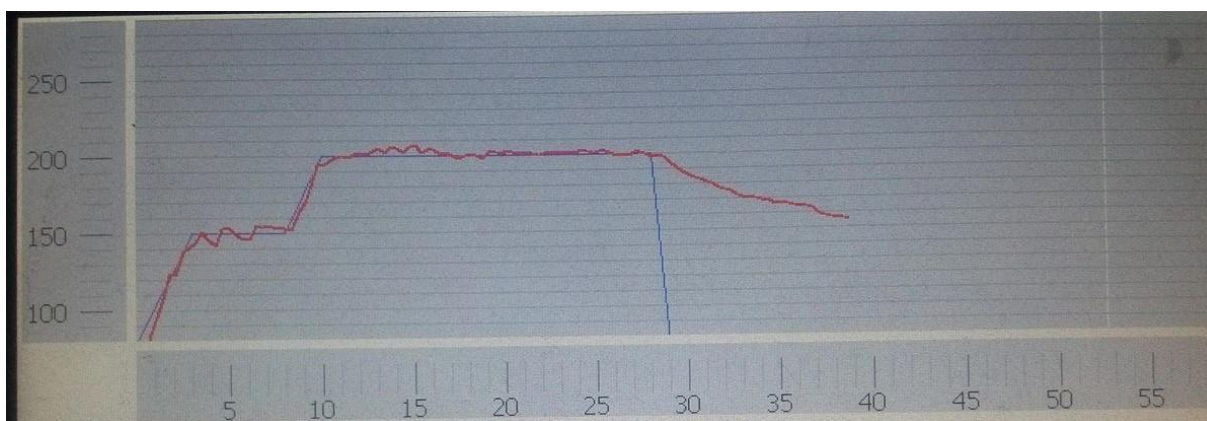
Δεν παρατηρήθηκε απόκλιση μεταξύ των τριών διαφορετικών επεξεργασιών πέψης, άρα η μέθοδος προετοιμασίας των δειγμάτων δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Τελικά επιλέχθηκε η πρώτη επεξεργασία. Η προετοιμασία των δειγμάτων για την πέψη σε μικροκύματα έγινε ως εξής: Τοποθετήθηκε 1 mL συμπυκνωμένου γάλακτος ή 1 g ιζήματος και 5 mL πυκνού νιτρικού οξέος (HNO₃ 60%) σε κάθε δοχείο DAP-6OK. Ακολούθησε η προσεκτική ανάδευσή τους και αναμονή για 10 λεπτά πριν το κλείσιμο των δοχείων. Στην

συνέχεια ακολουθήθηκε το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα για την πλήρη πέψη τους (Πίνακας 10, Σχήμα 8) :

Πίνακας 10: Θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε για την υγρή πέψη των δειγμάτων

Βήμα	T (°C)	Ta (min)	Time (min)	Power (%)
1	150	3	5	90
2	200	2	18	
3	75	1	10	



Σχήμα 8. Διάγραμμα θερμοκρασίας – χρόνου

Στην συνέχεια αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου για τουλάχιστον 20 λεπτά. Το άνοιγμα τους έγινε προσεκτικά κάτω από σύστημα απαγωγού δεδομένου ότι κατά το άνοιγμα εκλύεται μεγάλη ποσότητα αερίων που είχαν παραχθεί κατά την διαδικασία της πέψης. Τέλος, τα διαυγή διαλύματα που προέκυψαν από την συγκεκριμένη διαδικασία αραιώθηκαν σε τελικό όγκο 50 mL με διάλυμα HNO₃ 2% σε υπερκάθαρο νερό (milli-Q-Water 18.2 MΩ) και αποθηκεύτηκαν σε ψύξη (0-4°C). Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικής καθαρά και ήταν του οίκου Merck, Germany.

Για τη δημιουργία των καμπύλων αναφοράς των μετάλλων Sn, Fe, Al, χρησιμοποιήθηκαν το πρότυπο διάλυμα κασσιτέρου (Sn) συγκέντρωσης 998 ± 3 µg/mL της εταιρίας VHLabs (Manchester, USA) και το πρότυπο διάλυμα σιδήρου και αλουμινίου συγκέντρωσης $10 \pm 0,1$ µg/mL της εταιρίας UltraScientific (N. Kingstown, USA). Τα πρότυπα διαλύματα Sn, Fe και Al ήταν των συγκεντρώσεων 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 5 και 10 ppm για το κάθε στοιχείο.

Για την παραγωγή νερού υψηλής καθαρότητας και αγωγιμότητας 18,2 ΜΩ χρησιμοποιήθηκε συσκευή υπερκάθαρου νερού της εταιρείας ELGA, μοντέλο Purelabflex.

2.4. Όργανα

➤ Στερεοσκόπιο της εταιρείας Zeiss, τύπου Stemi 2000-C για την μελέτη των σημείων διάβρωσης των λευκοσιδηρών κουτιών.

➤ pH-μετρο της εταιρείας InoLab pH 7110 στο οποίο έγινε αρχικά βαθμονόμηση (calibration) με την χρήση 2 ρυθμιστικών διαλυμάτων (buffers). Το pH μετράται με την βύθιση του ηλεκτροδίου του στην μάζα του ρευστού. Μετά από μερικά δευτερόλεπτα σταθεροποίησης, λαμβάνεται η ένδειξη του πεχάμετρου. Μετά την εμβάπτισή του στο διάλυμα, γίνεται έκπλυση του ηλεκτροδίου με απεσταγμένο νερό και καθαρισμός του με χαρτί. Σαν τιμή του pH λαμβάνεται ο μέσος όρος δυο μετρήσεων.

➤ Χρωματόμετρο της εταιρείας HunterLab, τύπου DP-9000 για την μέτρηση του χρώματος των δειγμάτων. Για την μέτρηση χρησιμοποιήθηκε το σύστημα $L^*a^*b^*$. Η τιμή L^* αντιπροσωπεύει την φωτεινότητα (lightness, $L^*=0$ για το μαύρο, $L^*=100$ για το λευκό), η τιμή a^* αντιπροσωπεύει την κλίμακα κόκκινου/πράσινου, με θετικές τιμές για το κόκκινο και αρνητικές τιμές για το πράσινο χρώμα ενώ η τιμή b^* αντιπροσωπεύει την κλίμακα κίτρινου/μπλε με θετικές τιμές για το κίτρινο και αρνητικές τιμές για το μπλε χρώμα (Hunter & Harold, 1987). Η ρύθμιση του χρωματόμετρου έγινε σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή, χρησιμοποιώντας τις πρότυπες πλάκες (μαύρο και λευκό).

➤ Αναλυτής Bohlin C-VOR 150. Η θερμοκρασία μέτρησης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν 25°C. Οι ρεολογικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν δυο φορές για κάθε δείγμα.

➤ Microwave Digestion System speedwavetwo, της εταιρείας Berghof για την υγρή πέψη των δειγμάτων.

Ο όρος υγρή πέψη περιλαμβάνει όλες εκείνες τις μεθόδους με τις οποίες καταστρέφονται οι οργανικές και άλλες ύλες του δείγματος (εκτός των μετάλλων) με την χρήση διαλύματος οξέος (HNO_3 ή H_2SO_4) ή μίγματος οξέων και προσθήκη οξειδωτικού όπως το H_2O_2 .

➤ Φασματομέτρο Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-AES) , της εταιρίας ThermoFisher Scientific.

ICP (Inductively Coupled Plasma)

A) Ορισμός

Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι ένας ειδικός τύπος πλάσματος που τροφοδοτείται με ισχύ από μια γεννήτρια ραδιοσυχνότητας εξ επαγωγής. Για την δημιουργία του πλάσματος τα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι το αργό, το ήλιο και αέρας. Τα πιο διαδεδομένα είναι το αργό και ακολουθεί το ήλιο. Τα πλεονεκτήματα του αργού είναι τα εξής:

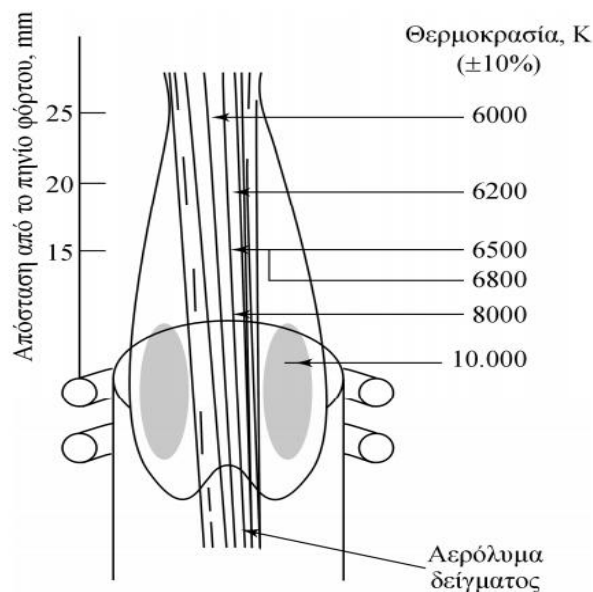
- Το αργό είναι χημικά αδρανές και γι αυτό προτιμάται καθώς δε θα σχηματιστούν σταθερές ενώσεις μεταξύ αυτού και των στοιχείων του δείγματος και δε θα δημιουργηθούν τοξικές ρίζες.

- Το υψηλό δυναμικό ιονισμού (15.68 ev) επιτρέπει τον ιονισμό των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα.

- Έχει χαμηλό κόστος και είναι ευρύτατα εμπορικά διαθέσιμο.

B) Σχηματισμός πλάσματος

Το πλάσμα σχηματίζεται ως εξής : Το αδρανές αέριο (αργό) περνάει μεταξύ του μεσαίου και εσωτερικού σωλήνα ενός πυρσού ο οποίος αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες από χαλαζία. Με τη βοήθεια ηλεκτρικής εκκένωσης (σπινθήρας), το αργό ιονίζεται σχηματίζοντας ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται με το μαγνητικό πεδίο που παράγεται από επαγωγικό πηνίο συνδεδεμένο με μια γεννήτρια υψηλής ραδιοσυχνότητας. Τα ελεύθερα αυτά ηλεκτρόνια συγκρούονται με άλλα άτομα αργού προκαλώντας περαιτέρω ιονισμό του αργού μέσω αλυσιδωτής αντίδρασης, δημιουργώντας ένα κατάλληλο περιβάλλον ατομοποίησης και διέγερσης. Αυτό το περιβάλλον λέγεται επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα. Στο σχήμα 9 παρουσιάζονται οι τιμές θερμοκρασιών σε διάφορες περιοχές του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος.



Σχήμα 9. Θερμοκρασίες επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (Skoog, 2000).

Στον εξωτερικό σωλήνα του πυρσού περνά αέριο αργό ή άζωτο ψύχοντας τον πυρσό και αποφεύγοντας την τήξη του. Αυτό ψύχει την εσωτερική επιφάνεια του πυρσού και σχηματίζεται ένα συμπαγές και σταθερό ICP πλάσμα. Στην βάση του πλάσματος γίνεται η εξαέρωση του διαλύτη που συνοδεύει τα προσδιοριζόμενα στοιχεία τα οποία κυρίως ατομοποιούνται στην ζώνη PHZ (PreHeating Zone, Ζώνη Προθέρμανσης). Η διέγερση και ο ιονισμός πραγματοποιούνται στην IRZ (Initial Radiation Zone, Αρχική ζώνη ακτινοβολίας) και στην NAZ (Normal Analytical Zone, Συνήθης Αναλυτική Ζώνη).

Τεχνικές ICP

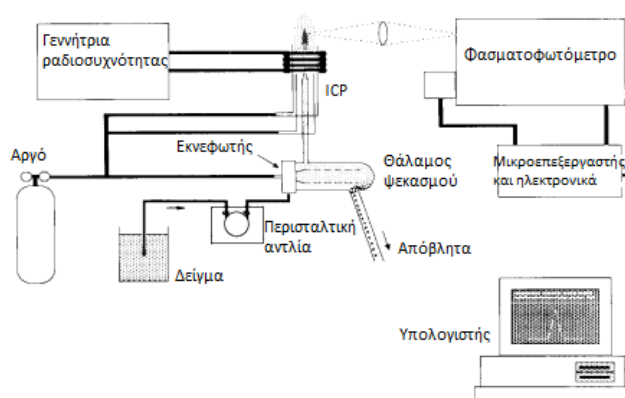
Η χρήση του Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος είναι μια καλή τεχνική για την ανίχνευση και ανάλυση ιχνοστοιχείων και υπεριχνοστοιχείων και έχει επιλεγεί ως τεχνική σε πολλά εργαστήρια ανάλυσης για την παροχή μετρήσεων με ακρίβεια εξασφαλίζοντας χαμηλά όρια ανίχνευσης. Οι σημαντικότερες τεχνικές είναι :

- ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)
- ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
- High Resolution ICP-MS

Στην παρούσα εργασία θα χρησιμοποιηθεί η Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP – AES).

Μία τυπική διάταξη ενός φασματομέτρου ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα παρουσιάζεται στο ακόλουθο σχήμα (Σχήμα 10). Τα βασικά στοιχεία του είναι :

1. Η πηγή παροχής αερίων για το πλάσμα και οι ρυθμιστές παροχών.
2. Η γεννήτρια υψηλής ραδιοσυχνότητας.
3. Ο πυρσός.
4. Το σύστημα εισαγωγής δείγματος.
5. Ο εκνεφωτής και ο θάλαμος ψεκασμού δείγματος
6. Το οπτικό σύστημα με το οποίο ανιχνεύονται οι ακτινοβολίες.
7. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με την βοήθεια του οποίου γίνεται η επεξεργασία των αποτελεσμάτων.



Σχήμα 10. Σχηματική διάταξη ενός φασματομέτρου ICP-AES (Boss & Fredeen, 2004)

Για την μέτρηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το φασματοόμετρο Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα, Μοντέλο iCAP 6500 της εταιρείας ThermoFisher Scientific (Σχήμα 11).



Σχήμα 11. Φασματοόμετρο Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα, Μοντέλο iCAP 6500 της εταιρείας ThermoFisher Scientific

Οι συνθήκες λειτουργίας του φασματόμετρου που επιλέχθηκαν δίνονται στον Πίνακα 11.

Πίνακας 11: Συνθήκες λειτουργίας του οργάνου για την μέτρηση των δειγμάτων

Ισχύς ραδιοσυχνότητας (RF Power)	1150 W
Ροή πλάσματος (Plasma Flow)	12 L/min
Βοηθητική ροή αερίου Ar (Auxiliary Gas Flow)	0,5 L/min
Ροή Ar εκνεφωτή (Nebulizer Gas Flow)	0,5 L/min
Ρυθμός εκκένωσης αντλίας (Flush Pump Rate)	100 rpm
Ρυθμός ανάλυσης αντλίας (Analysis Pump Rate)	50 rpm
Χρόνος σταθεροποίησης αντλίας (Pump Stabilization Time)	5 s
Παρατήρηση πλάσματος (Plasma View)	Αξονική
Χρόνος έκπλυσης δείγματος (Sample Flush Time)	30 s
Επαναλήψεις (Repeats)	3
Μήκη κύματος (nm)	Fe 259,940
	Sn 189,989
	Al 167,079

4 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

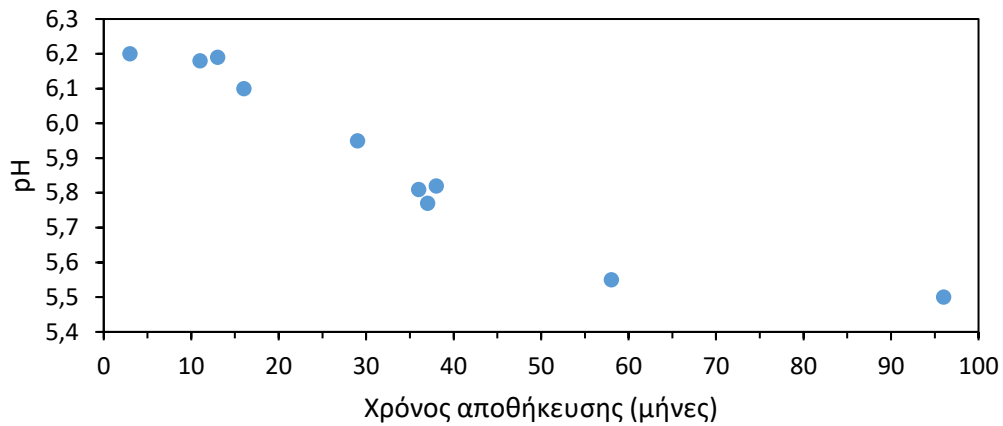
4.1. Μετρήσεις τιμής pH

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 12) παρουσιάζονται οι τιμές pH που ελήφθησαν από τον μέσο όρο τριών ομοιότυπων επαναλήψεων (repeats).

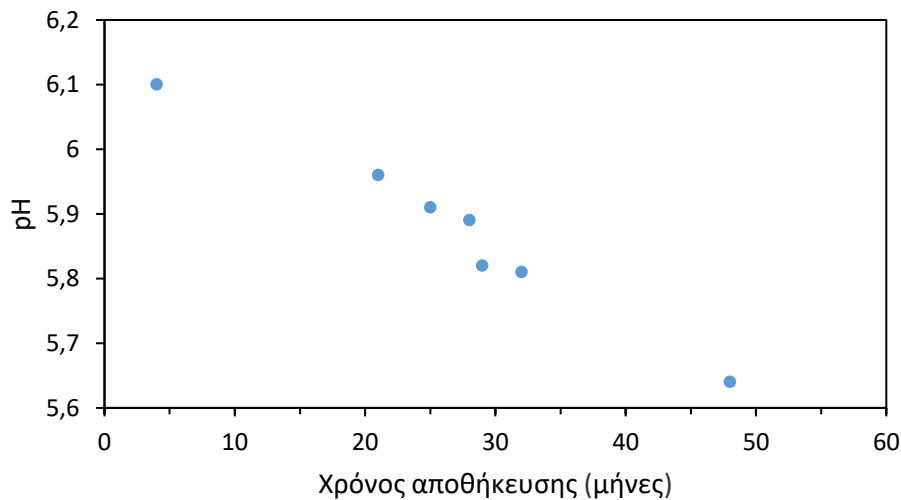
Πίνακας 12: Μέτρηση τιμής pH των δειγμάτων των μεταλλικών περιεκτών λευκοσιδήρου και των περιεκτών αλουμινίου.

Περιέκτες λευκοσιδήρου		Περιέκτες αλουμινίου	
Χρόνος αποθήκευσης (μήνες)	pH	Χρόνος αποθήκευσης (μήνες)	Ph
3	6,20	4	6,1
11	6,18	21	5,96
13	6,19	25	5,90
16	6,10	25	5,93
29	5,95	28	5,88
36	5,81	28	5,89
37	5,77	29	5,82
38	5,85	32	5,81
38	5,80	48	5,62
58	5,55	48	5,65
58	5,55	48	5,64
96	5,50		

Για καλύτερη κατανόηση των δεδομένων του Πίνακα στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι τιμές pH του γάλακτος στους λευκοσιδηρούς περιέκτες και στους περιέκτες αλουμινίου.



Σχήμα 12. Διάγραμμα μεταβολής της τιμής του pH στο γάλα των λευκοσιδηρών περιεκτών σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης



Σχήμα 13. Διάγραμμα μεταβολής της τιμής του pH στο γάλα των περιεκτών αλουμινίου σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης

Παρατηρείται ότι οι τιμές του pH μειώνονται με την πάροδο του χρόνου αποθήκευσης. Σύμφωνα με τους Gould, Weaver και Frantz (1946) αυτό οφείλεται στον σχηματισμό μυρμηκικού οξέος κατά την αποστείρωση λόγω της αποσύνθεσης της λακτόζης.

Κατά την διάρκεια της αποστείρωσης προϊόντων τροφίμων, το σάκχαρο που υπάρχει (η λακτόζη στην περίπτωση του γάλακτος) αποσυντίθεται σε υδροξυμεθυλοφορφοουράλη (HMF) και σε οξέα όπως το μυρμηκικό αν η αποσύνθεση προχωρήσει περισσότερο λόγω

καραμελλοποίησης. Η HMF είναι αποπολωτής δηλ. επιταχυντής της διάβρωσης για τον Sn και για αυτό συμβάλει στην αποκασιτέρωση η οποία είναι ταχύτερη όσο η θερμοκρασία αποθήκευσης είναι υψηλότερη.

Από την άλλη πλευρά η εμφάνιση βελονοειδούς διάβρωσης οφείλεται στην αποκαρβοξυλίωση των οργανικών οξέων και απελευθέρωση CO₂ το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε μυρμηκικό οξύ το οποίο προσβάλλει το στρώμα του χάλυβα. Η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου (Ραφαηλίδης, 2012).

Σύμφωνα με τους Webb, Deysher και Potter (1951) το ποσοστό της μείωσης της τιμής του pH του γάλακτος μεταβάλλεται άμεσα με τη θερμοκρασία αποθήκευσης.

4.1 Προσδιορισμός έντασης χρώματος

Για την μέτρηση χρησιμοποιήθηκε το σύστημα τριών συντεταγμένων (tristimulus system) L*, a*, b*. Η τιμή L* αντιπροσωπεύει την φωτεινότητα, η τιμή a* αντιπροσωπεύει την κλίμακα κόκκινου/πράσινου, ενώ η τιμή b* αντιπροσωπεύει την κλίμακα κίτρινου/μπλε.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι τιμές L*, a*, b* που ελήφθησαν από τον μέσο όρο τριών ομοιότυπων επαναλήψεων (repeats).

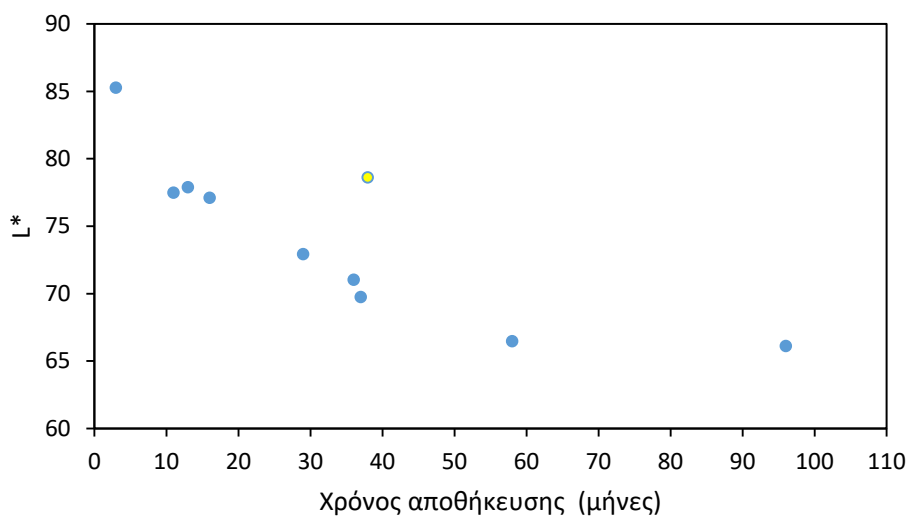
Πίνακας 13: Μέτρηση των τιμών L*, a*, b* των δειγμάτων των μεταλλικών περιεκτών λευκοσιδήρου

Χρόνος αποθήκευσης (μήνες)	L*	a*	b*
3	85,26	-0,58	17,5
11	77,47	1,43	23,6
13	77,86	1,53	23,59
16	77,08	1,52	22,91
29	72,9	2,96	26,59
36	71,02	2,89	25,97
37	69,72	4,14	26,19
<u>38</u>	<u>78,6</u>	<u>1,37</u>	<u>23,42</u>
58	66,46	4,82	26,8
96	66,1	4,97	26,96

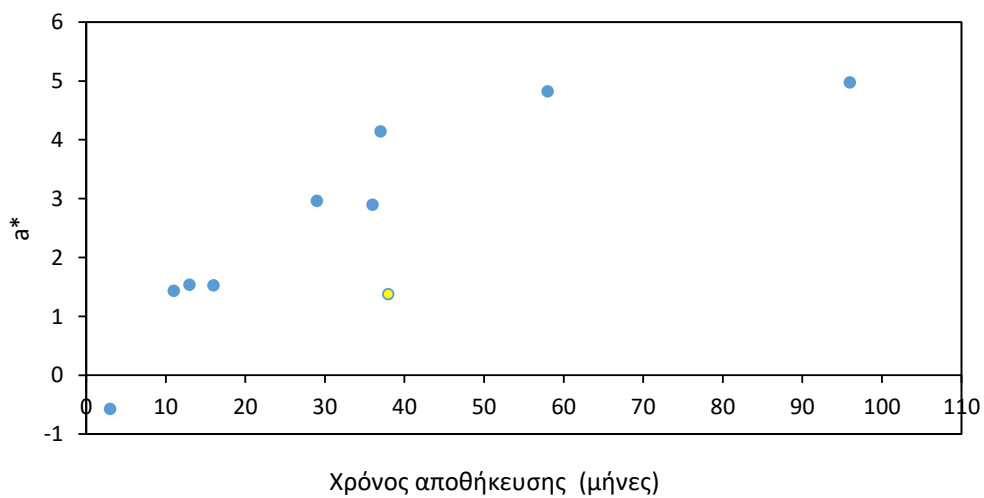
Πίνακας 14: Μέτρηση των τιμών L*,a*,b* των δειγμάτων των κουτιών αλουμινίου.

Χρόνος αποθήκευσης (μήνες)	L*	a*	b*
21	80,45	0,91	23,88
28	79,52	1,45	25,25
48	74,65	3,16	27,62

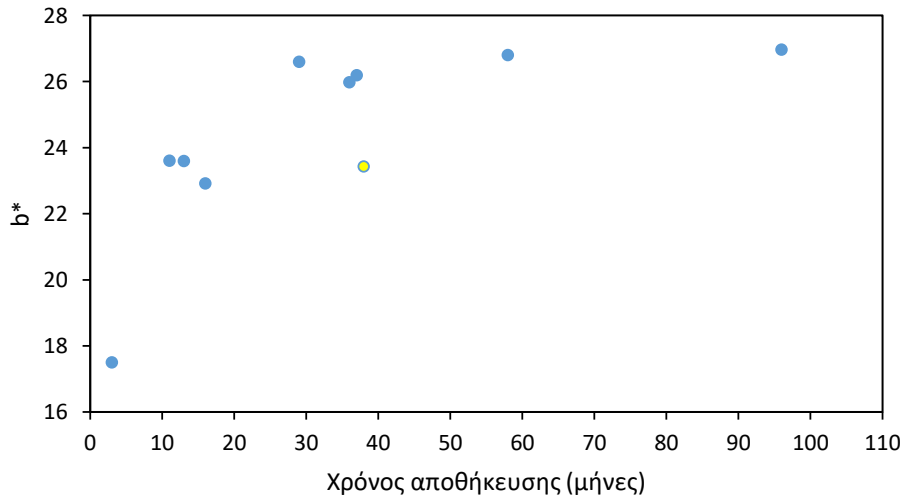
Στα σχήματα 14,15,16 παρουσιάζονται οι τιμές των χρωματικών παραμέτρων L*,a*,b* στο γάλα των λευκοσιδηρών κυτίων.



Σχήμα 14. Διάγραμμα μεταβολής των τιμών L* στο γάλα των λευκοσιδηρών περιεκτών σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης



Σχήμα 15. Διάγραμμα μεταβολής των τιμών a* στο γάλα των λευκοσιδηρών περιεκτών σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης



Σχήμα 16. Διάγραμμα μεταβολής των τιμών b^* στο γάλα των λευκοσιδηρών περιεκτών σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης

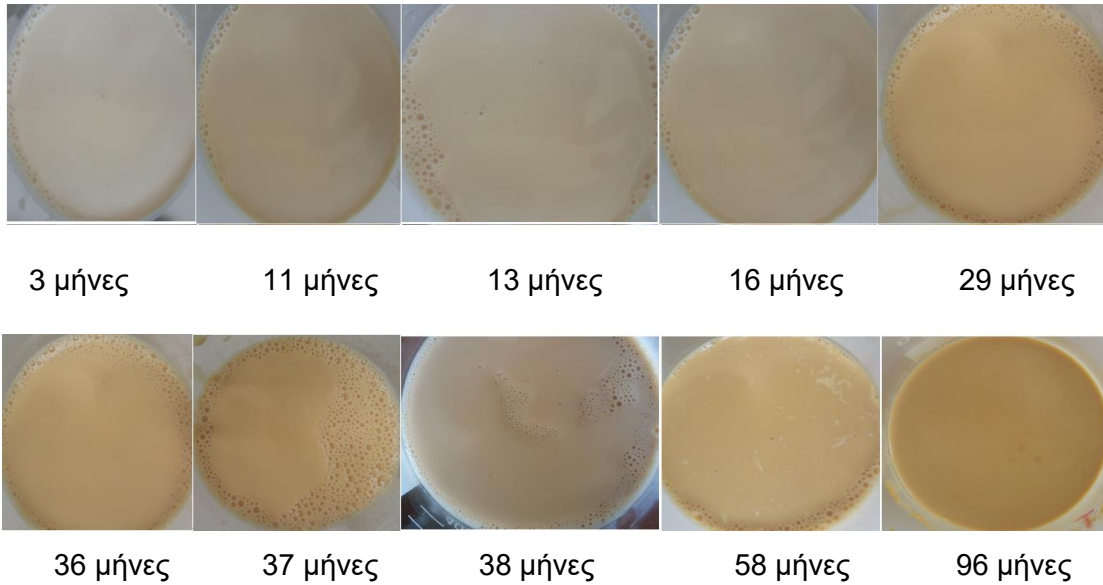
Παρατηρείται ότι η φωτεινότητα μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Αυτό σημαίνει πως τα γάλατα παλαιότερης παραγωγής ήταν πιο σκούρα. Αυτό οφείλεται σε φαινόμενα μη ενζυμικής αμαύρωσης που συμβαίνουν στο γάλα λόγω της θερμικής κατεργασίας και συγκεκριμένα της καραμελλοποίησης της λακτόζης και της αντίδρασης Maillard μεταξύ αμινοξέων και αναγόντων ζαχάρων οπότε δημιουργούνται προϊόντα σκούρου χρώματος.

Η παράμετρος a^* αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου που σημαίνει ότι τα δείγματα παίρνουν κόκκινη απόχρωση. Στο γάλα πρόσφατης παραγωγής (Δείγμα 1) εμφανίζεται αρνητική τιμή, δηλαδή παρουσιάζει αποχρώσεις του πράσινου.

Η παράμετρος b^* αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου που σημαίνει ότι τα δείγματα παίρνουν κίτρινη απόχρωση.

Η μεταβολή στο χρώμα του γάλακτος οφείλεται και στην αύξηση της συγκέντρωσης ενώσεων του σιδήρου που παρατηρείται με την αύξηση του χρόνου αποθήκευσης του γάλακτος.

Το δείγμα των 38 μηνών έδωσε ασυνήθιστες τιμές και στις τρεις χρωματικές παραμέτρους και δε συμφωνεί με τα υπόλοιπα δεδομένα. Η διαφοροποίηση του φαίνεται και μακροσκοπικά στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 17).



Σχήμα 17. Φωτογραφίες των δειγμάτων που εξετάστηκαν τοποθετημένα σε χρονολογική σειρά.

4.3. Προσδιορισμός ιζήματος

Μετά την απομάκρυνση του υγρού με προσεκτική απόχυση, μετρήθηκε το βάρος της κάθε κονσέρβας σε ζυγό ακριβείας. Στην συνέχεια ξεπλύθηκε καλά και μετρήθηκε ξανά. Η διαφορά των δύο αυτών μετρήσεων αποτελεί το βάρος των πηγμάτων που δημιουργήθηκαν με την πάροδο του χρόνου καθώς και των καθιζήσεων που δημιούργησαν ένα παχύ στρώμα στο τοίχωμα της κονσέρβας (ειδικά στο σημείο που έμεινε το γάλα για μεγάλο χρονικό διάστημα)(Σχήμα 18). Οι μετρήσεις παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 15).

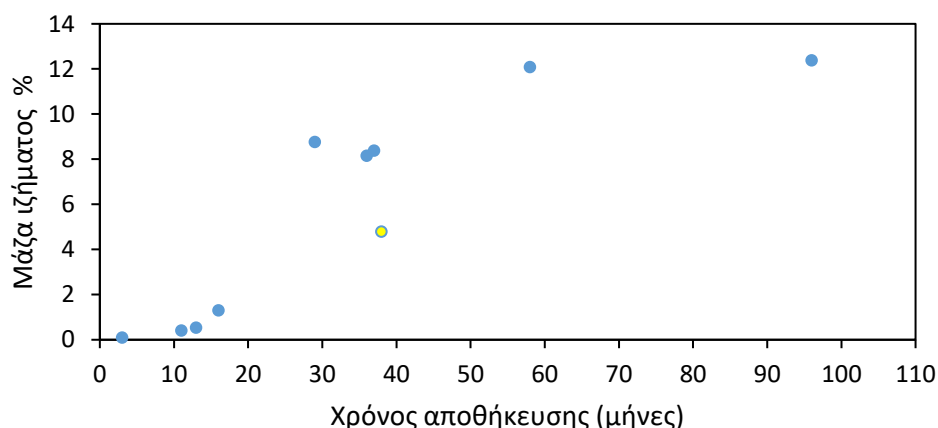


Σχήμα 18. Φωτογραφία μεταλλικού περιέκτη μετά την απομάκρυνση του υγρού περιεχομένου

Πίνακας 15. Μέτρηση μάζας ιζήματος των μεταλλικών περιεκτών λευκοσιδήρου

Χρόνος αποθήκευσης (μήνες)	Μάζα ιζήματος (απόλυτη τιμήg)	Μάζα ιζήματος (%)
3	0,344	0,09
11	1,574	0,4
13	2,079	0,53
16	5,019	1,29
29	33,983	8,76
36	31,629	8,15
37	32,513	8,38
<u>38</u>	<u>18,558</u>	<u>4,78</u>
58	46,87	12,08
96	48,006	12,37

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται οι τιμές της μάζας του ιζήματος που υπολογίστηκαν σε κάθε περιέκτη λευκοσιδήρου.



Σχήμα 19. Διάγραμμα μεταβολής της μάζας του ιζήματος των λευκοσιδηρών περιεκτών σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης

Παρατηρείται σημαντική αύξηση του ιζήματος που αποτελείται από πρωτεΐνες και λίπος με την πάροδο του χρόνου, ειδικά μετά την παρέλευση 2,5 χρόνων από την παραγωγή τους (>30 μήνες). Το πλέγμα των πρωτεϊνών με την πάροδο του χρόνου λόγω της θερμικής κίνησης (κίνηση Brown) δημιουργεί περισσότερους δεσμούς και λόγω της βαρυτικής δύναμης καθιζάνει

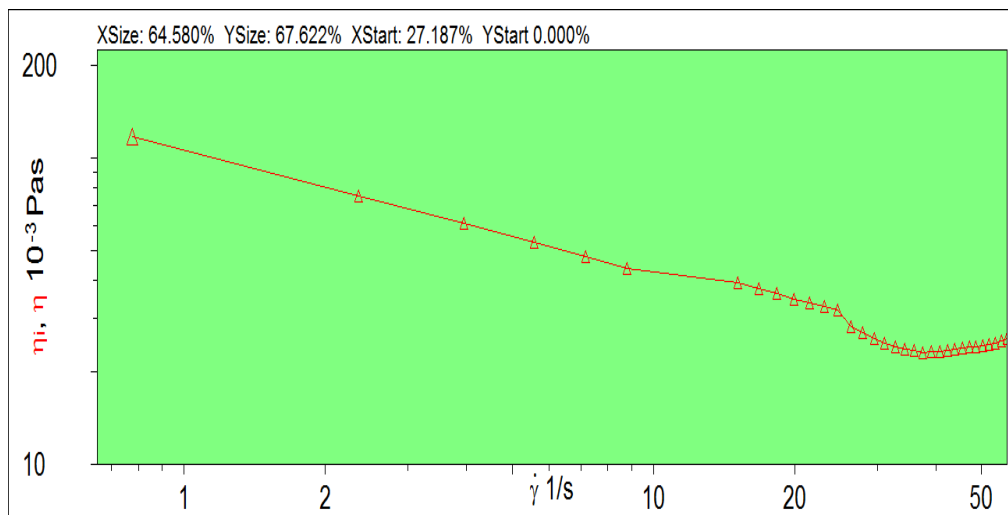
υπό μορφή πήγματος συμπαρασύροντας και την λιπαρή φάση που είναι εγκλωβισμένη στο πλέγμα.

Το δείγμα των 38 μηνών παρουσιάζει και πάλι ασυνήθιστη τιμή σε σχέση με τα υπόλοιπα αποτελέσματα.

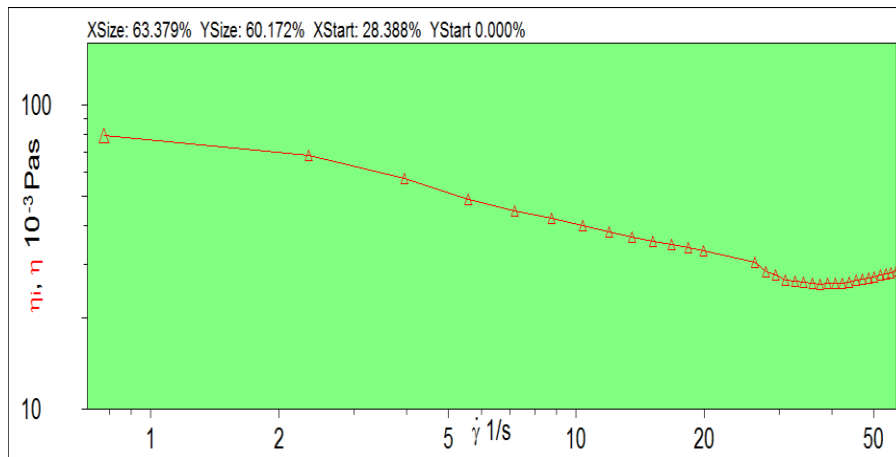
4.4. Μετρήσεις ιξώδους

4.4.1 Ρεολογική συμπεριφορά της υγρής φάσης του συμπυκνωμένου γάλακτος συσκευασμένου σε λευκοσιδηρούς περιέκτες σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης.

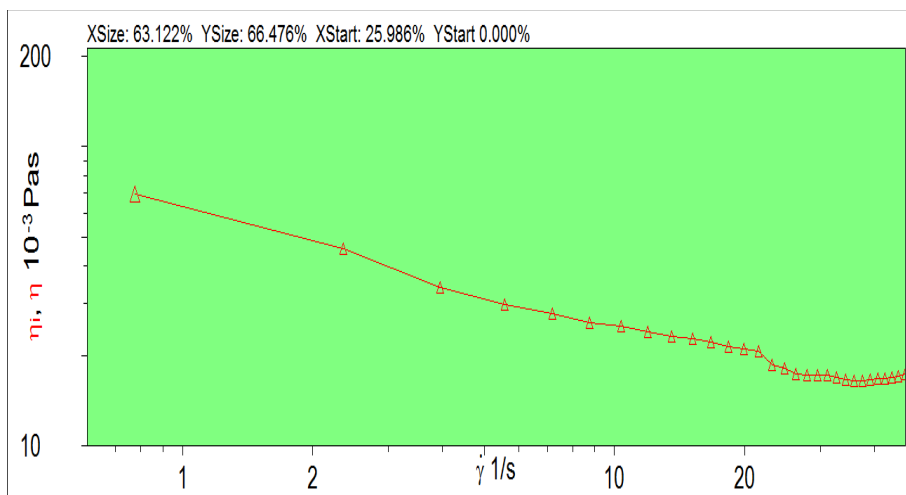
Όπως φαίνεται από τα παρακάτω διαγράμματα (Σχήματα 20-25) η υγρή φάση του γάλακτος επιδεικνύει ψευδοπλαστική συμπεριφορά σε όλα τα δείγματα ανεξάρτητα του χρόνου αποθήκευσης και αυτό υποδηλώνεται και από τις τιμές του δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς που παρουσιάζονται στον Πίνακα 16.



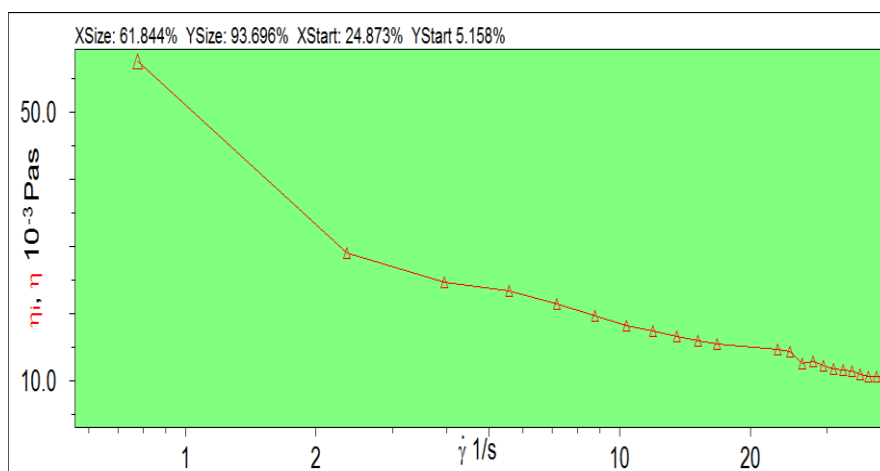
Σχήμα 20. Καμπύλη ροής δείγματος γάλακτος σε λευκοσιδηρό περιέκτη μετά από χρόνο αποθήκευσης 3 μηνών



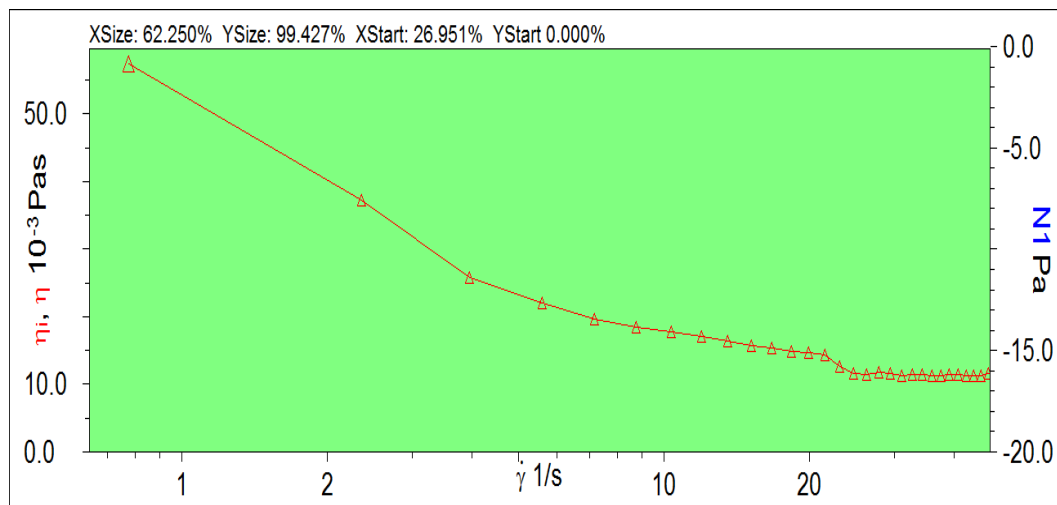
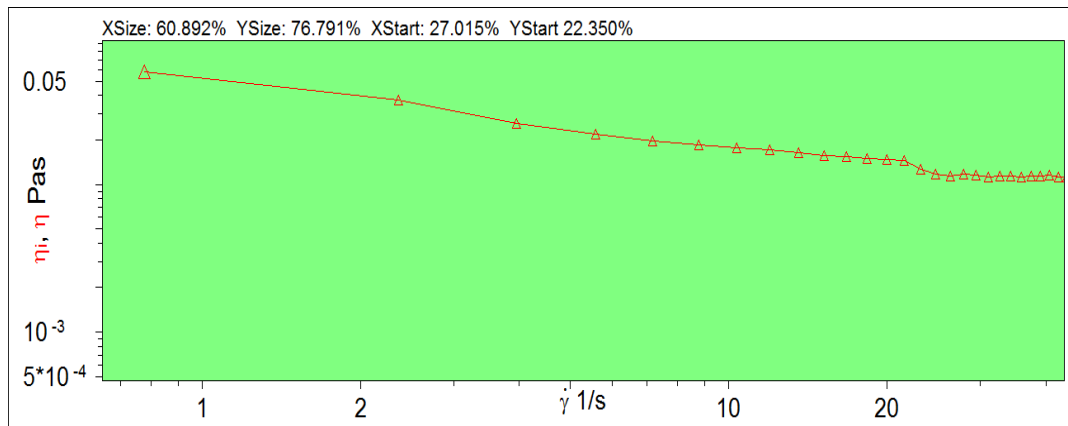
Σχήμα 21. Καμπύλη ροής δείγματος γάλακτος σε λευκοσιδηρό περιέκτη μετά από χρόνο αποθήκευσης 13 μηνών



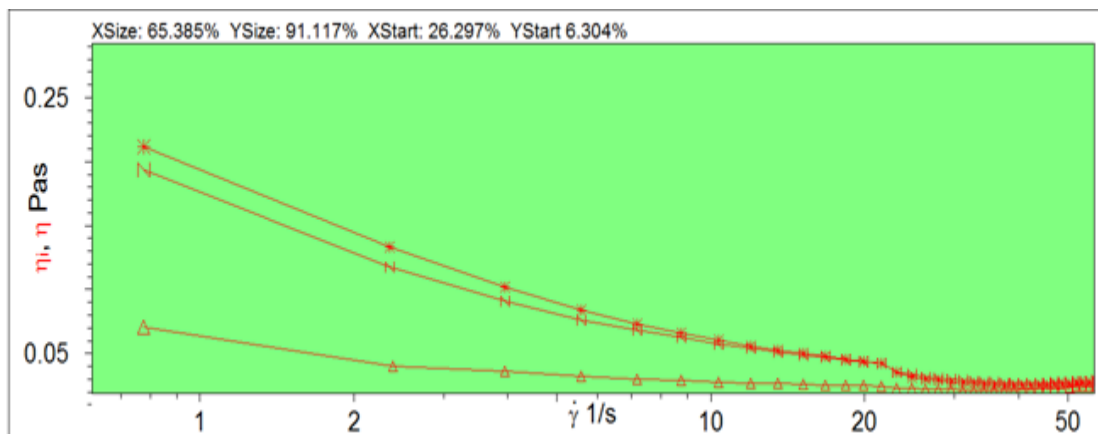
Σχήμα 22. Καμπύλη ροής δείγματος γάλακτος σε λευκοσιδηρό περιέκτη μετά από χρόνο αποθήκευσης 16 μηνών



Σχήμα 23. Καμπύλη ροής δείγματος γάλακτος σε λευκοσιδηρό περιέκτη μετά από χρόνο αποθήκευσης 36 μηνών



Σχήμα 24. Καμπύλη ροής δείγματος γάλακτος σε λευκοσιδηρό περιέκτη μετά από χρόνο αποθήκευσης 58 μηνών



Σχήμα 25. Καμπύλη ροής δείγματος γάλακτος σε λευκοσιδηρό περιέκτη μετά από χρόνο αποθήκευσης 96 μηνών. Σύμβολα: Δ, πρώτη σειρά μετρήσεων, N, δεύτερη σειρά μετρήσεων μετά από 5 min αναμονή, *, τρίτη σειρά μετρήσεων μετά από 5 min αναμονή

Πίνακας 16 :Τιμές δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς υγρής φάσης δειγμάτων συμπυκνωμένου γάλακτος σε λευκοσιδηρούς και αλουμινένιους περιέκτες σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης

Λευκοσιδηροί περιέκτες		Περιέκτες αλουμινίου	
Χρόνος αποθήκευσης (σε μήνες)	Δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς (n)	Χρόνος αποθήκευσης (σε μήνες)	Δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς (n)
3	0,7748	21	0,7788
13	0,8154	32	0,8752
16	0,9130	48	0,7003
36	0,7984		
58	0,8186		
96	0,9417		

Όπως παρατηρείται, οι τιμές του δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς προσεγγίζουν την μονάδα ιδιαίτερα όσο αυξάνει ο χρόνος αποθήκευσης και αυτό οφείλεται στη μείωση της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών στην υγρή φάση λόγω κατακρήμνισης τους με αποτέλεσμα το πλέγμα των πρωτεϊνών στην υγρή φάση να γίνεται λιγότερο πυκνό και η ρεολογική συμπεριφορά της υγρής φάσης να τείνει προς αυτή των νευτώνειων ρευστών σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης. Επίσης παρατηρείται στα Σχήματα 20-25 ότι η τιμή ιξώδους στην χαμηλότερη τιμή του ρυθμού διάτμησης που εφαρμόστηκε μειώνεται ανάλογα με τον χρόνο αποθήκευσης και αυτό ήταν αναμενόμενο λόγω της προοδευτικής μείωσης της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών στην υγρή φάση. Επιπλέον στις καμπύλες ροής των δειγμάτων με χρόνους αποθήκευσης (3, 13 και 16 μηνών) που εξετάστηκαν παρατηρείται ότι στις υψηλές τιμές του ρυθμού διάτμησης παρουσιάζεται αύξηση των τιμών του ιξώδους. Η μεταβολή αυτή είναι ψευδοφαινόμενο και οφείλεται στη δημιουργία δευτερογενών ροών λόγω της ανάπτυξης φυγόκεντρης δύναμης με αποτέλεσμα τον σχηματισμό δινών Taylor.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλα τα δείγματα η κανονική δύναμη (Normal Force) που μετρήθηκε είχε αρνητικές τιμές γεγονός που αποτελεί ισχυρή ένδειξη απουσίας ελαστικότητας στο matrix των δειγμάτων.

Επίσης, παρατηρείται στο δείγμα που αποθηκεύτηκε για 96 μήνες ότι αν το ιξώδες του μετρηθεί επανειλημμένα με την μεσολάβηση μεταξύ των διαδοχικών σειρών μετρήσεων χρόνου παραμονής 5 min, το ιξώδες σε χαμηλές τιμές ρυθμού διάτμησης αυξάνει (Σχήμα 25). Αυτό πιθανώς να μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι στις μεγαλύτερες τιμές ρυθμού διάτμησης το δείγμα αναμιγνύεται οπότε επέρχεται αναδιάταξη της δομής του με δημιουργία περισσότερων

δεσμών στο matrix κατά τον χρόνο παραμονής των 5 min οπότε και εμφανίζει αυξημένες τιμές ιξώδους όταν ξανά υποβληθεί σε διάτμηση σε χαμηλές τιμές ρυθμού διάτμησης, ενώ η δομή και πάλι καταρρέει κατά την συνεχιζόμενη διάτμηση ώστε στις υψηλές τιμές ρυθμού διάτμησης και οι τρεις επαναλήψεις να εμφανίζουν παραπλήσιες τιμές ιξώδους.

4.4.2. Δοκιμή έρπυσμού

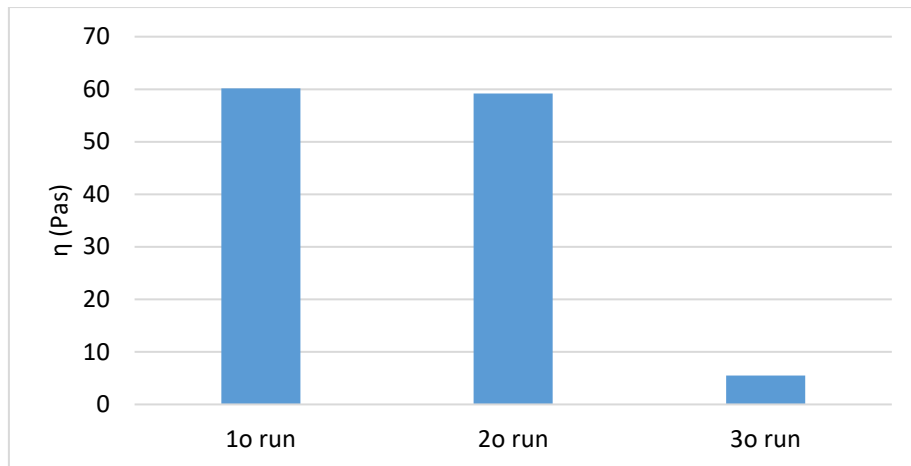
Έγινε δοκιμή έρπυσμού στη υγρή φάση δείγματος που αποθηκεύτηκε για 96 μήνες, με επαναλαμβανόμενες μετρήσεις στους 25°C με μεσολάβηση μεταξύ των διαδοχικών σειρών μετρήσεων 5 min παραμονής.

Πίνακας 17: Μετρήσεις παραμέτρων δοκιμής έρπυσμού δείγματος υγρής φάσης συμπυκνωμένου γάλακτος που παρέμεινε αποθηκευμένο για 96 μήνες. Οι τιμές είναι τα αποτελέσματα από 3 διαδοχικές σειρές μετρήσεων που λήφθηκαν μετά από χρόνο αναμονής του δείγματος 5min μεταξύ των δύο σειρών .

A/A	Θ (°C)	G ₁ [*] (Pa)	τ ₁ ^{**} (s)	G ₂ [*] (Pa)	τ ₂ ^{**} (s)	G ₃ [*] (Pa)	τ ₃ ^{**} (s)	η ^{***} (Pa*s)	strain
1 ^ο run	25	1,34	0,26	2,49	2,42	0,32	47,51	60,13	0,02
2 ^ο run	25	5,33	0,26	4,52	2,42	1,94	47,51	59,18	0,02
3 ^ο run	25	0,10	5,09	0,05	22,57	0,03	100,0	5,52	

*Οι παράμετροι G_{1,2,3} είναι συντελεστές επιβραδυνόμενης ελαστικότητας των μηχανικών μοντέλων που συμβολίζουν και περιγράφουν τα στάδια εξέλιξης της ελαστικότητας του matrix του δείγματος κατά την έρπυση ως συνάρτηση του χρόνου έρπυσης. ** Οι παράμετροι τ_{1,2,3} είναι αντίστοιχοι χρόνοι ανάκαμψης της δομής στα διάφορα στάδια μετά την παύση της έρπυσης. *** Η παράμετρος η εκφράζει το νευτώνιο ιξώδες σε κατάσταση μηδενικού ρυθμού διάτμησης.

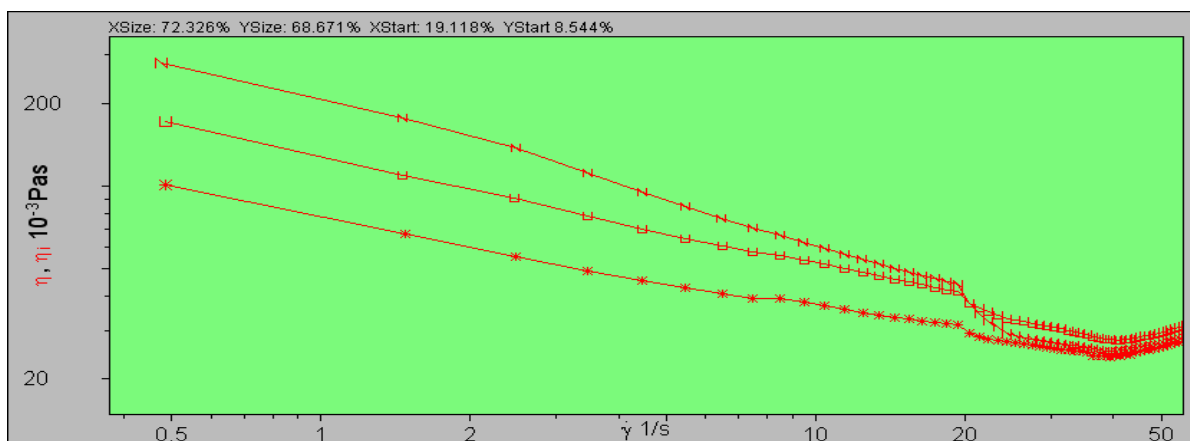
Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι οι δευτερεύοντες δεσμοί που υπάρχουν στην υγρή φάση είναι λίγοι και μικρής ισχύος και αυτό φαίνεται ανάγλυφα στη τρίτη σειρά μετρήσεων όπου οι τιμές όλων των παραμέτρων είναι πολύ χαμηλές. Αυτό σημαίνει ότι αν το δείγμα υποβληθεί επανειλημμένα σε έρπυσμό μέσα στα όρια της γραμμικής ελαστικότητας τότε η δομή του διαδοχικά καταρρέει υποδηλώνοντας ότι το σύστημα είναι χρονοεξαρτώμενο. Η μεταβολή στο νευτονικό ιξώδες φαίνεται και στο ακόλουθο διάγραμμα (Σχήμα 26).



Σχήμα 26. Μεταβολή του νευτονικού ιξώδους σε καθεστώς μηδενικής διάτμησης σε συνάρτηση με τον αριθμό της σειράς των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων υπό καθεστώς έρπυσης. Μεταξύ των τριών επαναλήψεων , ο χρόνος αναμονής είναι 5 min.

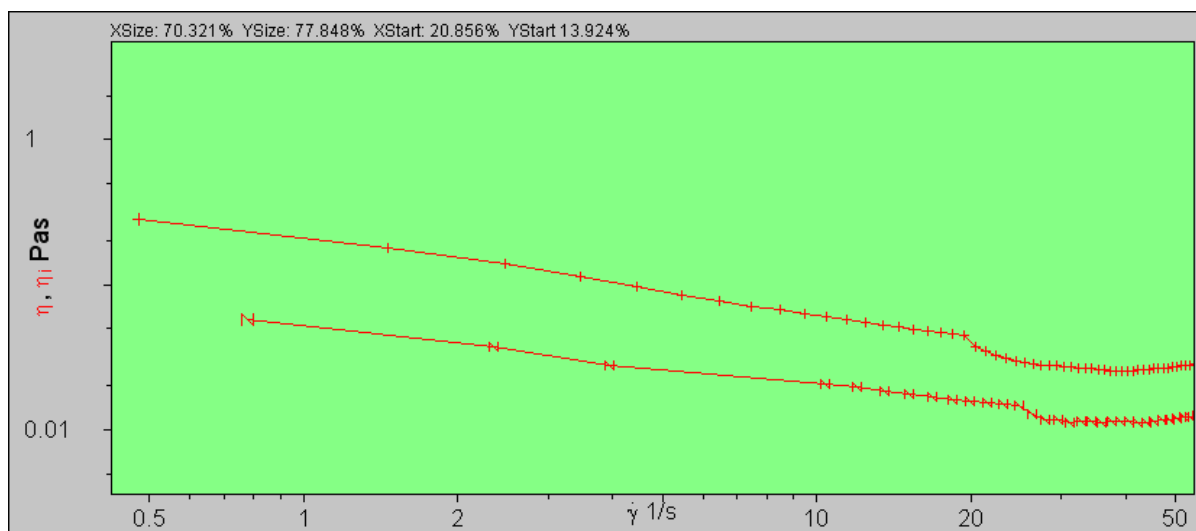
4.4.3. Ρεολογική συμπεριφορά της υγρής φάσης του συμπυκνωμένου γάλακτος συσκευασμένου σε αλουμινένιους περιέκτες σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης.

Στο Σχήμα 27 παρουσιάζονται οι καμπύλες ροής υγρής φάσης δειγμάτων συμπυκνωμένου γάλακτος σε αλουμινένιους περιέκτες που αποθηκεύτηκαν για 21, 32 και 48 μήνες. Όπως παρατηρείται όλα τα δείγματα εμφανίζουν ψευδοπλαστική συμπεριφορά παρόμοια με εκείνη των δειγμάτων συσκευασμένων σε λευκοσιδηρούς περιέκτες. Υπάρχει όμως το παράδοξο, το δείγμα που παρέμεινε αποθηκευμένο για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (48 μήνες) να εμφανίζεται πιο παχύρευστο από τα άλλα ενώ θα έπρεπε να συμβαίνει το αντίθετο.

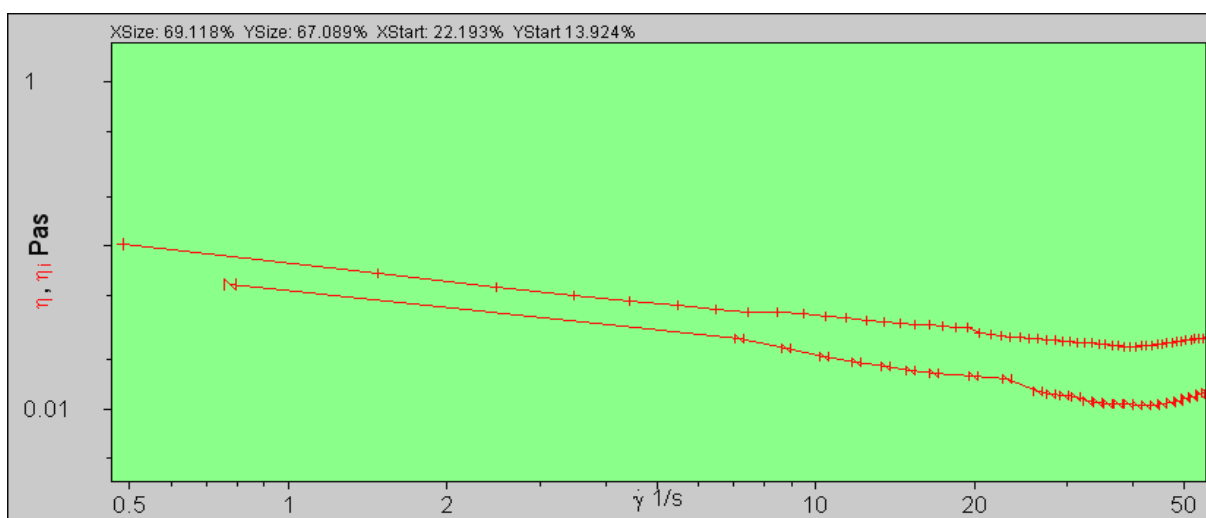


Σχήμα 27. Καμπύλες ροής υγρής φάσης δειγμάτων συμπυκνωμένου γάλακτος συσκευασμένου σε αλουμινένιους περιέκτες αποθηκευμένα για 21 μήνες (U), 32 μήνες (*) και 48 μήνες (N).

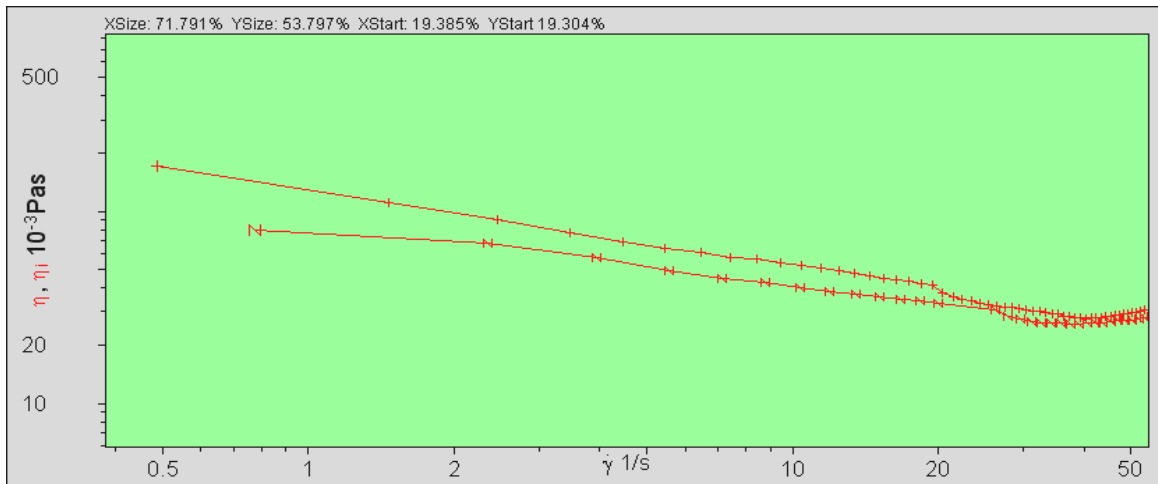
Η σύγκριση των καμπύλων ροής μεταξύ δειγμάτων συσκευασμένων σε λευκοσιδηρούς περιέκτες και σε αλουμινένιους (Σχήματα 28-30) δείχνει ότι ενώ για μακρόχρονη αποθήκευση η τάση που παρουσιάζεται είναι αυτή που αναμενόταν, στο Σχήμα 30 όπου θα έπρεπε το δείγμα που ήταν αποθηκευμένο για 21 μήνες να ήταν λιγότερο παχύρευστο από αυτό που αποθηκεύτηκε για 13 μήνες συμβαίνει το αντίθετο. Πιθανώς αυτή η διαφοροποίηση να οφείλεται σε εξωγενείς παράγοντες κατά την αποθήκευση.



Σχήμα 28. Καμπύλες ροής υγρής φάσης δειγμάτων συμπυκνωμένου γάλακτος συσκευασμένου σε αλουμινένιο περιέκτη αποθηκευμένο για 48 μήνες (+) και σε λευκοσιδηρό περιέκτη αποθηκευμένο για 58 μήνες (N).



Σχήμα 29. Καμπύλες ροής υγρής φάσης δειγμάτων συμπυκνωμένου γάλακτος συσκευασμένου σε αλουμινένιο περιέκτη αποθηκευμένο για 32 μήνες (+) και σε λευκοσιδηρό περιέκτη αποθηκευμένο για 36 μήνες (N).



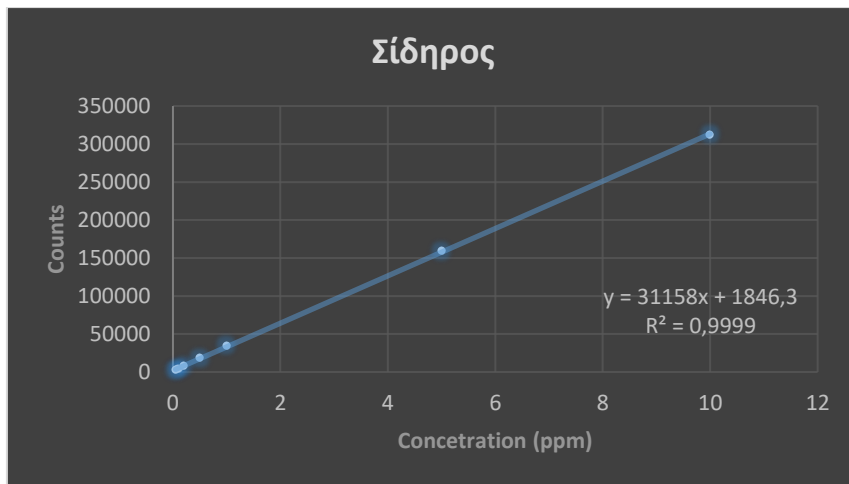
Σχήμα 30. Καμπύλες ροής υγρής φάσης δειγμάτων συμπυκνωμένου γάλακτος συσκευασμένου σε αλουμινένιο περιέκτη αποθηκευμένο για 21 μήνες (+) και σε λευκοσιδηρό περιέκτη αποθηκευμένο για 13 μήνες (N)

4.5. Συγκέντρωση μετάλλων στο συμπυκνωμένο γάλα

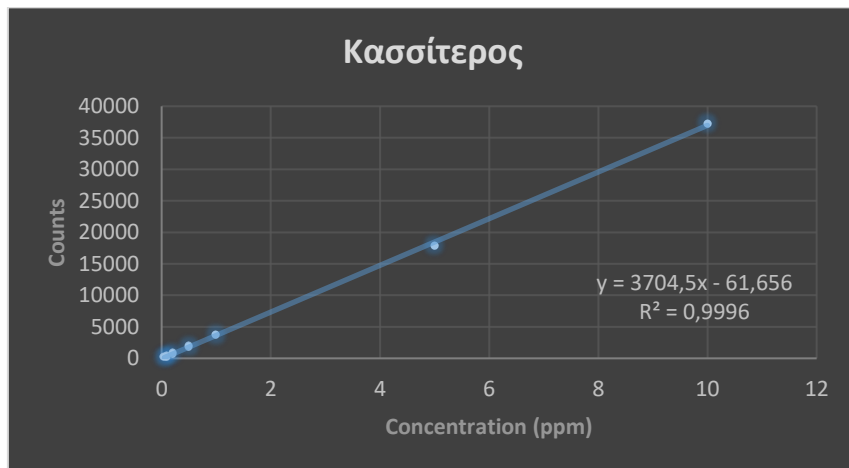
Τα αποτελέσματα των αναλύσεων λήφθηκαν με την βοήθεια των πρότυπων καμπυλών αναφοράς που παρατίθενται παρακάτω (Πίνακας 18 και Σχήμα 31-33) και προέκυψαν από πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 5 και 10 ppm (mg/L) για το κάθε στοιχείο.

Πίνακας 18: Πρότυπες καμπύλες αναφοράς σιδήρου-κασσιτέρου-αργιλίου

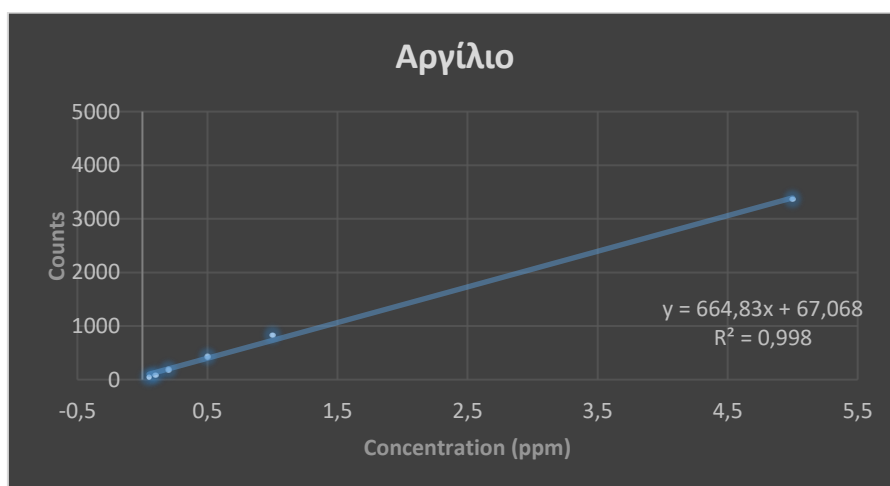
Στοιχεία	Εξισώσεις πρότυπης καμπύλης αναφοράς	Τυπική απόκλιση
Σίδηρος	$y = 31158x + 1846,3$	$R^2 = 0,9999$
Κασσίτερος	$y = 3704,5x - 61,656$	$R^2 = 0,9996$
Αργίλιο	$y = 664,83x + 67,068$	$R^2 = 0,998$



Σχήμα 31. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς Fe



Σχήμα 32. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς Sn



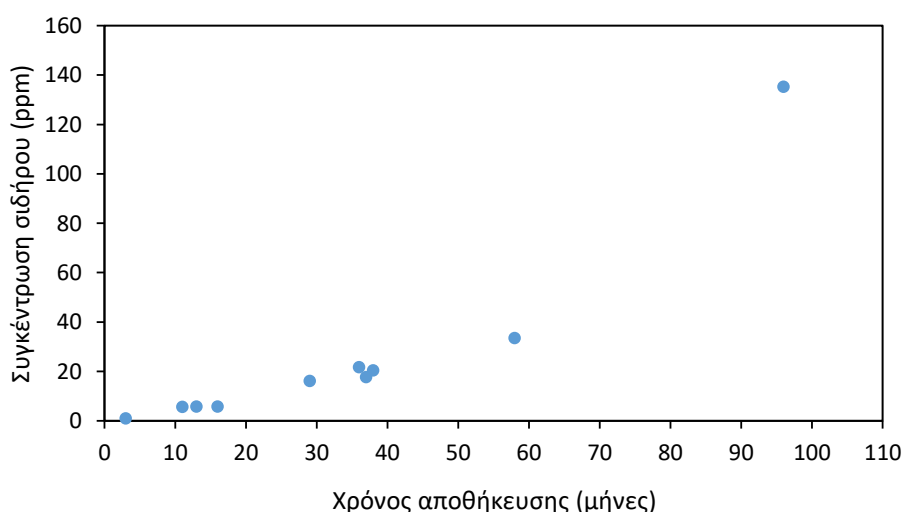
Σχήμα 33. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς Al

4.5.1. Συγκεντρώσεις σιδήρου- κασσιτέρου σε συμπυκνωμένο γάλα συσκευασμένο σε λευκοσιδηρούς περιέκτες σε συνάρτηση με το χρόνο αποθήκευσης

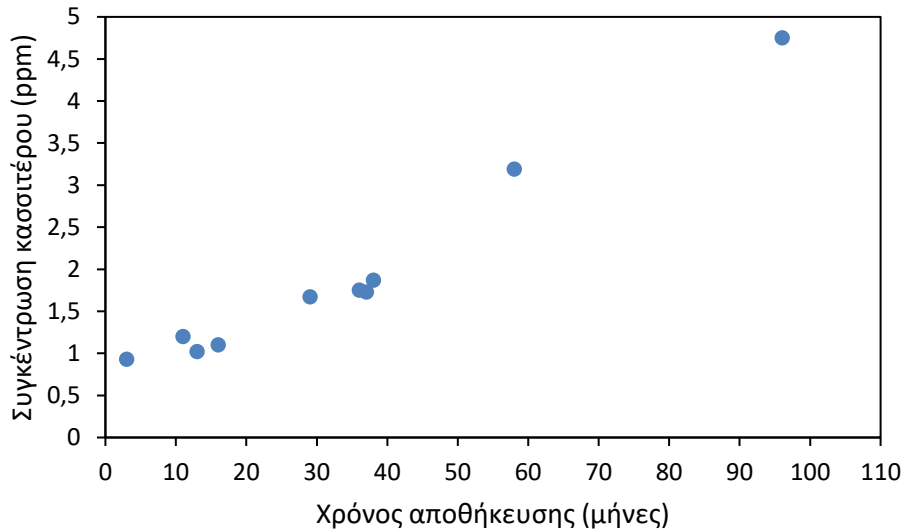
Οι συγκεντρώσεις του σιδήρου και κασσιτέρου στο γάλα των λευκοσιδηρών κυτίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 19 και στα Σχήματα 34 και 35.

Πίνακας 19:Συγκεντρώσεις Fe, Sn στο συμπυκνωμένο γάλα των λευκοσιδηρών κυτίων

Χρόνος αποθήκευσης (μήνες)	Σίδηρος (ppm)	Κασσίτερος (ppm)
3	0,92	0,93
11	5,66	1,2
13	5,78	1,02
16	5,73	1,1
29	16,12	1,67
36	21,7	1,75
37	17,65	1,73
38	20,34	1,87
58	33,52	3,19
96	135,25	4,75



Σχήμα 34. Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης σιδήρου στο γάλα των λευκοσιδηρών περιεκτών σε σχέση με τον χρόνο αποθήκευσης

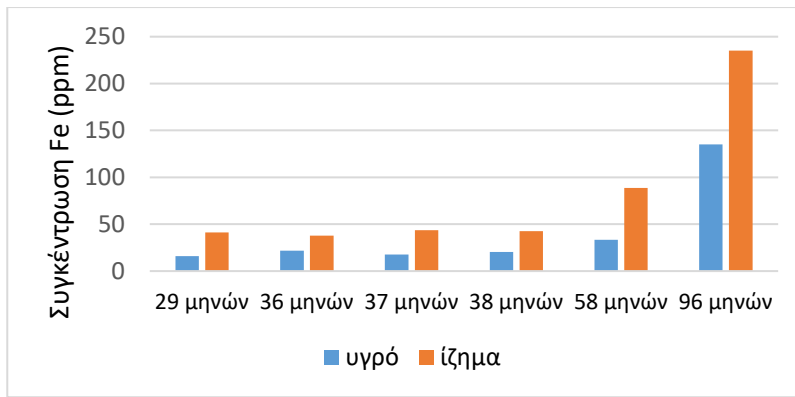


Σχήμα 35. Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης κασσιτέρου στο γάλα των λευκοσιδηρών περιεκτών σε σχέση με τον χρόνο αποθήκευσης

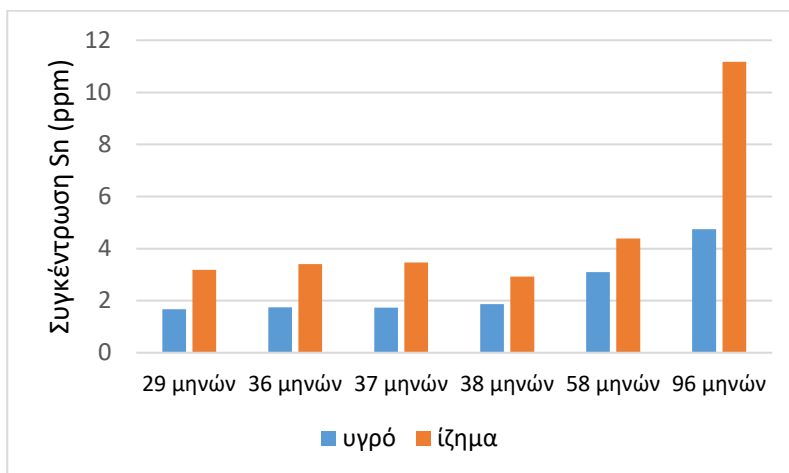
Όπως φαίνεται τόσο από τον Πίνακα όσο και από τα διαγράμματα η συγκέντρωση του σιδήρου αυξάνει πολύ περισσότερο από ότι εκείνη του κασσιτέρου με την πάροδο του χρόνου αποθήκευσης. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς εσωτερικά το τοίχωμα των περιεκτών έχει επίστρωση βερνικιού που παρεμποδίζει την διάλυση του κασσιτέρου που θα συνέβαινε εάν ο περιέκτης ήταν αλακάριστος.

Στα δείγματα που εξετάστηκαν παρατηρείται μια σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης του Fe στο γάλα των 96 μηνών (135 ppm) ενώ μέχρι τους 58 μήνες η αύξηση είναι προοδευτική σε σχέση με τον χρόνο. Ενώ η συγκέντρωση κασσιτέρου αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου αλλά παραμένει σε χαμηλά επίπεδα (<5 ppm). Τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός που επικρατεί είναι αυτός της βελονοειδούς διάβρωσης (pitting corrosion). Δηλ. στο λακαρισμένο τοίχωμα του περιέκτη υπάρχουν αμυχές, πόροι ή και γδαρσίματα ακόμη και αδιόρατα που προκαλούν λύση της συνέχειας της λακαρισμένης επιφάνειας οπότε στα σημεία αυτά επικεντρώνεται η δημιουργία γαλβανικών στοιχείων με άνοδο το στρώμα του κασσιτέρου που είναι εκτεθειμένο και αρχίζει να διαλύεται. Μόλις απομακρυνθεί ο κασσίτερος στο σημείο της έκθεσης του, αρχίζει να διαλύεται ο σίδηρος που αποτελεί πλέον την άνοδο με επιταχυνόμενους ρυθμούς και έτσι η συγκέντρωση του σιδήρου αυξάνει μιας και η διάβρωση προχωρά σε βάθος μέσα στο στρώμα του σιδήρου.

Σύγκριση της περιεκτικότητας σε σίδηρο και κασσίτερο μεταξύ της υγρής φάσης και του ίζηματος (Σχήματα 36-37) δείχνει ότι οι συγκεντρώσεις του Fe και του Sn είναι πολύ μεγαλύτερες στο ίζημα απ' ότι στο υγρό μέρος σε όλα τα δείγματα στα οποία έγιναν αντίστοιχες μετρήσεις.



Σχήμα 36. Συγκεντρώσεις Fe στην υγρή φάση και στο ίζημα συμπυκνωμένου γάλακτος από λευκοσιδηρούς περιέκτες σε συνάρτηση με το χρόνο αποθήκευσης



Σχήμα 37. Συγκεντρώσεις Sn στην υγρή φάση και στο ίζημα συμπυκνωμένου γάλακτος από λευκοσιδηρούς περιέκτες σε συνάρτηση με το χρόνο αποθήκευσης

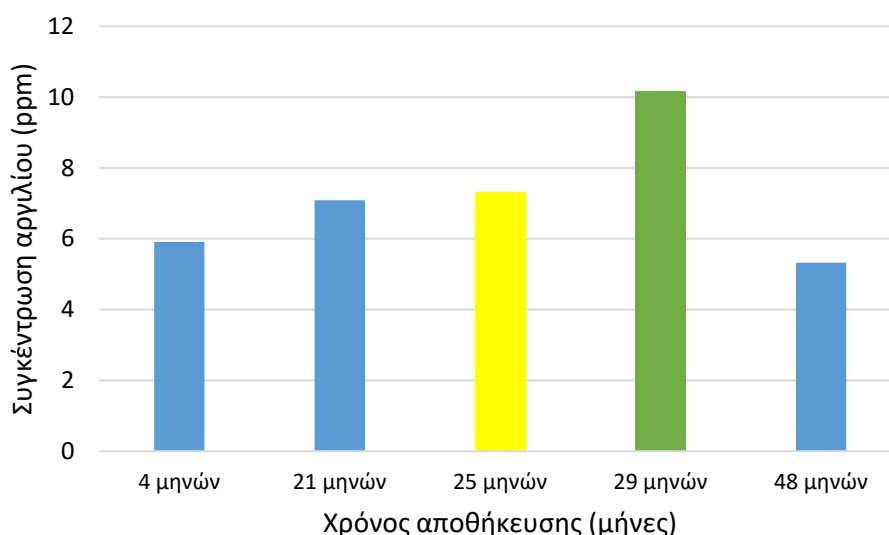
Αυτό προφανώς οφείλεται στο ότι τόσο ο σίδηρος όσο και ο κασσίτερος μεταναστεύουν στο γάλα με τον μηχανισμό της διάχυσης. Στο γάλα δημιουργούνται σύμπλοκα μεταξύ των μετάλλων αυτών και των συστατικών του γάλακτος π.χ. πρωτεΐνες τα οποία υπάρχουν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο ίζημα από ότι στην υγρή φάση καθώς στο ίζημα το πλέγμα των πρωτεϊνών, όπως προαναφέρθηκε, είναι πολύ πιο πυκνό. Από τη στιγμή που τα ιόντα των μετάλλων έχουν εγκλωβιστεί στο πλέγμα πιθανώς υπό μορφή συμπλόκων, εξ αιτίας της συνεχούς δημιουργίας κλίσης διαφοράς συγκεντρώσεων μεταξύ της υγρής φάσης και του ιζήματος νέα ποσότητα ιόντων μεταβαίνει στο ίζημα ώστε να επέλθει εξισορρόπηση όπου και εγκλωβίζεται. Επειδή, το φαινόμενο είναι δυναμικό ολοένα και νέα ποσότητα ιόντων των μετάλλων μεταναστεύει στη στερεή φάση όπου και συνεχώς εγκλωβίζεται με αποτέλεσμα την διαρκή μεταβίβαση ιόντων στο ίζημα στην προσπάθεια εξισορρόπησης της συγκέντρωσης των ιόντων στο όλο σύστημα του γάλακτος.

4.5.2. Συγκεντρώσεις αργιλίου σε συμπυκνωμένο γάλα συσκευασμένο σε περιέκτες αλουμινίου σε συνάρτηση με το χρόνο αποθήκευσης.

Ο παρακάτω Πίνακας παραθέτει δεδομένα από τις μετρήσεις συγκέντρωσης αργιλίου σε συμπυκνωμένο γάλα συσκευασμένο σε περιέκτες αλουμινίου

Πίνακας 20: Συγκεντρώσεις ΑΙ στο συμπυκνωμένο γάλα των περιεκτών αλουμινίου

Χρόνος αποθήκευσης (μήνες)	Αργίλιο (ppm)
4	5,91
21	7,09
25	7,32
29	10,17
48	5,32



Σχήμα 38. Συγκεντρώσεις αργιλίου σε δείγματα συμπυκνωμένου γάλακτος από περιέκτες αλουμινίου σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης (με μπλε κωδικός M1, με κίτρινο κωδικός M3, με πράσινο κωδικός M2)

Η συγκέντρωση του ΑΙ κυμαίνεται μεταξύ 5,0 και 7,0 ppm με εξαίρεση το δείγμα που περιείχε μειωμένα λιπαρά αλλά αυξημένο ποσοστό στερεών σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα και είχε συγκέντρωση αργιλίου 10 ppm χωρίς να φαίνεται να επηρεάζεται από την διάρκεια αποθήκευσης. Η σταθερότητα στη συγκέντρωση του αργιλίου που δείχνει να είναι ανεξάρτητη από το χρόνο αποθήκευσης αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι η παρουσία του αργιλίου στο γάλα είναι

τουλάχιστο κατά ένα ποσοστό ενδογενής δηλ. προϋπήρχε στις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για να παραχθεί. Το υπόλοιπο ποσοστό μπορεί να προήλθε από μετανάστευση ιόντων αργιλίου από τα τοιχώματα του περιέκτη μέσα στο γάλα. Ενδεχομένως παίζει κάποιο ρόλο η συγκέντρωση των πρωτεϊνών του προϊόντος γιατί στο ελαφρύ γάλα που έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα πρωτεϊνών από τα άλλα δείγματα παρατηρείται η μεγαλύτερη τιμή συγκέντρωσης Al και πιθανόν αυτό να οφείλεται όπως και στη περίπτωση των λευκοσιδηρών περιεκτών στη δημιουργία συμπλόκων του αργιλίου με το πλέγμα των πρωτεϊνών όπου μεταναστεύει η μεγαλύτερη ποσότητα των ιόντων των μετάλλων που αποτελούν τον περιέκτη.

4.6 Μικροσκοπική ανάλυση των λακαρισμένων λευκοσιδηρών περιεκτών

Πάρθηκαν φωτογραφίες από συγκεκριμένες περιοχές των λακαρισμένων περιεκτών (πλάγιο τοίχωμα, ραφή, πυθμένας) με το στερεοσκόπιο της εταιρείας Zeiss, τύπου Stemi 2000-C. Στο πώμα δε βρέθηκαν αλλοιώσεις.

Δείγμα 3 μηνών αποθήκευσης

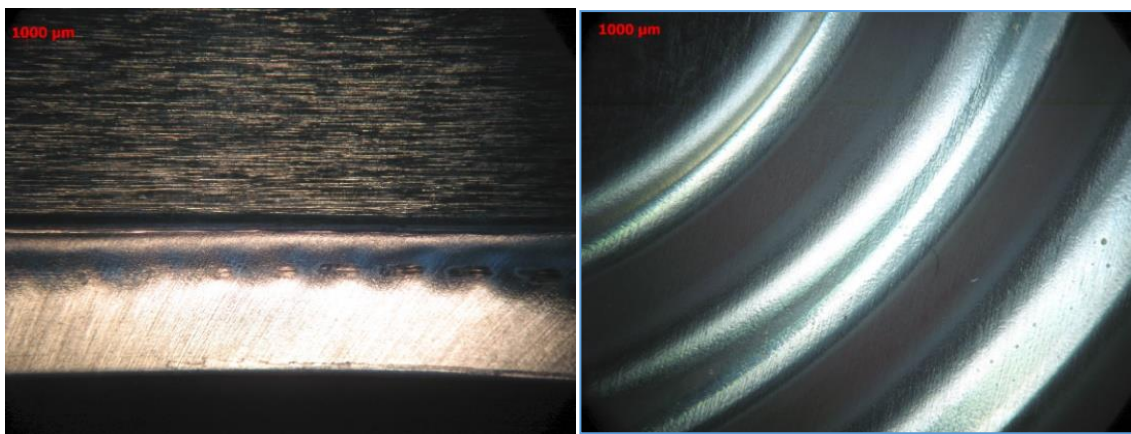
Η ραφή είναι καλυμμένη με ειδικό λευκό βερνίκι και δεν παρουσιάζει αλλοιώσεις (Σχήμα 39α).

Δεν παρατηρούνται αλλοιώσεις στον πυθμένα και στα πλάγια τοιχώματα (Σχήμα 39β,γ,δ).



(α)

(β)



(γ)

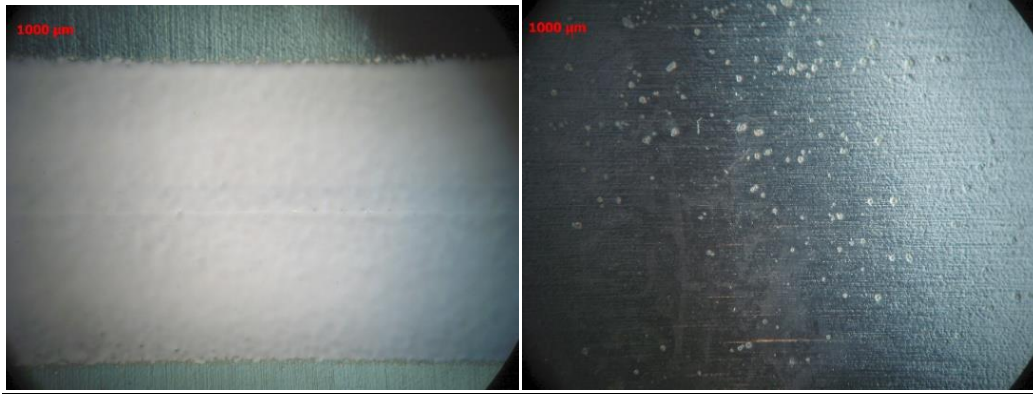
(δ)

Σχήμα 39. Φωτογραφίες από (α) την πλάγια ραφή του περιέκτη, (β) τα πλάγια τοιχώματα, (γ) το άνω μέρος του πλάγιου τοιχώματος και (δ) τον πυθμένα του περιέκτη, μετά από χρόνο αποθήκευσης 3 μηνών

Δείγμα 16 μηνών αποθήκευσης

Η ραφή είναι καλυμμένη με ειδικό λευκό βερνίκι όπως προηγουμένως (Σχήμα 40α).

Οι διαβρώσεις στον πυθμένα και στα πλάγια τοιχώματα είναι λίγες και σε αρχικό στάδιο (Σχήμα 40β,γ,δ – Σχήμα 41). Σταδιακά απομακρύνονται τα οξειδία κασσίτερου και φαίνεται ο στοιχειακός κασσίτερος υπό τη μορφή λεπιών.



(α)

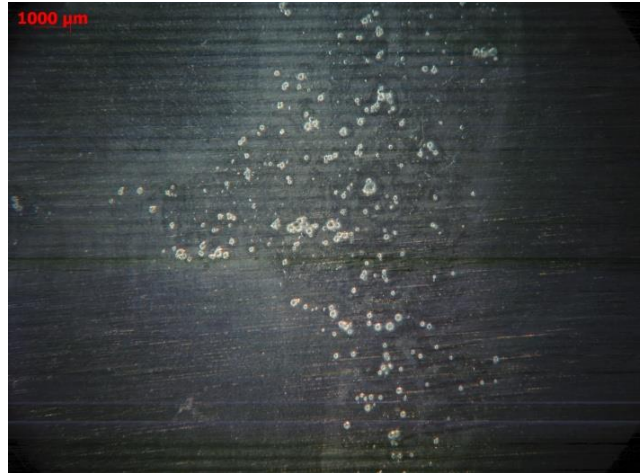
(β)



(γ)

(δ)

Σχήμα 40. Φωτογραφίες από (α) την πλάγια ραφή του περιέκτη, (β) τα πλάγια τοιχώματα, (γ) το άνω μέρος του πλάγιου τοιχώματος και (δ) τον πυθμένα του περιέκτη, μετά από χρόνο αποθήκευσης 16 μηνών

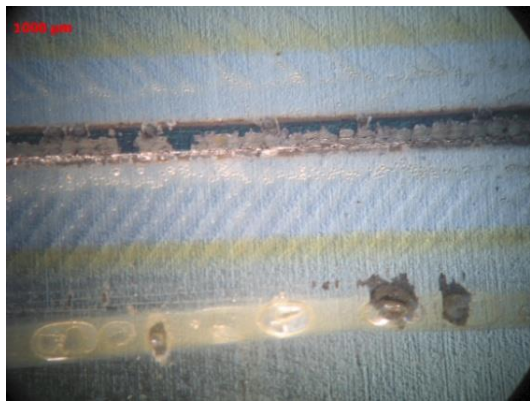


Σχήμα 41. Διαβρώσεις αρχικού σταδίου στην περιοχή πλάγιου τοιχώματος

Δείγμα 58 μηνών αποθήκευσης

Στην ραφή διακρίνονται αλλοιώσεις (Σχήμα 42α).

Στα πλάγια τοιχώματα καθώς και στην περιοχή του πυθμένα διακρίνονται διαβρώσεις σε αρχικό στάδιο. Είναι σαφώς περισσότερες σε σχέση με αυτές του προηγούμενου δείγματος (Σχήμα 42β,γ,δ) .



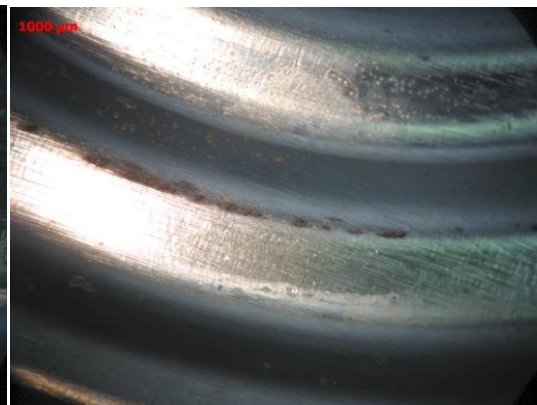
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 42. Φωτογραφίες από (α) την πλάγια ραφή του περιέκτη, (β) τα πλάγια τοιχώματα, (γ) το άνω μέρος του πλάγιου τοιχώματος και (δ) τον πυθμένα του περιέκτη, μετά από χρόνο αποθήκευσης 58 μηνών

Δείγμα 96 μηνών αποθήκευσης

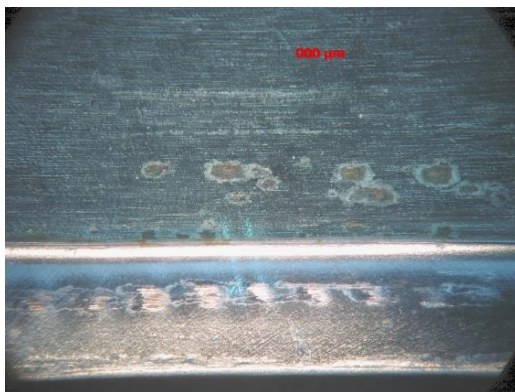
Στις παρακάτω φωτογραφίες φαίνονται οι χαρακτηριστικές εκτεταμένες αλλοιώσεις προχωρημένου σταδίου στην ραφή του περιέκτη, στα πλάγια τοιχώματα καθώς και στον πυθμένα (Σχήμα 43-46). Σε πολλά σημεία έχει απομακρυνθεί και το κράμα κασσιτέρου-σιδήρου, οπότε φαίνονται οξειδία σιδήρου.



(α)



(β)

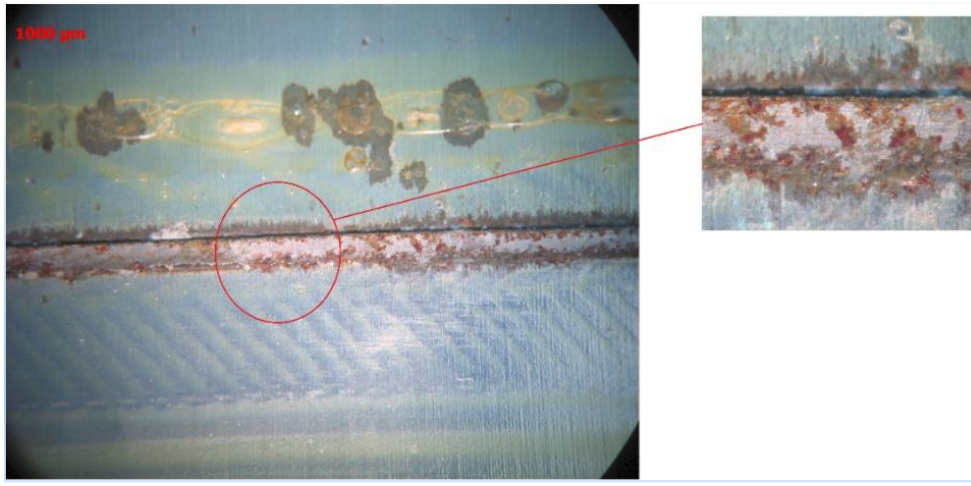


(γ)



(δ)

Σχήμα 43. Φωτογραφίες από (α) την πλάγια ραφή του περιέκτη, (β) τα πλάγια τοιχώματα , (γ) το άνω μέρος του πλάγιου τοιχώματος και (δ) τον πυθμένα του περιέκτη ,μετά από χρόνο αποθήκευσης 96 μηνών



Σχήμα 44. Διαβρώσεις στην ραφή



Σχήμα 45. Εκτεταμένες διαβρώσεις στην περιοχή του πυθμένα



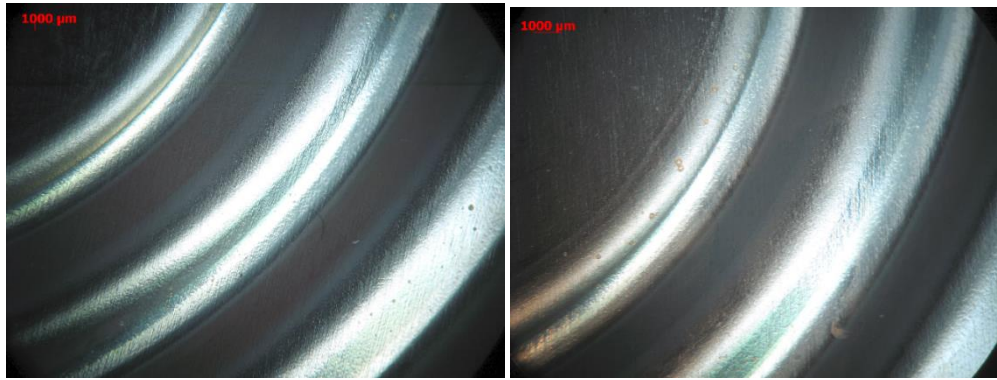
Σχήμα 46. Διάβρωση στην περιοχή πλάγιου τοιχώματος

Η μορφή εμφάνισης και εξέλιξης των διαβρώσεων καθορίζεται σε σημαντικό βαθμό και από τις ατέλειες τις επιφάνειας που προέρχονται είτε από το στάδιο επεξεργασίας του ελάσματος είτε κατά την δημιουργία του κυτίου (Σχήμα 47).



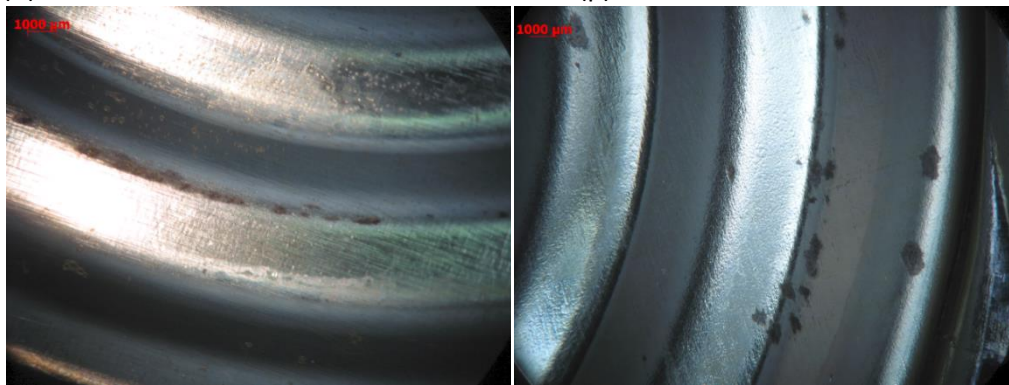
Σχήμα 47. Διάβρωση στην περιοχή πλάγιου τοιχώματος λόγω προηγούμενης ατέλειας στην επιφάνεια

ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΑΛΛΟΙΩΣΕΩΝ



(α)

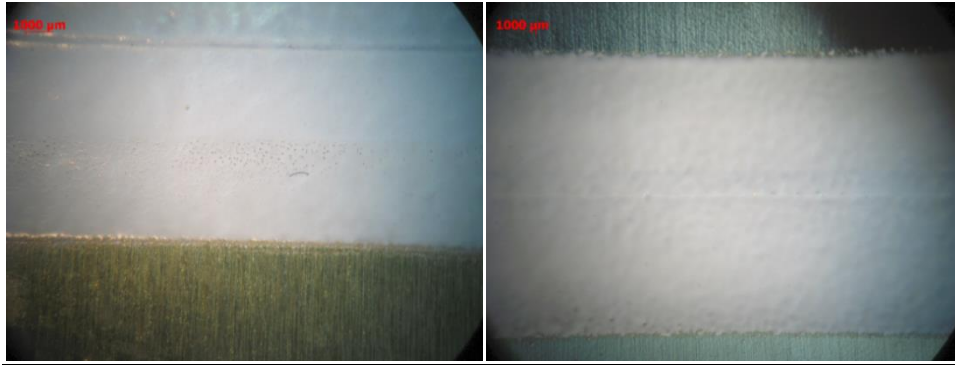
(β)



(γ)

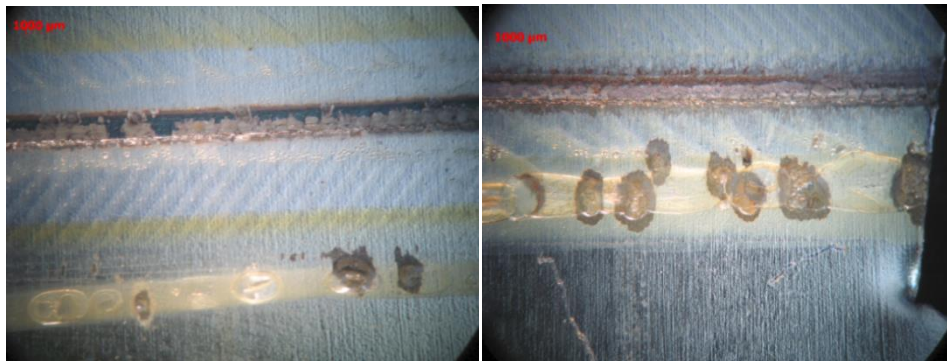
(δ)

Σχήμα 48. Φωτογραφίες από τον πυθμένα των περιεκτών μετά από (α) 3 μήνες, (β) 16 μήνες, (γ) 58 μήνες και (δ) 96 μήνες αποθήκευσης.



(α)

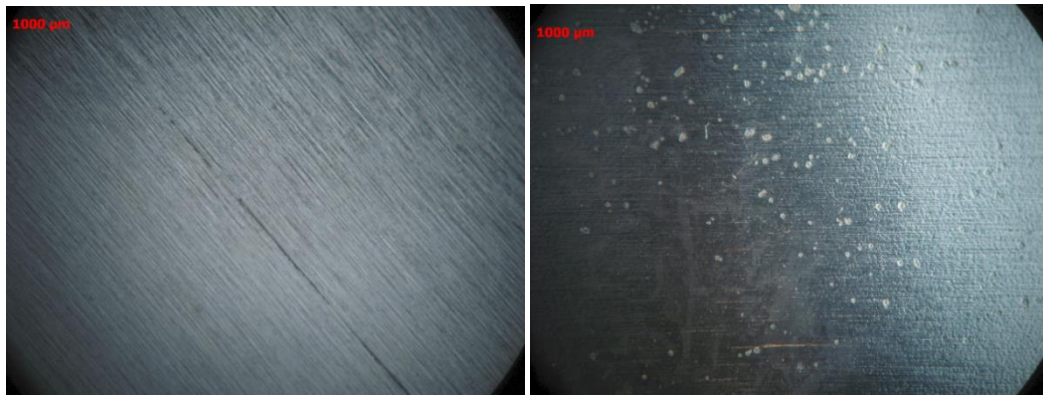
(β)



(γ)

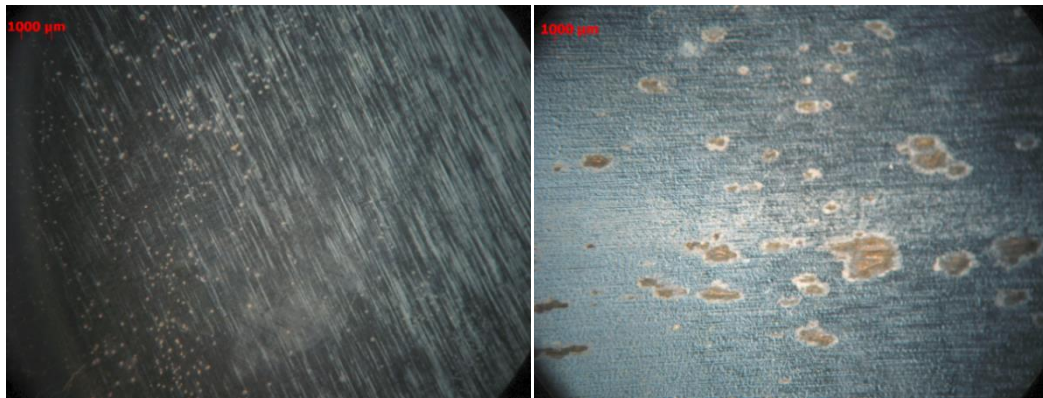
(δ)

Σχήμα 49. Φωτογραφίες από την πλάγια ραφή των περιεκτών μετά από (α) 3 μήνες, (β) 16 μήνες, (γ) 58 μήνες και (δ) 96 μήνες αποθήκευσης.



(α)

(β)



(γ)

(δ)

Σχήμα 50. Φωτογραφίες από τα πλάγια τοιχώματα των περιεκτών μετά από (α) 3 μήνες, (β) 16 μήνες, (γ) 58 μήνες και (δ) 96 μήνες αποθήκευσης.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του κονσερβοποιημένου συμπυκνωμένου γάλακτος μεταβάλλονται σε σχέση με τον χρόνο αποθήκευσης τους. Πιο αναλυτικά :

- Η τιμή pH του συμπυκνωμένου γάλακτος μειώνεται με την αύξηση του χρόνου αποθήκευσης και συγκεκριμένα ξεκινάει από το 6,2 στο γάλα 3 μηνών και φτάνει το 5,5 στο γάλα που αποθηκεύτηκε για 96 μήνες. Η μεταβολή αυτή οφείλεται στο σχηματισμό μυρμηκικού οξέος.
- Όσον αφορά το χρώμα, η φωτεινότητα μειώνεται με την πάροδο του χρόνου. Η τιμή L^* στο πιο πρόσφατο δείγμα είναι 85,26 ενώ στο δείγμα που αποθηκεύτηκε για 96 μήνες μειώθηκε στο 66,1. Αυτό οφείλεται σε φαινόμενα μη ενζυμικής αμαύρωσης που συμβαίνουν στο γάλα λόγω της θερμικής κατεργασίας και συγκεκριμένα της καραμελλοποίησης της λακτόζης και της αντίδρασης Maillard. Η παράμετρος a^* στο δείγμα 3 μηνών έχει αρνητική τιμή ενώ αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου και φτάνει στο 4,97 που σημαίνει ότι τα δείγματα παίρνουν κόκκινη απόχρωση. Η παράμετρος b^* στο δείγμα 3 μηνών είναι 17,5 ενώ αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου και φτάνει στο 26,96 που σημαίνει ότι τα δείγματα παίρνουν κίτρινη απόχρωση.
- Παρατηρείται σημαντική αύξηση του ιζήματος που αποτελείται από πρωτεΐνες και λίπος με την πάροδο του χρόνου, ειδικά μετά την παρέλευση 2,5 χρόνων από την παραγωγή τους (>30 μήνες) όπου ξεπερνάει το 8% της συνολικής μάζας.
- Όσον αφορά την ρεολογική συμπεριφορά των δειγμάτων, η υγρή φάση του γάλακτος εμφανίζει ψευδοπλαστική συμπεριφορά σε όλα τα δείγματα. Η τιμή ιξώδους στην χαμηλότερη τιμή του ρυθμού διάτμησης που εφαρμόστηκε μειώνεται και οι τιμές του δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς προσεγγίζουν την μονάδα όσο αυξάνει ο χρόνος αποθήκευσης. Αυτό οφείλεται στη μείωση της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών στην υγρή φάση λόγω κατακρήμνισης τους με αποτέλεσμα το πλέγμα των πρωτεϊνών στην υγρή φάση να γίνεται λιγότερο πυκνό και η ρεολογική συμπεριφορά της υγρής φάσης να τείνει προς αυτή των νευτώνειων ρευστών σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης.
- Παρατηρείται σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης του Fe στο γάλα των 96 μηνών (135 ppm) ενώ μέχρι τους 58 μήνες η αύξηση είναι προοδευτική σε σχέση με τον χρόνο. Ενώ η συγκέντρωση κασσιτέρου αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου παραμένοντας σε χαμηλά επίπεδα (<5 ppm). Τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο μηχανισμός που επικρατεί είναι αυτός της βελονοειδούς διάβρωσης (pitting corrosion).

Οι συγκεντρώσεις του Fe και του Sn είναι πολύ μεγαλύτερες στο ίζημα απ' ό,τι στο υγρό μέρος που οφείλεται στο ότι τόσο ο σίδηρος όσο και ο κασσίτερος μεταναστεύουν στο γάλα με τον μηχανισμό της διάχυσης. Η συγκέντρωση αλουμινίου κυμαίνεται μεταξύ 5 και 10 ppm χωρίς να επηρεάζεται από τον χρόνο αποθήκευσης των δειγμάτων.

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

- Να μελετηθεί η επίδραση του χρόνου αποθήκευσης στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του κονσερβοποιημένου συμπυκνωμένου γάλακτος σε διαφορετικές συνθήκες αποθήκευσης όπως π.χ. θερμοκρασία.

- Να μελετηθούν διαφορετικοί τύποι συμπυκνωμένου γάλακτος (όπως ζαχαρούχο, αποβουτυρωμένο).

7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

I. Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

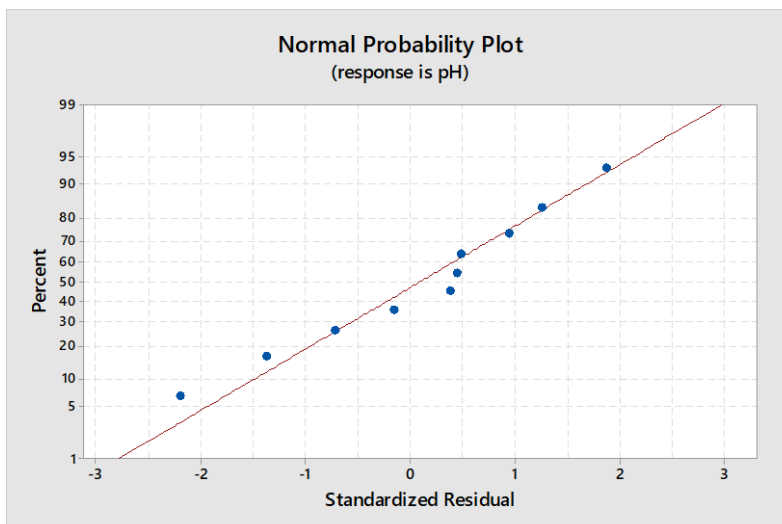
Οι εξισώσεις που δίνονται είναι ενδεικτικές και δεν αποτελούν μοντέλα παλινδρόμησης.

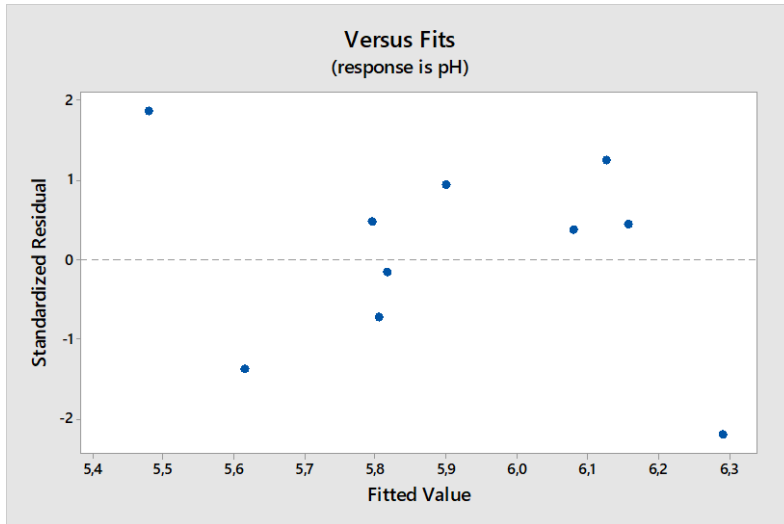
A. 1. pH (λευκοσιδηροί περιέκτες)

ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ (ΣΕ ΜΗΝΕΣ)	pH
3	6,20
11	6,18
13	6,19
16	6,10
29	5,95
36	5,81
37	5,77
38	5,82
58	5,55
96	5,50

Οι τιμές είναι οι μέσοι όροι τριών ομοιότυπων επαναλήψεων (repeats).

Από τα γραφήματα συμπεραίνουμε ότι υπάρχει κανονική κατανομή και ομοιογένεια των διακυμάνσεων.





Regression Analysis: pH versus μήνες

Analysis of Variance

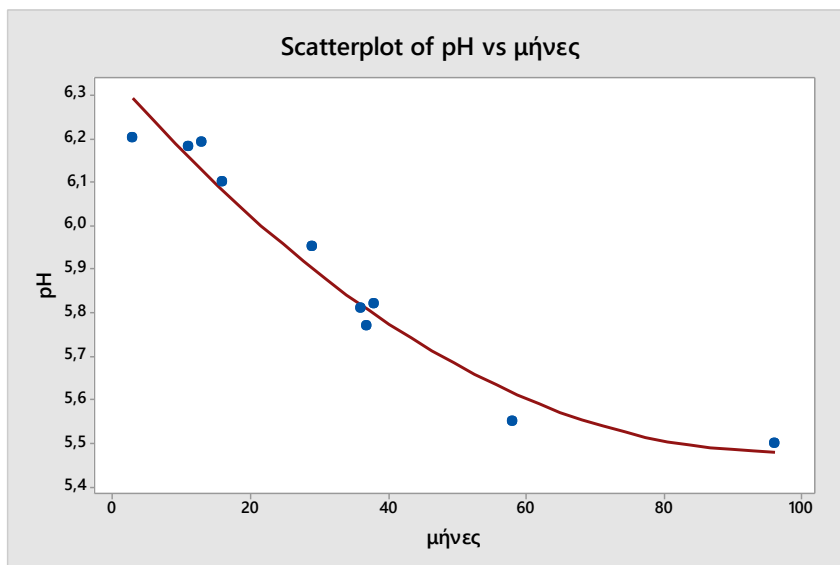
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	2	0,58605	0,293027	91,75	0,000
μήνες	1	0,19654	0,196537	61,54	0,000
μήνες*μήνες	1	0,05545	0,055452	17,36	0,004
Error	7	0,02236	0,003194		
Total	9	0,60841			

Model Summary

S	R-sq	R-sq (adj)	R-sq (pred)
0,0565125	96,33%	95,28%	40,45%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	6,3441	0,0442	143,57	0,000	
μήνες	-0,01800	0,00229	-7,84	0,000	11,09
μήνες*μήνες	0,000094	0,000022	4,17	0,004	11,09



Τα στοιχεία ταιριάζουν με την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{pH} = 6,3441 - 0,01800 \text{ μήνες} + 0,000094 \text{ μήνες}^2$$

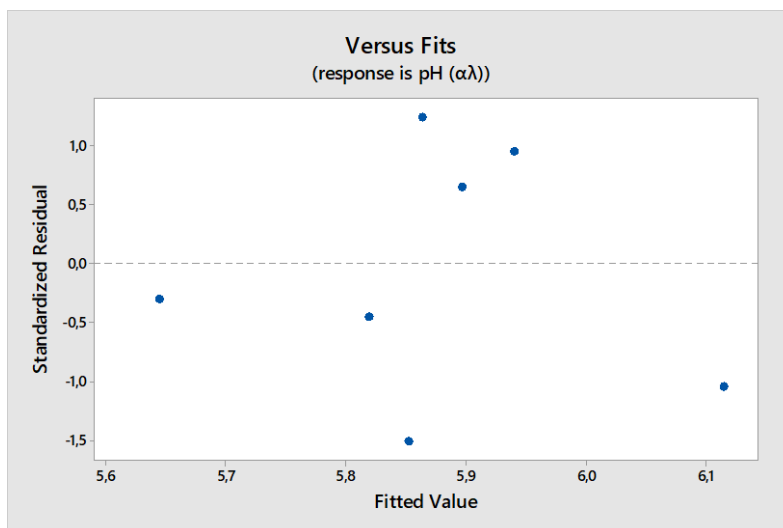
$$R^2 = 96,33 \%$$

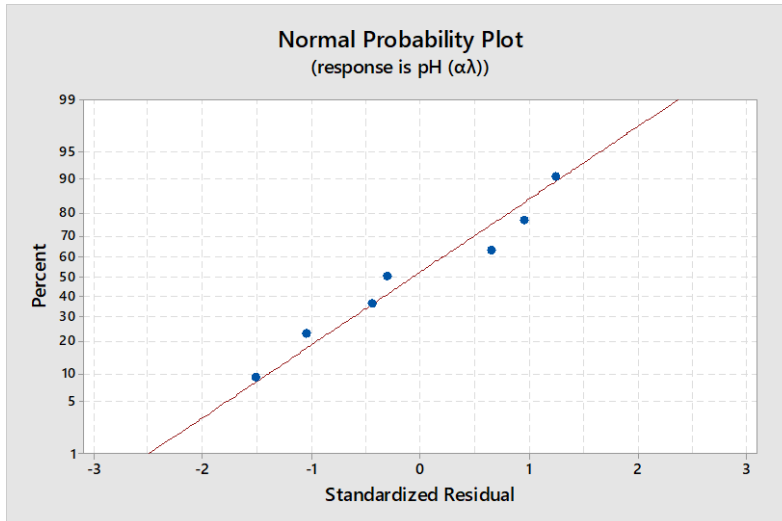
2. pH (περιέκτες αλουμινίου)

ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ (ΣΕ ΜΗΝΕΣ)	pH
4	6,1
21	5,96
25	5,91
28	5,89
29	5,82
32	5,81
48	5,64

Οι τιμές είναι οι μέσοι όροι τριών ομοιότυπων επαναλήψεων (repeats).

Από τα γραφήματα συμπεραίνουμε ότι υπάρχει κανονική κατανομή και ομοιογένεια των διακυμάνσεων.





Regression Analysis: pH (αλ) versus μήνες (αλ)

Analysis of Variance

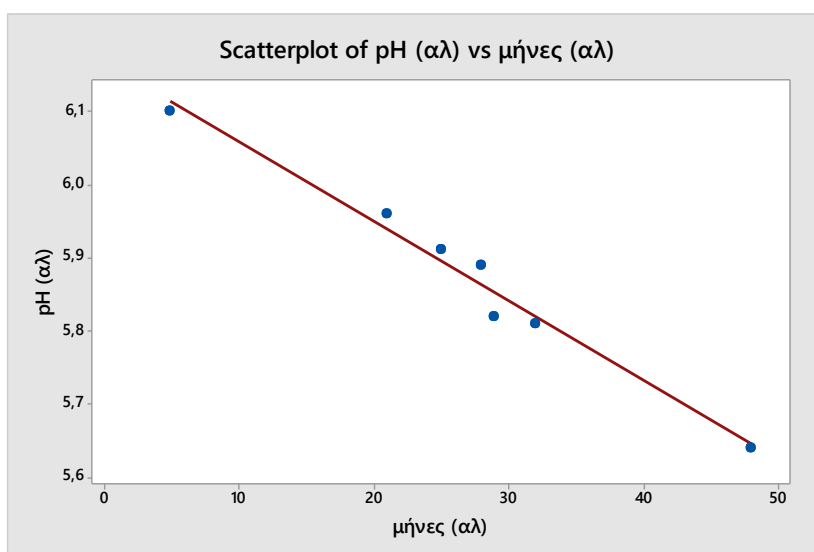
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	1	0,119080	0,119080	221,23	0,000
μήνες (αλ)	1	0,119080	0,119080	221,23	0,000
Error	5	0,002691	0,000538		
Total	6	0,121771			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,0232006	97,79%	97,35%	95,83%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	6,1695	0,0216	285,44	0,000	
μήνες (αλ)	-0,010941	0,000736	-14,87	0,000	1,00



Τα στοιχεία ταιριάζουν με την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{pH (}\alpha\lambda\text{)} = 6,1695 - 0,010941 \text{ μήνες (}\alpha\lambda\text{)}$$

$$R^2 = 97,79 \%$$

Β. Χρώμα

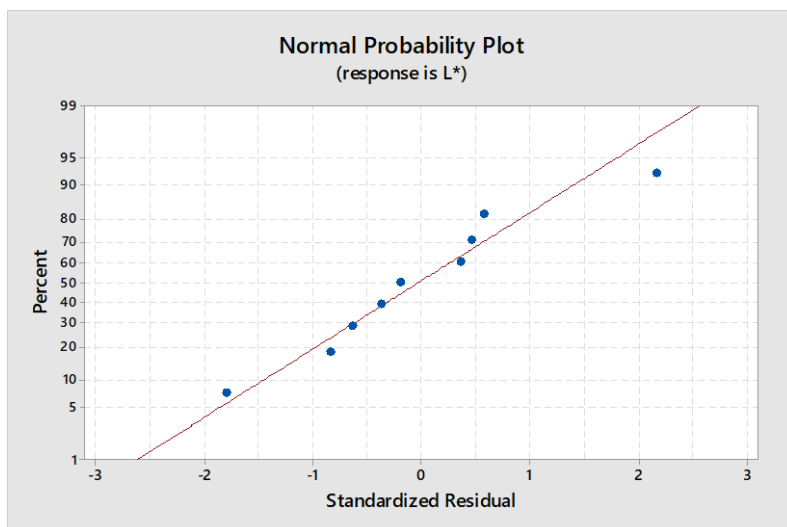
ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ (ΣΕ ΜΗΝΕΣ)	L*	a*	b*
3	85,26	-0,58	17,5
11	77,47	1,43	23,6
13	77,86	1,53	23,59
16	77,08	1,52	22,91
29	72,9	2,96	26,59
36	71,02	2,89	25,97
37	69,72	4,14	26,19
<u>38</u>	<u>78,6</u>	<u>1,37</u>	<u>23,42</u>
58	66,46	4,82	26,8
96	66,1	4,97	26,96

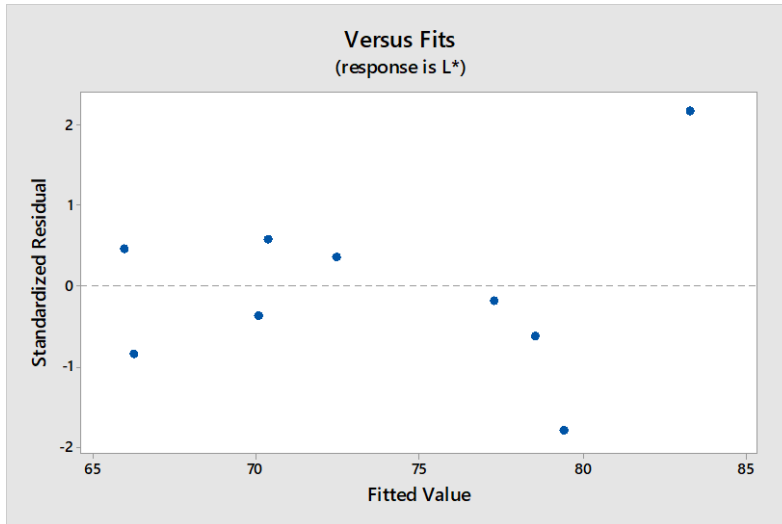
Οι τιμές είναι οι μέσοι όροι τριών ομοιότυπων επαναλήψεων (repeats).

Το δείγμα των 38 μηνών δίνει μια ασυνήθιστη τιμή που δεν συμφωνεί με τα υπόλοιπα δεδομένα. Έτσι δε θα ληφθεί υπόψη στην στατιστική ανάλυση.

Παράμετρος L*

Από τα γραφήματα συμπεραίνουμε ότι υπάρχει κανονική κατανομή και ομοιογένεια των διακυμάνσεων.





Regression Analysis: L* versus μήνες

Method

Rows unused 1

Analysis of Variance

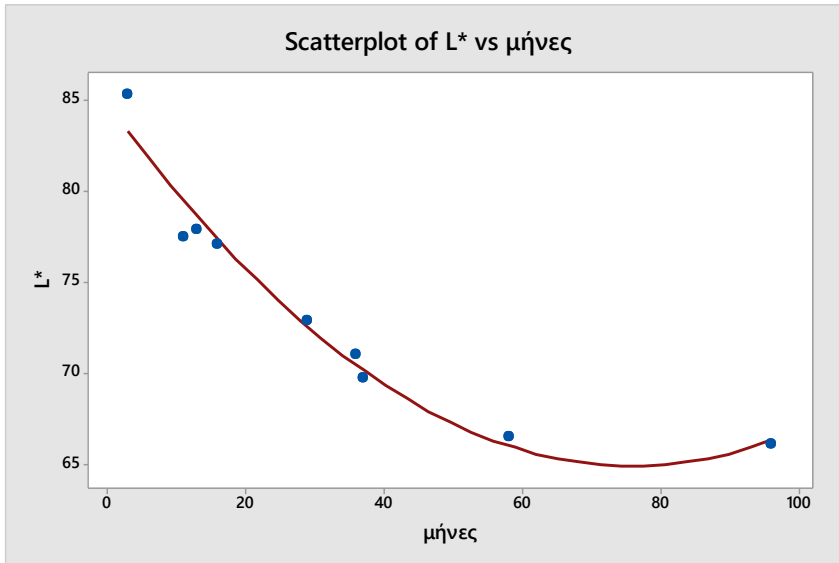
Source	DF	Seq SS	Contribution	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	2	300,952	96,96%	300,952	150,476	95,76	0,000
μήνες	1	233,351	75,18%	149,318	149,318	95,02	0,000
μήνες*μήνες	1	67,601	21,78%	67,601	67,601	43,02	0,001
Error	6	9,429	3,04%	9,429	1,571		
Total	8	310,381	100,00%				

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	PRESS	R-sq(pred)
1,25357	96,96%	95,95%	54,5457	82,43%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	95% CI	T-Value	P-Value	VIF
Constant	84,819	0,991	(82,394; 87,243)	85,59	0,000	
μήνες	-0,5257	0,0539	(-0,6576; -0,3937)	-9,75	0,000	12,41
μήνες*μήνες	0,003466	0,000528	(0,002173; 0,004759)	6,56	0,001	12,41

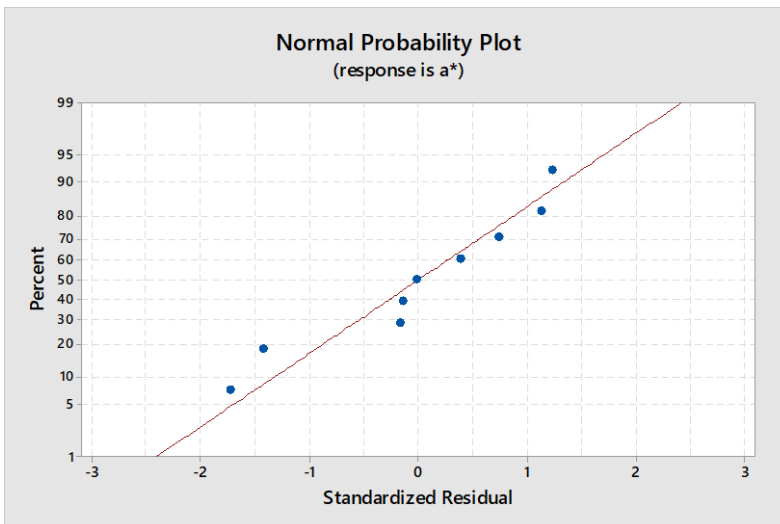


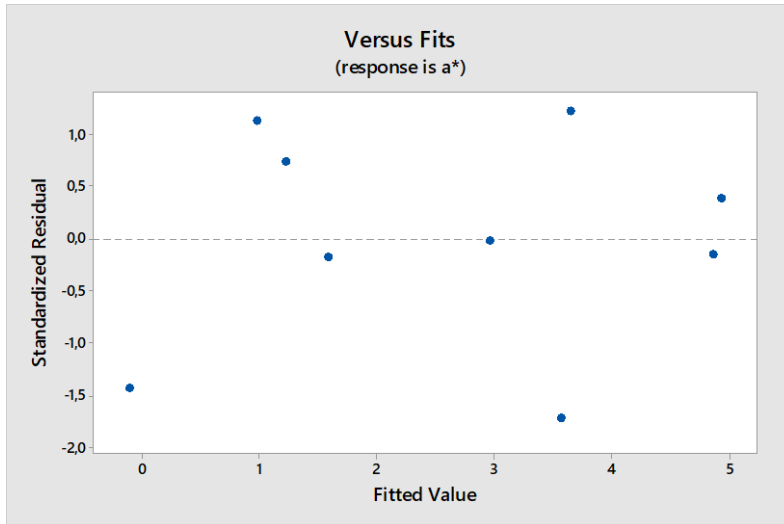
Τα στοιχεία ταιριάζουν με την παρακάτω εξίσωση:

$$L^* = 84,819 - 0,5257 \text{ μήνες} + 0,003466 \text{ μήνες}^2 \quad R^2 = 96,96\%$$

Παράμετρος a*

Από τα γραφήματα συμπεραίνουμε ότι υπάρχει κανονική κατανομή και ομοιογένεια των διακυμάνσεων.





Regression Analysis: a* versus μήνες

Method

Rows unused 1

Analysis of Variance

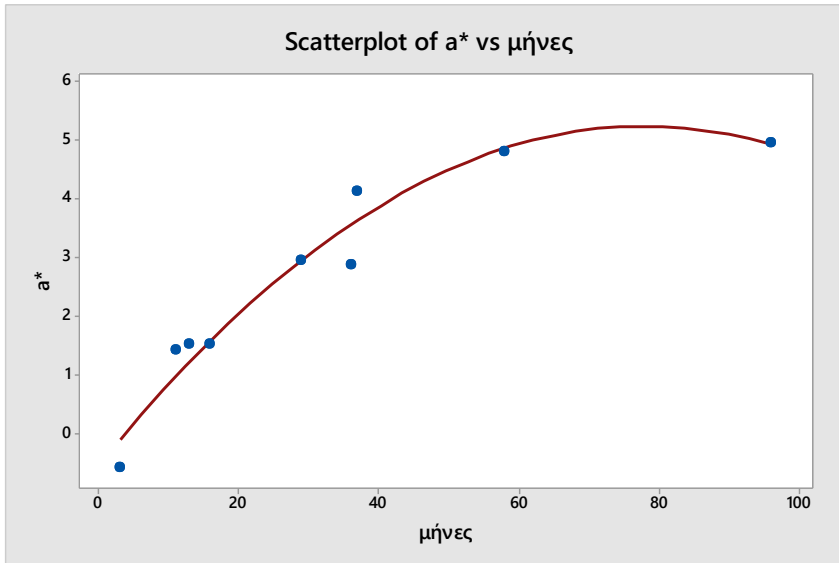
Source	DF	Seq SS	Contribution	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	2	25,680	95,41%	25,680	12,8400	62,40	0,000
μήνες	1	20,547	76,34%	11,965	11,9652	58,15	0,000
μήνες*μήνες	1	5,133	19,07%	5,133	5,1334	24,95	0,002
Error	6	1,235	4,59%	1,235	0,2058		
Total	8	26,914	100,00%				

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	PRESS	R-sq(pred)
0,453600	95,41%	93,88%	3,40228	87,36%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	95% CI	T-Value	P-Value	VIF
Constant	-0,547	0,359	(-1,424; 0,331)	-1,52	0,178	
μήνες	0,1488	0,0195	(0,1011; 0,1966)	7,63	0,000	12,41
μήνες*μήνες	-0,000955	0,000191	(-0,001423; -0,000487)	-4,99	0,002	12,41

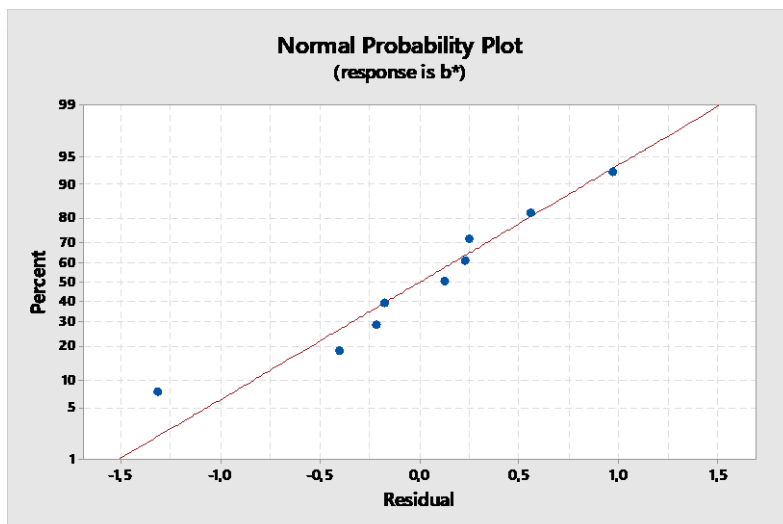


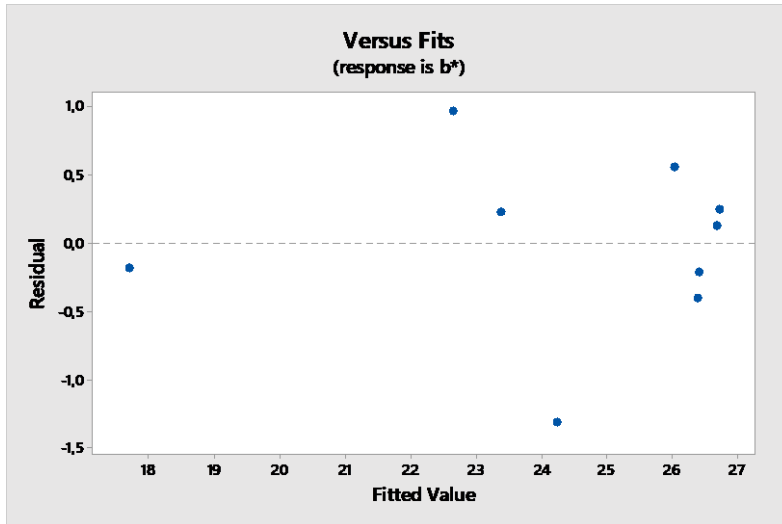
Τα στοιχεία ταιριάζουν με την παρακάτω εξίσωση:

$$a^* = -0,547 + 0,1488 \text{ μήνες} - 0,000955 \text{ μήνες}^2 \quad R^2 = 95,41\%$$

Παράμετρος b*

Από τα γραφήματα συμπεραίνουμε ότι υπάρχει κανονική κατανομή και ομοιογένεια των διακυμάνσεων.





Nonlinear Regression: $b^* = \text{Theta1} - \text{Theta2} * \exp(-\text{Theta3} * \text{μήνες})$

Method

Algorithm Gauss-Newton
 Maxiterations 200
 Tolerance 0,00001
1 cases with missing values were not used.

Starting Values for Parameters

Parameter	Value
Theta1	20
Theta2	0,5
Theta3	0,2

Equation

$$b^* = 26,7172 - 12,1697 * \exp(-0,0991812 * \text{μήνες})$$

Parameter Estimates

Parameter	Estimate	SE Estimate
Theta1	26,7172	0,42233
Theta2	12,1697	1,33292
Theta3	0,0992	0,01872

$$b^* = \text{Theta1} - \text{Theta2} * \exp(-\text{Theta3} * \text{μήνες})$$

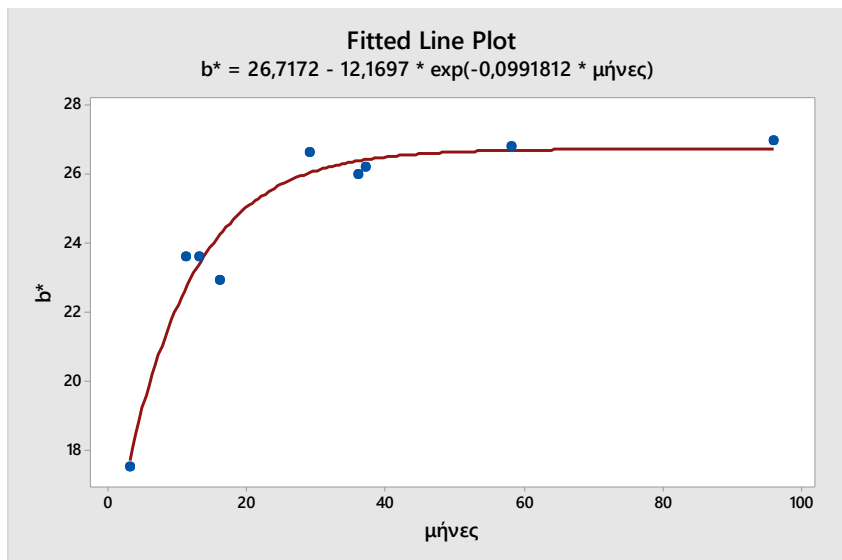
Lack of Fit

There are no replicates.
 Minitab cannot do the lack of fit test based on pure error.

Summary

Iterations 12
 Final SSE 3,35800

DFE 6
MSE 0,559666
S 0,748108



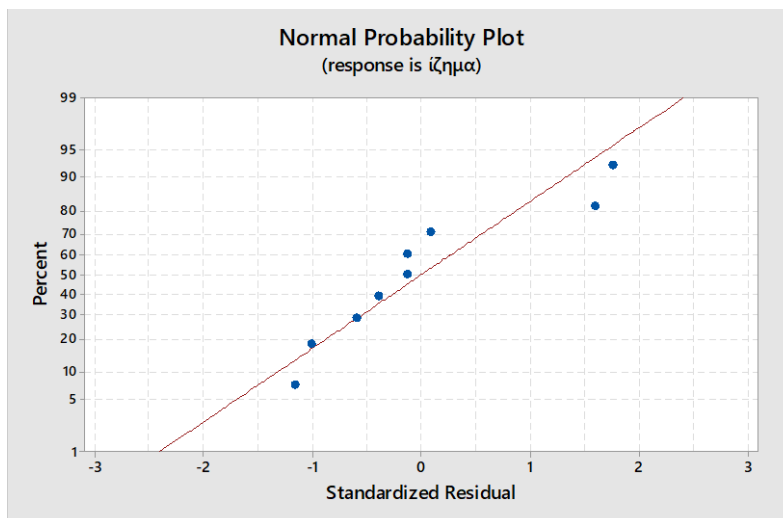
Τα στοιχεία ταιριάζουν με την παρακάτω εξίσωση:
 $b^* = 26,7172 - 12,1697 * \exp(-0,0991812 * \text{μήνες})$

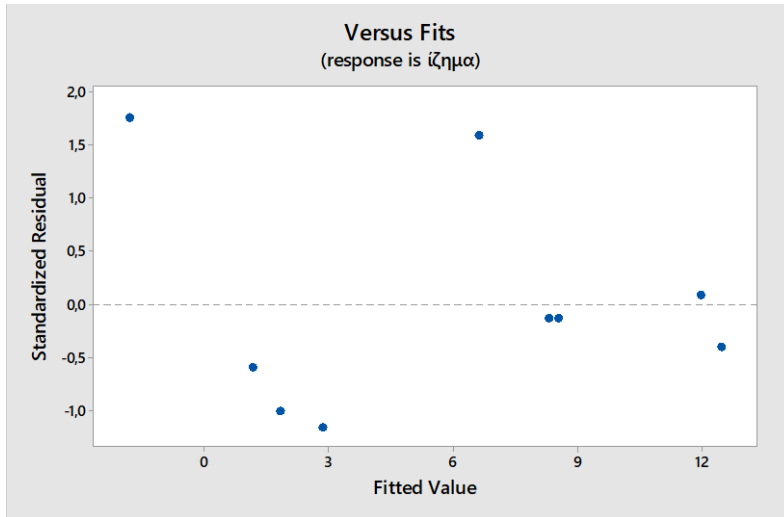
Γ. Ιζημα

ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ (ΣΕ ΜΗΝΕΣ)	ΜΑΖΑ ΙΖΗΜΑΤΟΣ (ΑΠΟΛΥΤΗ ΤΙΜΗ, ΣΕg)	ΜΑΖΑ ΙΖΗΜΑΤΟΣ (ΕΠΙ ΤΟΙΣ ΕΚΑΤΟ %)
3	0,344	0,09
11	1,574	0,4
13	2,079	0,53
16	5,019	1,29
29	33,983	8,76
36	31,629	8,15
37	32,513	8,38
<u>38</u>	<u>18,558</u>	<u>4,78</u>
58	46,87	12,08
96	48,006	12,37

Το δείγμα των 38 μηνών δίνει μια ασυνήθιστη τιμή που δεν συμφωνεί με τα υπόλοιπα δεδομένα. Έτσι δε θα ληφθεί υπόψη στην στατιστική ανάλυση.

Από τα γραφήματα συμπεραίνουμε ότι υπάρχει κανονική κατανομή και ομοιογένεια των διακυμάνσεων.





Regression Analysis: ίζημα versus μήνες

Method

Rows unused 1

Analysis of Variance

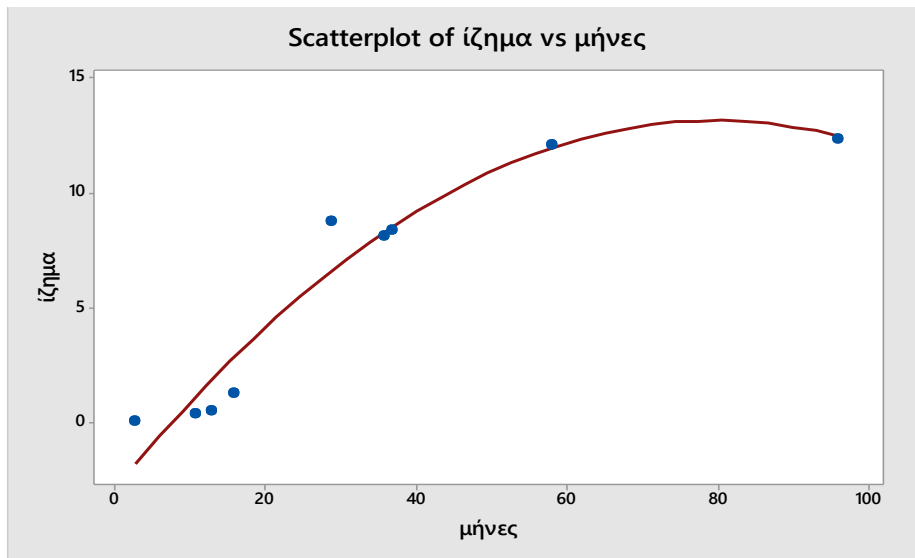
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	2	200,50	100,248	46,55	0,000
Μήνες	1	88,95	88,954	41,30	0,001
μήνες*μήνες	1	36,55	36,554	16,97	0,006
Error	6	12,92	2,154		
Total	8	213,42			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
1,46753	93,95%	91,93%	83,19%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	-2,98	1,16	-2,57	0,042	
μήνες	0,4057	0,0631	6,43	0,001	12,41
μήνες*μήνες	-0,002549	0,000619	-4,12	0,006	12,41



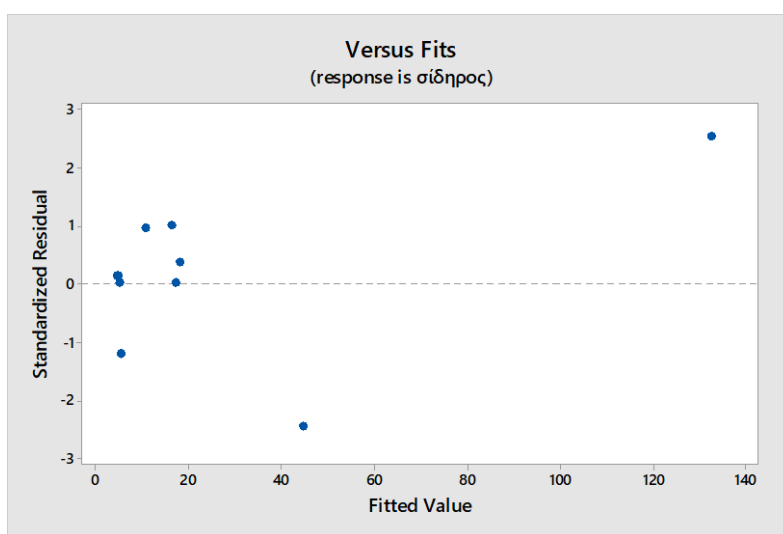
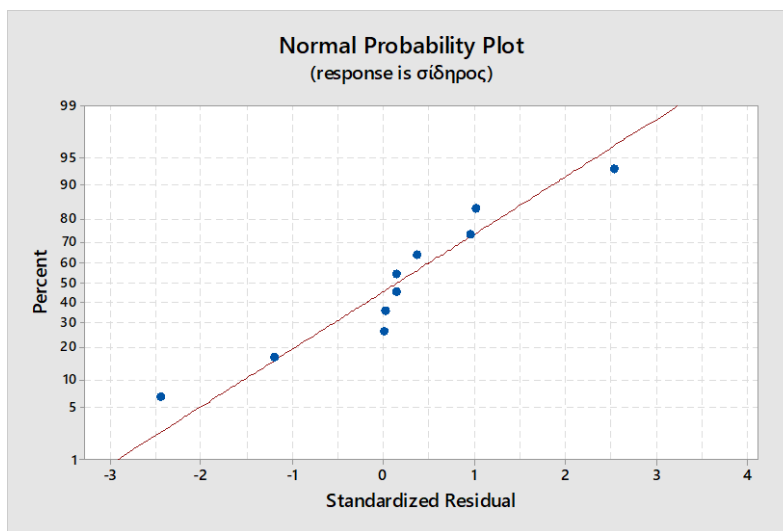
Τα στοιχεία ταιριάζουν με την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{ίζημα (\%)} = -2,98 + 0,4057 \text{ μήνες} - 0,002549 \text{ μήνες}^2 \quad R^2=93,95\%$$

Δ. Συγκέντρωση Σιδήρου – Κασσιτέρου

ΔΙΑΡΚΕΙΑ	Σίδηρος (ppm)	Κασσίτερος
3	0,92	0,93
11	5,66	1,2
13	5,78	1,02
16	5,73	1,1
29	16,12	1,67
36	21,7	1,75
37	17,65	1,73
38	20,34	1,87
58	33,52	3,19
96	135,25	4,75

ΣΙΔΗΡΟΣ



Regression Analysis: σίδηρος versus μήνες

Analysis of Variance

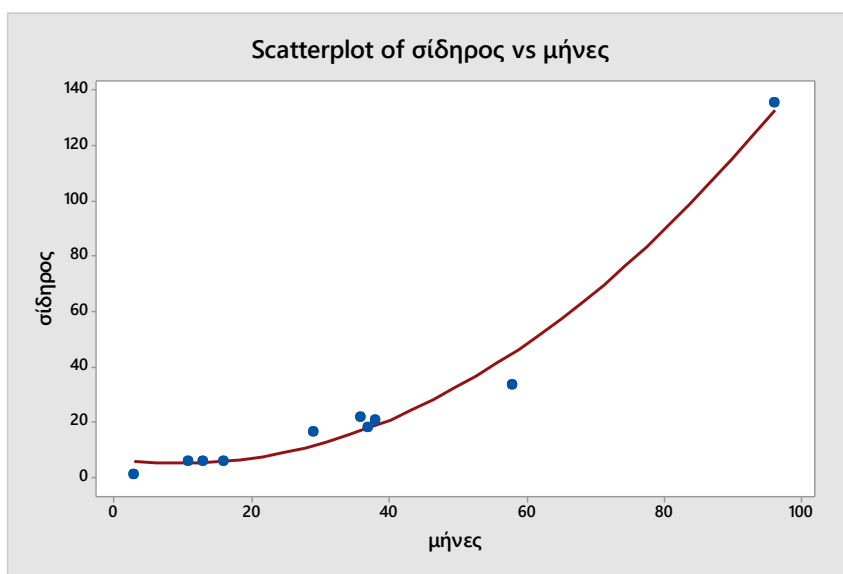
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	2	13860,9	6930,47	230,17	0,000
μήνες	1	69,7	69,69	2,31	0,172
μήνες*μήνες	1	1868,2	1868,19	62,05	0,000
Error	7	210,8	30,11		
Total	9	14071,7			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
5,48723	98,50%	98,07%	58,67%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	6,57	4,29	1,53	0,169	
μήνες	-0,339	0,223	-1,52	0,172	11,09
μήνες*μήνες	0,01721	0,00218	7,88	0,000	11,09

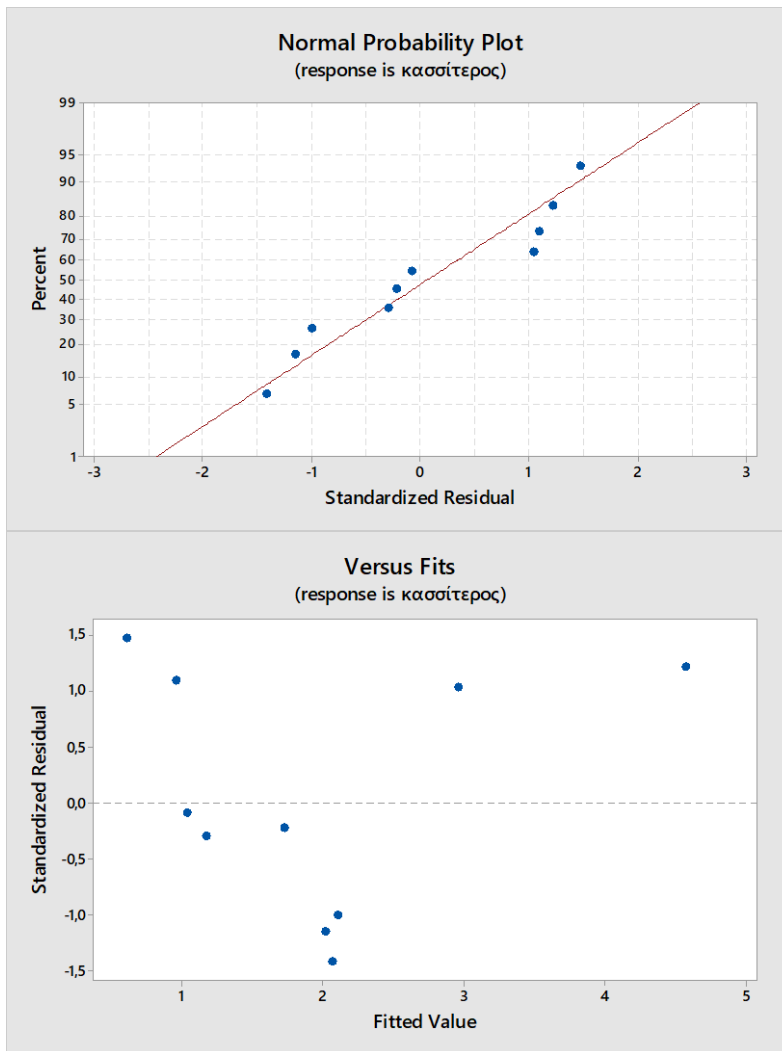


Τα στοιχεία ταιριάζουν με την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Σίδηρος} = 6,57 - 0,339 \text{ μήνες} + 0,01721 \text{ μήνες}^2 \quad R^2 = 98,5\%$$

ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΣ

Από τα γραφήματα συμπεραίνουμε ότι υπάρχει κανονική κατανομή και ομοιογένεια των διακυμάνσεων.



Regression Analysis: κασσίτερος versus μήνες

Analysis of Variance

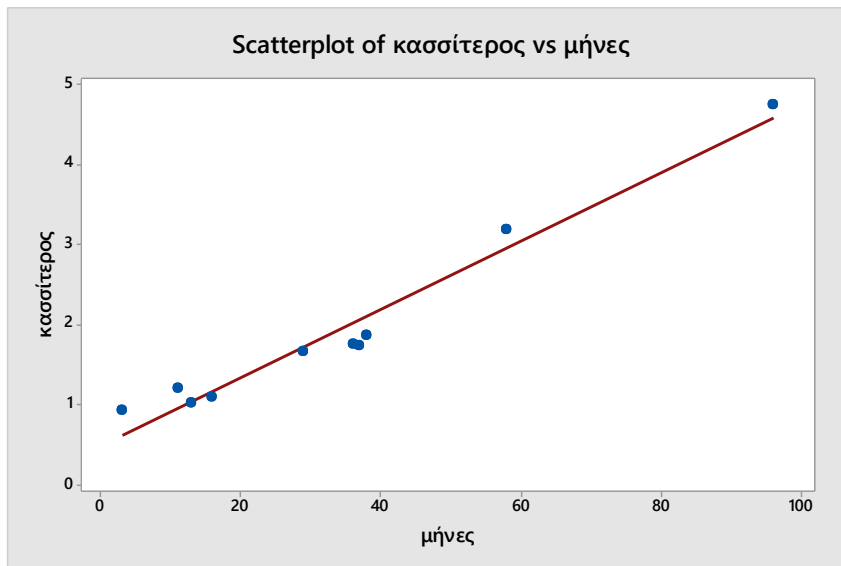
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Regression	1	12,2419	12,2419	199,56	0,000
μήνες	1	12,2419	12,2419	199,56	0,000
Error	8	0,4908	0,0613		
Total	9	12,7327			

Model Summary

S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
0,247677	96,15%	95,66%	92,67%

Coefficients

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant	0,483	0,128	3,77	0,006	
μήνες	0,04266	0,00302	14,13	0,000	1,00



Τα στοιχεία ταιριάζουν με την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Κασσίτερος} = 0,483 + 0,04266 \text{ μήνες} \quad R^2 = 96,15\%$$

II. Κατάλογος Πινάκων

1.	Όρια επικασσιτέρωσης λευκοσιδήρου.....	9
2.	Περιεκτικότητα σε στοιχεία τύπων χάλυβα που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή λευκοσιδήρου.....	10
3.	Προδιαγραφές κονσέρβας για το συμπυκνωμένο γάλα.....	13
4.	Τα κυριότερα είδη βερνικιών για μεταλλικές κονσέρβες τροφίμων.....	13
5.	Όρια στοιχείων για το επεξεργασμένο αλουμίνιο.....	15
6.	Όρια στοιχείων για τα κράματα αλουμινίου.....	16
7.	Ιχνοστοιχεία που περιέχονται στο γάλα αγελάδας (μg/L).....	27
8.	Μεταλλικοί περιέκτες λευκοσιδήρου με τον χρόνο αποθήκευσης τους.....	33
9.	Περιέκτες αλουμινίου με τον χρόνο αποθήκευσης τους.....	34
10.	Θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε για την υγρή πέψη των δειγμάτων.....	35
11.	Συνθήκες λειτουργίας του οργάνου για την μέτρηση των δειγμάτων.....	40
12.	Μέτρηση τιμής pH των δειγμάτων των μεταλλικών περιεκτών λευκοσιδήρου και των περιεκτών αλουμινίου.....	41
13.	Μέτρηση των τιμών L^*, a^*, b^* των δειγμάτων των μεταλλικών περιεκτών λευκοσιδήρου.....	43
14.	Μέτρηση των τιμών L^*, a^*, b^* των δειγμάτων των κουτιών αλουμινίου.....	44
15.	Μέτρηση μάζας ιζήματος των μεταλλικών περιεκτών λευκοσιδήρου.....	47
16.	Τιμές δείκτη ρεολογικής συμπεριφοράς υγρής φάσης δειγμάτων συμπυκνωμένου γάλακτος σε λευκοσιδηρούς και αλουμινένιους περιέκτες σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης.....	51
17.	Μετρήσεις παραμέτρων δοκιμής ερπυσμού δείγματος υγρής φάσης συμπυκνωμένου γάλακτος που παρέμεινε αποθηκευμένο για 96 μήνες.....	52
18.	Πρότυπες καμπύλες αναφοράς σιδήρου-κασσιτέρου-αργιλίου.....	55
19.	Συγκεντρώσεις Fe, Sn στο συμπυκνωμένο γάλα των λευκοσιδηρών κυτίων.....	57
20.	Συγκεντρώσεις Al στο συμπυκνωμένο γάλα των περιεκτών αλουμινίου.....	60

III. Κατάλογος Σχημάτων

1. Δομή της εγκάρσιας τομής του ηλεκτρολυτικού λευκοσιδήρου.....	10
2. Σχηματική απεικόνιση της διπλής ραφής.....	17
3. Αποκασιτέρωση αλακάριστων κονσερβών α) Κανονική, β)Ταχεία.....	20
4. Μεταβολή της συγκέντρωσης του Sn στο τρόφιμο σε συνάρτηση με την διάρκεια αποθήκευσης	21
5. Διάβρωση αλακάριστης κονσέρβας με βελονισμό.....	21
6. Διάβρωση λακαρισμένων μεταλλικών περιεκτών α) Αποκασιτέρωση και β)Διάβρωση με βελονισμό.....	22
7. Περιστροφικός αποστειρωτήρας πίεσεως συνεχούς λειτουργίας τριών σταδίων: προθέρμανσης, θέρμανσης και ψύξης.....	30
8. Διάγραμμα θερμοκρασίας – χρόνου.....	35
9. Θερμοκρασιακές περιοχές της φλόγας.....	38
10. Σχηματική διάταξη ενός φασματόμετρου ICP-AES.....	39
11. Φασματόμετρο Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα, Μοντέλο iCAP 6500 της εταιρείας ThermoFisher Scientific.....	39
12. Διάγραμμα μεταβολής της τιμής του pH στο γάλα των λευκοσιδηρών περιεκτών σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης.....	42
13. Διάγραμμα μεταβολής της τιμής του pHστο γάλα των περιεκτών αλουμινίου σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης.....	42
14. Διάγραμμα μεταβολής των τιμών L^* στο γάλα των λευκοσιδηρών περιεκτών σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης.....	44
15. Διάγραμμα μεταβολής των τιμών a^* στο γάλα των λευκοσιδηρών περιεκτών σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης.....	44
16. Διάγραμμα μεταβολής των τιμών b^* στο γάλα των λευκοσιδηρών περιεκτών σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης.....	45
17. Φωτογραφίες των δειγμάτων που εξετάστηκαν τοποθετημένα σε χρονολογική σειρά.....	46
18. Φωτογραφία μεταλλικού περιέκτη μετά την απομάκρυνση του υγρού περιεχομένου....	46
19. Διάγραμμα μεταβολής της μάζας του ιζήματος των λευκοσιδηρών περιεκτών σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης.....	47
20. Καμπύλη ροής δείγματος γάλακτος σε λευκοσιδηρό περιέκτη μετά από χρόνο αποθήκευσης 3 μηνών.....	48
21. Καμπύλη ροής δείγματος γάλακτος σε λευκοσιδηρό περιέκτη μετά από χρόνο αποθήκευσης 13 μηνών.....	49

22. Καμπύλη ροής δείγματος γάλακτος σε λευκοσιδηρό περιέκτη μετά από χρόνο αποθήκευσης 16 μηνών.....	49
23. Καμπύλη ροής δείγματος γάλακτος σε λευκοσιδηρό περιέκτη μετά από χρόνο αποθήκευσης 36 μηνών.....	49
24. Καμπύλη ροής δείγματος γάλακτος σε λευκοσιδηρό περιέκτη μετά από χρόνο αποθήκευσης 58 μηνών.....	50
25. Καμπύλη ροής δείγματος γάλακτος σε λευκοσιδηρό περιέκτη μετά από χρόνο αποθήκευσης 96 μηνών. Συμβ: Δ, πρώτη σειρά μετρήσεων, N, δεύτερη σειρά μετρήσεων μετά από 5 min αναμονή, *, τρίτη σειρά μετρήσεων μετά από 5 min αναμονή.....	50
26. Μεταβολή του νευτονικού ιξώδους σε καθεστώς μηδενικής διάτμησης σε συνάρτηση με τον αριθμό της σειράς των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων υπό καθεστώς έρπυσης.....	53
27. Καμπύλες ροής υγρής φάσης δειγμάτων συμπυκνωμένου γάλακτος συσκευασμένου σε αλουμινένιους περιέκτες αποθηκευμένα για 21 μήνες (U), 32 μήνες (*) και 48 μήνες (N).....	53
28. Καμπύλες ροής υγρής φάσης δειγμάτων συμπυκνωμένου γάλακτος συσκευασμένου σε αλουμινένιο περιέκτη αποθηκευμένο για 48 μήνες (+) και σε λευκοσιδηρό περιέκτη αποθηκευμένο για 58 μήνες (N).....	54
29. Καμπύλες ροής υγρής φάσης δειγμάτων συμπυκνωμένου γάλακτος συσκευασμένου σε αλουμινένιο περιέκτη αποθηκευμένο για 32 μήνες (+) και σε λευκοσιδηρό περιέκτη αποθηκευμένο για 36 μήνες (N).....	54
30. Καμπύλες ροής υγρής φάσης δειγμάτων συμπυκνωμένου γάλακτος συσκευασμένου σε αλουμινένιο περιέκτη αποθηκευμένο για 21 μήνες (+) και σε λευκοσιδηρό περιέκτη αποθηκευμένο για 13 μήνες (N).....	55
31. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς Fe.....	56
32. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς Sn.....	56
33. Πρότυπη καμπύλη αναφοράς Al.....	56
34. Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης σιδήρου στο γάλα των λευκοσιδηρών περιεκτών σε σχέση με τον χρόνο αποθήκευσης.....	57
35. Διάγραμμα μεταβολής της συγκέντρωσης κασσιτέρου στο γάλα των λευκοσιδηρών περιεκτών σε σχέση με τον χρόνο αποθήκευσης.....	58
36. Συγκεντρώσεις Fe στην υγρή φάση και στο ίζημα συμπυκνωμένου γάλακτος από λευκοσιδηρούς περιέκτες σε συνάρτηση με το χρόνο αποθήκευσης.....	59
37. Συγκεντρώσεις Sn στην υγρή φάση και στο ίζημα συμπυκνωμένου γάλακτος από λευκοσιδηρούς περιέκτες σε συνάρτηση με το χρόνο αποθήκευσης.....	59

38. Συγκεντρώσεις αργιλίου σε δείγματα συμπυκνωμένου γάλακτος από περιέκτες αλουμινίου σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης (με μπλε κωδικός M1, με κίτρινο κωδικός M3, με πράσινο κωδικός M2).....	60
39. Φωτογραφίες από (α) την πλάγια ραφή του περιέκτη, (β) τα πλάγια τοιχώματα , (γ) το άνω μέρος του πλάγιου τοιχώματος και (δ) τον πυθμένα του περιέκτη, μετά από χρόνο αποθήκευσης 3 μηνών.....	62
40. Φωτογραφίες από (α) την πλάγια ραφή του περιέκτη, (β) τα πλάγια τοιχώματα , (γ) το άνω μέρος του πλάγιου τοιχώματος και (δ) τον πυθμένα του περιέκτη, μετά από χρόνο αποθήκευσης 16 μηνών.....	63
41. Διαβρώσεις αρχικού σταδίου στην περιοχή πλάγιου τοιχώματος.....	64
42. Φωτογραφίες από (α) την πλάγια ραφή του περιέκτη, (β) τα πλάγια τοιχώματα , (γ) το άνω μέρος του πλάγιου τοιχώματος και (δ) τον πυθμένα του περιέκτη, μετά από χρόνο αποθήκευσης 58 μηνών.....	65
43. Φωτογραφίες από (α) την πλάγια ραφή του περιέκτη, (β) τα πλάγια τοιχώματα , (γ) το άνω μέρος του πλάγιου τοιχώματος και (δ) τον πυθμένα του περιέκτη ,μετά από χρόνο αποθήκευσης 96 μηνών.....	66
44. Διαβρώσεις στην ραφή	67
45. Εκτεταμένες διαβρώσεις στην περιοχή του πυθμένα.....	67
46. Διάβρωση στην περιοχή πλάγιου τοιχώματος.....	67
47. Διάβρωση στην περιοχή πλάγιου τοιχώματος λόγω προηγούμενης ατέλειας στην επιφάνεια.....	68
48. Φωτογραφίες από τον πυθμένα των περιεκτών μετά από (α) 3 μήνες, (β) 16 μήνες , (γ) 58 μήνες, και (δ) 96 μήνες αποθήκευσης.....	69
49. Φωτογραφίες από την πλάγια ραφή των περιεκτών μετά από (α) 3 μήνες, (β) 16 μήνες, (γ) 58 μήνες και (δ) 96 μήνες αποθήκευσης.....	70
50. . Φωτογραφίες από τα πλάγια τοιχώματα των περιεκτών μετά από (α) 3 μήνες, (β) 16 μήνες, (γ) 58 μήνες και (δ) 96 μήνες αποθήκευσης.....	71

8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1881/2006 της Επιτροπής της 19^{ης} Δεκεμβρίου 2006 για τον καθορισμό μέγιστων επιτρεπτών επιπέδων για ορισμένες ουσίες οι οποίες επιμολύνουν τα τρόφιμα . Επίσημη εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης L364/5 της 20.12.2006.

Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 242/2004 της Επιτροπής της 12^{ης} Φεβρουαρίου 2004 για την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 466/2001 όσον αφορά τον ανόργανο κασσίτερο στα τρόφιμα . Επίσημη εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης L42/3της 13.02.2004.

Κώδικας Τροφίμων και Ποτών και Αντικειμένων Κοινής Χρήσης. 2009 Μέρος Α, Τρόφιμα και Ποτά , Κεφάλαιο II, III, IX. Υπουργείο Οικονομικών, Γενικό Χημείο του Κράτους, Αθήνα.

Καρακασίδης Ν. Γ. (1989). *Μεταλλικά κουτιά κονσερβών «Διάβρωση και προστασία»*. pp 13-24, 51-54. *Τρόφιμα και ποτά, Αθήνα.*

Κεχαγιάς Χ. (2011) *Γάλα : Επιστήμη, τεχνολογία και έλεγχοι για την διασφάλιση της ποιότητας , Εκδοτικός όμιλος Ίων, Αθήνα.*

Κιοσέογλου Β. , Μπλέκας Γ (2010) *Αρχές τεχνολογίας Τροφίμων , Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη.*

Μάντης Α. (2000) *Υγιεινή και τεχνολογία του γάλακτος και των προϊόντων του , Εκδόσεις αδελφών Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη.*

Μπλούκας Ι. (2004) *Συσκευασία τροφίμων. pp 153-162, 184-204, Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα.*

Μπλούκας Ι. (2004) *Επεξεργασία και συντήρηση τροφίμων pp99-102, Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα.*

Παπαδάκης Σ.Ε. (2010) *Συσκευασία τροφίμων pp 57-65, Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα.*

Ραφαηλίδης Σ.Ν. (2012) *Υλικά συσκευασίας τροφίμων. Σημειώσεις για το τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, ΑΤΕΙΘ, Θεσσαλονίκη.*

Boss C.B., Fredeen K.J.(2004) *Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Perkin Elmer, Third edition, USA*

Davis J.G. (1968) *Dairy products (In quality control in the food industry) Vol 2, p 29. Academic Press. London.*

Ebbing D.D., Gammon S.D.(1999). *Γενική Χημεία, Εκδοτικός οίκος Τραυλός, Έκτη έκδοση, σελ. 939-941.*

Elfagn A.A. and Wheelock J.V. (1978) *Interaction of bovine α -lactoglobulin during heating* , J. Dairy Sci. 61:28.

Gould I.A., Earl Weaver, Frantz R.S.(1946) *Lactic Acid in Dairy Products. IV. Effect of Storage of Evaporated Milk on Lactic and Formic Acid Production, on Ph, and on Acidity and Formol Titrations. Journal of Dairy Science. Volume 29, Issue 1, pp 33-40.*

Lampert L.M. (1970) *Modern dairy products* , Chemical Publishing Co., Inc., New York, USA.

Lee, D.S., Yam, K.L. and Piergiovanni, L. (2008). *Food Packaging Science and Technology, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL.*

Manheim C. (1986). *Interaction between metal cans and food products.*In J.I. Gary, Harte and Miltz, *Food Product – Package Compatibility*, pp 105-133, Technomic Publishing, Lancaster, PA.

Peacock B.D. (1972) *The processing and quality control of milk products. Society of Dairy Technology. Wembley Middlesex, England.*

Robertson G. L. (1993). *Food packaging: principles and practice. pp 144-145, 174- 181. Dekker Marcel, New York.*

Skoog D.A., Hollerand F.J., Nieman T.A. (2000) *Αρχές ενόργανης ανάλυσης, Έκδοση 5^η ,εκδόσεις Κωσταράκη κεφάλαιο 10^ο,274-299.*

Thomas R. (2008) *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners, CRC Press, Boca Raton, 2nd edn., USA.*

Van Der Berg J.C.T. (1962) *Evaporated and condensed milk, In Milk Hygiene, A monograph from WHO, Geneva, Switzerland: WHO Monograph series No 48.*

Webb B.H., Deysher E.F., Potter F.E. (1951) *Effects of storage temperature on properties of evaporated milk, Journal of Dairy Science, Volume 34, Issue 11, pp 1111-1118.*

www.food-info.net. Αργίλιο (Al)

www.food-info.net. Κασσίτερος (Sn)