



ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

## **ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

Μελέτη της επίδρασης του περιέκτη στο περιεχόμενο  
τρόφιμο στις κονσέρβες ροδάκινου.

Καπουρτίδου Ειρήνη – Σταματία

Κουκουζέλα Νικολέτα

Θεσσαλονίκη 2012

Μελέτη της επίδρασης του περιέκτη στο περιεχόμενο τρόφιμο στις κονσέρβες  
ροδάκινου.

Καπουρτίδου Ειρήνη – Σταματία

Κουκουζέλα Νικολέτα

Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, Τμήμα  
Τεχνολογίας Τροφίμων, 57400 Θεσσαλονίκη ΤΘ 141,

Υποβολή Πτυχιακής εργασίας που αποτελεί μέρος των απαιτήσεων για την  
απονομή του Πτυχίου του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του Α.Τ.Ε.Ι  
Θεσσαλονίκης.

Ημερομηνία Παρουσίασης

Εισηγητής: Παπαστεργιάδης Ευθύμιος

06/06/2012

Μελέτη της επίδρασης του περιέκτη στο περιεχόμενο τρόφιμο στις κονσέρβες ροδάκινου.

Καπουρτίδου Ειρήνη – Σταματία

Κουκουζέλα Νικολέτα

Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης (ΑΤΕΙ), Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, 57400 Θεσσαλονίκη ΤΘ 141,

### Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η συγκέντρωση κασσιτέρου στην εξωτερική επιφάνεια, στο εσωτερικό του καρπού (γεωμετρικό κέντρο) και στο σιρόπι, κονσέρβας ροδάκινου που είναι αποτέλεσμα της επίδρασης του περιεχόμενου τροφίμου με τον περιέκτη.

Στο πρώτο στάδιο η μελέτη επικεντρώνεται στην εύρεση του πιο αντιπροσωπευτικού σημείου για τη δειγματοληψία, όπου επιλέγονται αρκετά σημεία ώστε να έχουμε σημεία τόσο στην μεγαλύτερη όσο και στη μικρότερη απόσταση από τα τοιχώματα του περιέκτη, στο κέντρο του αλλά και στο κατώτερο και ανώτερο σημείο από τον πυθμένα. Όπου το ανώτερο σημείο βρίσκεται στην τριφασική περιοχή. Το σημείο όπως διαπιστώθηκε δεν επηρεάζει την συγκέντρωση του κασσιτέρου στον καρπό.

Επίσης μελετήθηκε η συγκέντρωση του κασσιτέρου στην εξωτερική επιφάνεια, στο εσωτερικό του καρπού και στο σιρόπι σε τρεις ποικιλίες ροδάκινου (Andros, Caterina, Evert), και μετά από στατιστική ανάλυση προέκυψε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στην απορρόφηση του κασσιτέρου από την εξωτερική επιφάνεια, το εσωτερικό του καρπού και το σιρόπι σε σχέση με τις τρεις διαφορετικές ποικιλίες που μελετήθηκαν.

Το ροδάκινο για την ανάλυση του σε φούρνο γραφίτη μετατράπηκε με την μέθοδο της υγρής πέψης και έτσι μελετήθηκε η παρουσία και η πορεία του κιτρικού οξέος και των ολικών στερεών (Brix).

Η μελέτη ολοκληρώθηκε με την εφαρμογή της μεθόδους της περίθλασης ακτινών Χ (XRD) και στοιχειακής μικροανάλυσης (EDS) όπου τα αποτελέσματα όπως ήταν αναμενόμενο λόγω της μικρής συγκέντρωσης κασσίτερου στο τρόφιμο δεν προσφέρονται για την περαιτέρω αξιοποίηση τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	ΣΕΛΙΔΑ
1.Εισαγωγή.....	1
2.Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	2
3.Συσκευασία.....	2
3.1 Συσκευασία τροφίμων σήμερα.....	4
3.1.1 Τύποι και υλικά συσκευασίας τροφίμων.....	4
3.1.2 Προδιαγραφές των υλικών συσκευασίας.....	5
3.2 Υλικά συσκευασίας.....	6
3.2.1 Γυαλί.....	6
3.2.2 Μέταλλα και μεταλλικοί περιέκτες.....	8
3.3 Κατασκευή μεταλλικών δοχείων.....	8
3.3.1 Περιέκτες δύο τεμαχίων.....	8
3.3.2 Περιέκτες τριών τεμαχίων .....	10
3.4 Τρόφιμα σε μεταλλικές συσκευασίες.....	11
3.5 Λευκοσίδηρος.....	12
3.5.1 Χημική σύσταση.....	13
3.5.2 Συσκευασία λευκοσιδήρου.....	14
4. Διάβρωση.....	15
4.1 Είδη διάβρωσης.....	16
4.1.1 Μηχανισμός της διάβρωσης στα δοχεία τροφίμων.....	16
4.2 Διάβρωση αλακάριστων κονσερβών λευκοσιδήρου.....	17
5. Ροδάκινο.....	20
5.1 Η ροδακινιά στην Ελλάδα.....	21
5.1.1 Ιστορικό και προέλευση.....	21
5.1.2 Είδη και βοτανικά χαρακτηριστικά .....	21

5.1.3 Κλίμα και έδαφος.....	22
5.2 Ποικιλίες ροδακινιάς.....	22
5.3 Ποικιλίες ροδακινιάς που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία.....	23
5.3.1 Κονσερβοποιήσιμες ποικιλίες (συμπύρηνες).....	23
5.3.2 Κονσερβοποιήσιμες ποικιλίες (εκπύρηνες).....	26
6. κονσερβοποίηση ροδάκινου.....	27
6.1 Είδη ροδάκινου και προϊόντα.....	27
6.2 Γλυκαντικό διάλυμα.....	27
6.3 Στάδια κονσερβοποίησης ροδάκινου.....	28
6.4 Γενικές αρχές λειτουργίας κονσερβοποιείου.....	35
6.4.1 Υγιεινή προσωπικού.....	35
6.4.2 Διατροφική αξία κονσερβοποιημένων προϊόντων.....	35
6.5 Χρόνος ζωής κονσερβών.....	38
7. Κασσίτερος.....	40
7.1 Γενικά χαρακτηριστικά του κασσίτερου.....	40
7.2 Επιπτώσεις από την κατανάλωση κασσίτερου στον ανθρώπινο οργανισμό.....	42
8. Μέθοδοι προσδιορισμού μετάλλων σε υδατικά διαλύματα.....	46
8.1 Ατομοποίηση.....	46
8.2 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (ΦΑΑ).....	47
8.3 Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής (ΦΑΕ).....	48
8.4 Κατεργασία δειγμάτων-Προσδιορισμοί.....	49
8.4.1 Παρεμποδίσεις κατά την εκτέλεση της μέτρησης .....	49
8.5 Ατομική φασματογραφία ακτινών Χ.....	50
9. Σκοπός της εργασίας.....	52
10. Πειραματικό μέρος.....	53

10.1 Υλικά μέθοδοι και αντιδραστήρια.....	53
10.1.1 Υλικά και αντιδραστήρια.....	53
10.1.2 Μέθοδοι ανάλυσης.....	53
10.2 Ο προσδιορισμός του κασσιτέρου.....	56
10.2.1 Επιλογή σημείων δειγματοληψίας.....	58
10.3 Μελέτη της απορρόφησης των ιόντων Sn από την εξωτερική επιφάνεια του φρούτου, το γεωμετρικό του κέντρο και το σιρόπι σε συνάρτηση με τις 3 ποικιλίες ροδάκινου (Evert, Caterina, Andros).....	62
10.4 Προσδιορισμός κιτρικού οξέος.....	67
10.5 Προσδιορισμός ολικών στερεών (Brix).....	68
10.6 Μελέτη του ροδάκινου με την μέθοδο της περίθλασης ακτινών Χ...	69
11. Συμπεράσματα.....	71
12. Βιβλιογραφία.....	73

## 1. Εισαγωγή

Η ποιότητα των περισσότερων τροφίμων υποβαθμίζεται κατά την αποθήκευση τους σε συνάρτηση με τον χρόνο αποθήκευσης. Στην βιομηχανία τροφίμων η συσκευασία είναι αυτή που καθορίζει την πορεία ενός νέου προϊόντος και ανανεώνει το αγοραστικό ενδιαφέρον. Είναι μια τεχνολογία που μας επιτρέπει να διατηρούμε, να προστατεύουμε και να διαθέτουμε τα προϊόντα μας χωρίς αυτά να φθείρονται ή να αλλοιώνονται. Υπάρχουν πολλοί τρόποι συσκευασίας και με διάφορα υλικά συσκευασίας όπως είναι το γυαλί, το χαρτί το αλουμίνιο και αρκετά ακόμη. Η συσκευασία, αν χρησιμοποιηθεί σωστά, μπορεί να επιφέρει οικονομικό όφελος μειώνοντας τις απώλειες και τις φθορές των τροφίμων, παρεμποδίζει τη μόλυνση και διευκολύνει τη μεταφορά.

Μια μέθοδος συσκευασίας είναι και η κονσερβοποίηση των τροφίμων. Η συσκευασία τροφίμων σε μεταλλικά δοχεία άρχισε τον 19<sup>ο</sup> αιώνα με την ανάπτυξη της κονσερβοποιίας και έκτοτε διαδόθηκε ευρύτατα. Η μεταλλική συσκευασία εξασφαλίζει την συντήρηση των συσκευασμένων προϊόντων για μεγάλο χρονικό διάστημα χάριν της αντοχής του υλικού συσκευασίας και της στεγανότητας που εξασφαλίζει έναντι των παραγόντων του περιβάλλοντος (Μπλούκας, 2004).

Ο λευκοσίδηρος ως υλικό είναι γνωστός εδώ και πολλούς αιώνες, η κατασκευή της πρώτης κονσέρβας λευκοσιδήρου έλαβε χώρα το 1810. Ο συνδυασμός του κασσιτέρου με τον χάλυβα δίνει ένα υλικό με ικανοποιητική μηχανική αντοχή. Κάτω από κανονικές συνθήκες κονσερβοποίησης συνήθως η συγκέντρωση του διαλυόμενου κασσιτέρου δεν υπερβαίνει τα 50 mg/kg (Αρβανιτογιάννης, 2001).

Οι μεταλλικές κατασκευές όταν εκτίθενται σε φυσικό περιβάλλον υφίστανται καταστροφές που είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων με το περιβάλλον τους. Για το φαινόμενο αυτό χρησιμοποιείται ο όρος διάβρωση. Η διάβρωση των μετάλλων σε υδατικά διαλύματα είναι ηλεκτροχημικής φύσεως. Όταν ένα μέταλλο διαβρώνεται άτομα του μετάλλου διαχέονται από την επιφάνειά του ως κατιόντα αφήνοντας πάνω στην επιφάνειά του περίσσεια ηλεκτρονίων. Η διάλυση αυτή του μετάλλου αναφέρεται ως ανοδική αντίδραση και η επιφάνεια στην οποία λαμβάνει χώρα ονομάζεται άνοδος (Ραφαηλίδης, 2004).

Μεγάλο ενδιαφέρον, παρουσιάζει η συμπεριφορά του κασσιτέρου παρουσία οργανικών οξέων, τα οποία συμμετέχουν άμεσα στην ηλεκτροχημική διάβρωση του κασσιτέρου (Jafarian, 2008).

Σκοπός της εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης του περιέκτη στο περιεχόμενο κονσέρβας ροδάκινο.

## 2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση

Από τα αρχαία χρόνια υπήρχαν πολλές τεχνικές για τη συντήρηση των φρούτων και των προϊόντων τους, όπως αποξήρανση, συμπύκνωση, κατάψυξη, ζύμωση καθώς και χημική συντήρηση με τη χρήση ξυδιού, κρασιού, ζάχαρης και καρυκευμάτων. Ωστόσο τα αποτελέσματα δεν ήταν πάντα τόσο καλά όσον αφορά τόσο στην υφή όσο και στην ασφάλεια των τροφίμων.

Μια νέα επεξεργασία, η θερμική, αποτέλεσε μια μεγάλη εξέλιξη, ενώ με τη βοήθεια της έγινε δυνατή και η κονσερβοποίηση. Η κονσερβοποίηση αποτελεί μια από τις σπουδαιότερες μεθόδους συντήρησης των τροφίμων. Για πρώτη φορά ανακαλύφθηκε από τον Nicholas Appert στη Γαλλία το 1790, έπειτα από την προκήρυξη διαγωνισμού από τον Ναπολέοντα για την εύρεση μεθόδου συντήρησης των τροφίμων του γαλλικού στρατού προκειμένου να αντιμετωπιστεί η ασθένεια του σκορβούτου.

Οι αρχές που εφαρμόστηκαν από τον Appert για την κονσερβοποίηση των τροφίμων ισχύουν ακόμη και σήμερα και έχουν να κάνουν με την προετοιμασία του επικείμενου προϊόντος, την πλήρωση του περιέκτη στον οποίο θα περιέλθει (τότε χρησιμοποιούνταν οι γυάλινοι), το ερμητικό κλείσιμο του περιέκτη (τότε η τοποθέτηση φελλού στο στόμιο του μπουκαλιού) και τη θερμική επεξεργασία (τότε η τοποθέτηση του γυάλινου μπουκαλιού σε βραστό νερό). Η μέθοδος αυτή είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντων με δυνατότητα συντήρησης για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Η επιστημονική της, όμως, βάση τέθηκε μετά από περίπου μισό αιώνα όταν ο Louis Pasteur ανακάλυψε ότι η αλλοίωση των τροφίμων οφείλεται στην ύπαρξη μικροοργανισμών, οι οποίοι καταστρέφονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Η τεχνική που φέρει το όνομά του, η παστερίωση, είναι μια σχετικά ήπια θερμική επεξεργασία που αποσκοπεί στην καταστροφή των παθογόνων μικροοργανισμών στα τρόφιμα, παρέχοντας μια παράταση της διάρκειας συντήρησής τους.

Ο ορισμός της **κονσερβοποίησης** (canning), είναι η θερμική επεξεργασία (παστερίωση ή εμπορική αποστείρωση) των τροφίμων τα οποία βρίσκονται μέσα σε ερμητικά κλεισμένους περιέκτες.

## 3. Συσσκευασία

Σύμφωνα με το Νόμο 2939/01 «συσσκευασία ορίζεται κάθε προϊόν, κατασκευασμένο από οποιοδήποτε είδος υλικού από πρώτες ύλες μέχρι επεξεργασμένα υλικά και προοριζόμενο να χρησιμοποιείται για να περιέχει αγαθά με σκοπό την προστασία, διακίνηση, τη διάθεση και την παρουσίασή τους από τον παραγωγό μέχρι τον χρήστη ή τον καταναλωτή. Ως συσκευασίες θεωρούνται όλα τα είδη μιας πολλαπλής χρήσης που χρησιμοποιούνται για τον ίδιο σκοπό».

Η συσκευασία είναι η τεχνολογία που μας επιτρέπει να διατηρούμε, να προστατεύουμε και να διαθέτουμε προϊόντα χωρίς αυτά να φθείρονται ή να αλλοιώνονται. Τα βασικότερα υλικά συσκευασίας που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι το χαρτί, το πλαστικό, το αλουμίνιο, ο σίδηρος, το γυαλί, το ξύλο, το φιλμ νάιλον ή συνδυασμοί των ανωτέρω και άλλα υλικά. Η συσκευασία όπως όλοι γνωρίζουμε υπάρχει σε διάφορες μορφές όπως κουτιά, βάζα,



κιβώτια (ξύλινα και μεταλλικά), σακούλες, δοχεία, σπρέι αεροζόλ, τσουβάλια κλπ. Ο άνθρωπος ανέκαθεν προστάτευε την τροφή και το νερό του με διάφορους τρόπους, σε δοχεία από πηλό, με φύλλα, σε καλάθια και σε δέρματα.

Η συσκευασία επιτελεί κυρίως δύο βασικές λειτουργίες στο τρόφιμο: την προστασία του τροφίμου σε προκαθορισμένο βαθμό για τον αναμενόμενο χρόνο ζωής και την διαφήμιση αυτού στο σημείο πώλησης. Η προστασία του τροφίμου είναι πρωταρχικής σημασίας, αλλά η προσέλκυση του καταναλωτή και η αναγνώριση της ταυτότητας του προϊόντος είναι επίσης ιδιαίτερα σημαντικά για τις πωλήσεις και συχνά παίζουν καθοριστικό ρόλο στην επιλογή και το σχεδιασμό της συσκευασίας.

Επιπλέον η συσκευασία εξυπηρετεί την διακίνηση και αποθήκευση των τροφίμων μέσω της τοποθέτησης της επιθυμητής ποσότητας σε ένα περιέκτη (άμεση συσκευασία) και της συγκέντρωσης περισσότερων μονάδων περιεκτών σε ένα σύνολο (εξωτερική συσκευασία), ώστε να διευκολύνεται και να είναι περισσότερο ασφαλής η μεταφορά και η αποθήκευσή τους. Για παράδειγμα υγρά τρόφιμα συσκευάζονται σε φιάλες, οι οποίες στη συνέχεια τοποθετούνται σε κιβώτια που μπορούν εύκολα να συγκεντρωθούν σε παλέτες και να διακινηθούν ή να στοιβαχθούν σε αποθήκες. Συχνά χρησιμοποιείται, για λόγους προώθησης στην αγορά και ενδιάμεση συσκευασία, π.χ. συσκευασία μικρού αριθμού μονάδων περιεκτών με φύλλο πλαστικού και προσφορά του πακέτου σε ελκυστικότερη τιμή.

Η συσκευασία μπορεί επίσης να λειτουργήσει ως βοηθητικό μέσο μιας διεργασίας. Για παράδειγμα τα μεταλλικά δοχεία που χρησιμοποιούνται σε θερμικές κατεργασίες τροφίμων εξασφαλίζουν όχι μόνο την προστασία τους, αλλά, με τη σταθερότητα των διαστάσεων τους, διατηρούν το περιεχόμενο τρόφιμο σε ορισμένο σχήμα και θέση και επιτρέπουν τον υπολογισμό της δειξιδυσης θερμότητας. Τέλος ο περιέκτης πρέπει να παρέχει ευκολία χρήσης στον καταναλωτή. Συχνά ο ίδιος ο περιέκτης χρησιμοποιείται ως σκεύος από το οποίο καταναλώνουμε το τρόφιμο, π.χ. φιάλες ή μεταλλικά κουτιά μπίρας και αναψυκτικών. Ο σωστός σχεδιασμός της συσκευασίας διευκολύνει τους χειρισμούς του καταναλωτή και τον προστατεύει από πιθανούς τραυματισμούς.

Το κόστος των ίδιων των υλικών συσκευασίας, της μεταφοράς τους στη μονάδα συσκευασίας των τροφίμων, των μηχανημάτων συσκευασίας κλπ. αυξάνει την τελική τιμή του τροφίμου που φθάνει στον καταναλωτή. Επί πλέον δεν πρέπει να παραβλέπεται το κόστος που επιβαρύνει το κοινωνικό σύνολο: κόστος συγκέντρωσης των απορριμμάτων (χρησιμοποιημένων υλικών συσκευασίας), κόστος διαχείρισης των απορριμμάτων και πρόληψης της οικολογικής διαταραχής.

Παρ' όλα αυτά η συσκευασία, αν χρησιμοποιηθεί σωστά, μπορεί να επιφέρει οικονομικό όφελος επειδή μειώνει τις απώλειες και τις φθορές των τροφίμων, παρεμποδίζει τη μόλυνση, διευκολύνει τη μεταφορά και μειώνει το εργατικό κόστος. Παράλληλα προστατεύοντας το τρόφιμο μέχρι την κατανάλωσή του, μειώνει τον όγκο των απορριμμάτων που δημιουργούν τα ίδια τα ακατάλληλα για κατανάλωση τρόφιμα.

Ο πρωταρχικός ρόλος της συσκευασίας των τροφίμων γενικότερα είναι να επιβραδύνει ή να εμποδίζει την υποβάθμιση της ποιότητας τους. Τα διάφορα συστήματα συσκευασίας που χρησιμοποιούνται στην κονσερβοποίηση των φρούτων έχουν διπλό σκοπό, δηλαδή τόσο να

εξασφαλίζουν ένα ερμητικά κλειστό περιβάλλον έτσι ώστε να είναι αδύνατη η επιμόλυνσή τους όσο και να ελαχιστοποιήσουν την περαιτέρω υποβάθμιση της ποιότητας εξαιτίας της εισόδου οξυγόνου στην συσκευασία και γι' αυτό η συσκευασία θα εξετασθεί στη συνέχεια από αυτήν κυρίως τη σκοπιά.

Στην βιομηχανία τροφίμων η συσκευασία είναι αυτή που καθορίζει την πορεία ενός νέου προϊόντος, ανανεώνει το αγοραστικό ενδιαφέρον και αποτελεί ένα από τα βασικότερα σημεία όπου επικεντρώνεται ο διαρκής εντεινόμενος ανταγωνισμός μεταξύ των επιχειρήσεων. Ως μείζων παράγοντας επιτυχούς προβολής του προϊόντος, η συσκευασία με την συνδρομή της τεχνολογίας εξελίσσεται ραγδαία σε επίπεδο υλικών και χρήσεων, αποτελώντας συγχρόνως το πιο πρόσφορο εργαλείο μάρκετινγκ των εταιρειών. (Αντζυ Μαρίνου, Τρόφιμα και Ποτά 2007 Οκτ.)

### **3.1.Συσκευασία τροφίμων σήμερα.**

#### **3.1.1. Τύποι και υλικά συσκευασίας τροφίμων.**

Η πρόοδος που εμφανίζεται στον τομέα της συσκευασίας των τροφίμων τα τελευταία χρονιά μπορεί να χαρακτηριστεί ως «επανάσταση». Νέα υλικά, πρωτότυπα σχέδια και ποικιλία χρωμάτων, είναι μερικά από τα χαρακτηριστικά της συσκευασίας. Δεν είναι λίγοι εκείνοι που εκτιμούν ότι η συσκευασία για ένα προϊόν έχει την ίδια δυναμική με την ποιότητα του προϊόντος. Η προστασία που προσφέρεται στο τρόφιμο από τη συσκευασία εξαρτάται από τη φύση του υλικού συσκευασίας και από τον τύπο κατασκευής του περιέκτη. Οι συσκευασίες των τροφίμων διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα με την εξυπηρέτηση της πώλησης και διακίνησης του τροφίμου:

A. Συσκευασίες λιανικής πώλησης που έρχονται απ' ευθείας σε επαφή με το τρόφιμο, αναγράφουν στοιχεία που προσδιορίζουν και διαφημίζουν το περιεχόμενο και προστατεύουν το τρόφιμο στα σημεία λιανικής πώλησης και στην αποθήκευση στο σπίτι.

B. Συσκευασίες που χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά και τη διανομή των τροφίμων και οι οποίες μπορεί να έρχονται σε άμεση επαφή με το τρόφιμο, περιέχοντας μεγάλες ποσότητες τροφίμου χύμα, π.χ. σάκοι, βαρέλια κλπ. ή να περιέχουν μονάδες συσκευασμένων τροφίμων, π.χ. κιβώτια.

Από την άποψη προστασίας του τροφίμου ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι συσκευασίες της πρώτης κατηγορίας και εκείνες από τη δεύτερη κατηγορία που έρχονται σε άμεση επαφή με το τρόφιμο. Εκτός της απαίτησης προστασίας αυτές οι συσκευασίες πρέπει να είναι αδρανείς απέναντι του τροφίμου και να μη μολύνουν οι ίδιες το τρόφιμο.

Η συσκευασία μπορεί να είναι ήδη προσχηματισμένη (π.χ. γυάλινα και μεταλλικά δοχεία) ή να σχηματίζεται στη γραμμή συσκευασίας πριν από το γέμισμα (π.χ. χαρτονένια κουτιά, πλαστικά σακίδια). Μία

άλλη ταξινόμηση των συσκευασιών αφορά στον τύπο του περιέκτη και

συγκεκριμένα το εάν έχει ορισμένο σχήμα και την ικανότητά του να αλλάζει σχήμα όταν πιεστεί με τα χέρια:

A. Δύσκαμπτες (rigid) και ημίσκληρες (semi-rigid) συσκευασίες που έχουν ορισμένο σχήμα. Από αυτές οι ημίσκληρες μπορούν να παραμορφωθούν όταν πιεστούν με τα χέρια (χαρτονένια κουτιά, ορισμένα πλαστικά δοχεία) ενώ οι δύσκαμπτες διατηρούν το σχήμα τους (γυάλινα και μεταλλικά δοχεία).

B. Εύκαμπτες (flexible) που δεν έχουν ορισμένο σχήμα και κατασκευάζονται από φύλλο εύκαμπτου υλικού.

Και στις δύο κατηγορίες μπορεί να χρησιμοποιηθούν διάφορα υλικά όσον αφορά στη φύση του υλικού.

**Οι κυριότεροι τύποι υλικών συσκευασίας με βάση τη φύση του υλικού είναι:**

- Χαρτί για εύκαμπτη συσκευασία
- Χαρτόνι για δύσκαμπτους περιέκτες
- Μεταλλικά δοχεία
- Μεταλλικά φύλλα για εύκαμπτη συσκευασία
- Γυάλινα δοχεία
- Πλαστικές μεμβράνες
- Πλαστικοί περιέκτες δύσκαμπτοι
- Ξύλινοι περιέκτες

Η χρήση των υλικών συσκευασίας ποικίλει ανάλογα με τις ιδιότητές τους. Έτσι το σίδηρο χρησιμοποιείται υπό τη μορφή μαλακού χάλυβα για την κατασκευή κουτιών, ενώ το αλουμίνιο χρησιμεύει για την κατασκευή κουτιών αλλά και ως φύλλο περιτύλιξης. Τα χαλύβδινα δοχεία καλύπτονται με ένα λεπτό στρώμα κασσίτερου ο οποίος προστατεύει σημαντικά τον χάλυβα από την προσβολή των οξέων του τροφίμου και το οξυγόνο του αέρα. Όμως επειδή και αυτός υπόκειται σε διάβρωση από ορισμένα συστατικά των τροφίμων επιχρίεται με βερνίκι ή λάκες. Υπάρχουν πολλοί τύποι επιχρισμάτων καθώς και διάφοροι τύποι χάλυβα που ενδείκνυνται για τη συσκευασία λιγότερο ή περισσότερο διαβρωτικών τροφίμων. Τελευταία, στη συσκευασία τροφίμων χρησιμοποιείται το χρώμιο για την επίχριση πολλών συσκευασιών έναντι του κασσίτερου.

### **3.1.2. Προδιαγραφές των υλικών συσκευασίας**

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία των τροφίμων πρέπει να πληρούν ορισμένους όρους. Οι όροι αυτοί διαφέρουν ανάλογα με τη φύση και το είδος του τροφίμου καθώς και από το εάν το υλικό θα έρθει σε άμεση επαφή με το τρόφιμο ή θα περιβάλλει το πρώτο κάλυμμα.

Γενικά όμως το υλικό της συσκευασίας πρέπει να πληρεί τις εξής προϋποθέσεις:

**Αβλαβείς:** Να μην είναι τοξικό και να μην αντιδρά με τα συστατικά του τροφίμου έτσι ώστε να βλάπτει τις οργανοληπτικές ή τις θρεπτικές του ιδιότητες.

**Προστασία:** Να προφυλάσσει το τρόφιμο από τις προσβολές μικροβίων εντόμων και τρωκτικών. Επίσης να μην επιτρέπει την είσοδο και έξοδο υγρασίας και αερίων και ειδικά να εμποδίζει την έξοδο των ευχάριστων πτητικών του τροφίμου.

**Ευχρηστία:** Το σχήμα και το μέγεθος των δοχείων ή πακέτων πρέπει να διευκολύνει τη διακίνηση και αποθήκευση όχι μόνο στο χώρο παραγωγής αλλά και στο χώρο πώλησης ή αποθήκευσης. Το άνοιγμα της συσκευασίας πρέπει να είναι εύκολο αλλά ενδεχόμενες παραβιάσεις πρέπει να γίνονται άμεσα αντιληπτές.

**Εμφάνιση:** Η συσκευασία πρέπει να ελκύει τον πελάτη, ιδιαίτερα στις υπεραγορές αυτοεξυπηρέτησης που υπάρχει έντονος ανταγωνισμός. Μεγάλες βιομηχανίες τροφίμων χρησιμοποιούν ειδικούς συμβούλους για το σχεδιασμό της συσκευασίας των προϊόντων τους.

**Κόστος:** Το κόστος της συσκευασίας δεν πρέπει να επιβαρύνει την τιμή του τροφίμου. Η σημασία της ανακύκλωσης του υλικού της συσκευασίας πρέπει να τονιστεί σε συνάρτηση με το κόστος παραγωγής.

### 3. 2 Υλικά συσκευασίας

#### 3.2.1. Γυαλί

Τα γυάλινα δοχεία χρησιμοποιούνται από πολύ παλιά για τη συσκευασία των τροφίμων και αποτελούν και σήμερα ένα από τα σπουδαιότερα μέσα συσκευασίας. Από φυσική άποψη το γυαλί χαρακτηρίζεται ως ένα υπόψυκτο υγρό πολύ υψηλού ιξώδους. Από χημική άποψη είναι μίγμα ανόργανων οξειδίων ποικίλων αναλογιών. Το κύριο συστατικό είναι το  $\text{SiO}_2$  (70-75%) ακολουθούμενο από τα  $\text{Na}_2\text{O}$  και  $\text{CaO}$  (6-13%, το κάθε ένα). Άλλα οξείδια,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  και  $\text{MgO}$ , προστίθενται σε πολύ μικρότερες αναλογίες. Για τον χρωματισμό του γυαλιού προστίθενται διάφορα οξείδια μετάλλων, όπως χρωμίου και σιδήρου (πράσινες φιάλες), ή οξείδια σιδήρου, θείου και άνθρακα (φαιοκίτρινες φιάλες).

**Τα κύρια πλεονεκτήματα των γυάλινων δοχείων συσκευασίας είναι:**

- **Αδιαπερατότητα:** Το γυαλί αποτελεί εξαιρετο φραγμό στερεών, υγρών και αερίων και επομένως είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για τη συσκευασία αεριούχων ποτών, ενώ προσφέρει πολύ καλή προστασία σε όλα τα τρόφιμα.
- **Αδράνεια:** Το γυαλί δεν αντιδρά με τα συστατικά του τροφίμου και παραμένει χημικά σταθερό.
- **Διαφάνεια:** Η διαφάνεια του γυαλιού επιτρέπει την καλή ορατότητα του περιεχομένου και συντελεί στην ελκυστική εμφάνιση.
- **Χρώμα:** Το γυαλί μπορεί να χρωματισθεί για τον περιορισμό της διαπερατότητας της υπεριώδους κυρίως ακτινοβολίας, που επιταχύνει δράσεις υποβάθμισης ποιότητας σε ορισμένα τρόφιμα.
- **Δυνατότητα κατασκευής περιεκτών διαφόρων σχημάτων:** Με χρήση κατάλληλων τεχνικών το γυαλί μπορεί να διαμορφωθεί σε διάφορους περιέκτες. Γενικά διακρίνονται σε φιάλες (μεγάλο ύψος προς διάμετρο) και βάζα (ύψος παραπλήσιο της διαμέτρου). Το σχήμα του περιέκτη

σχεδιάζεται με διάφορα κριτήρια, αλλά ένα βασικό είναι η ελκυστικότητα της εμφάνισης.

- Δυνατότητα ανακύκλωσης και επαναπλήρωσης: Το γυάλινο δοχείο προσφέρει τη δυνατότητα καθαρισμού και επαναπλήρωσης. Η δυνατότητα αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί οικονομικά σε προϊόντα ευρείας κατανάλωσης με εκτεταμένο δίκτυο διανομής και συγκέντρωσης των άδειων περιεκτών. Κλασσικό παράδειγμα αποτελούν οι φιάλες της μπίρας και οι φιάλες αναψυκτικών με μέσο όρο επαναπλήρωσης 20 και 35 φορές, αντίστοιχα. Για προϊόντα μικρότερης κατανάλωσης ή εκείνα που διατίθενται σε εκτεταμένες γεωγραφικές περιοχές χρησιμοποιούνται περιέκτες μιας χρήσης, οι οποίοι μπορούν να ανακυκλωθούν επιστρεφόμενοι στα εργοστάσια παραγωγής γυαλιού.
- Δυνατότητα θερμικής κατεργασίας: Τα τρόφιμα συσκευασμένα σε γυάλινα δοχεία μπορούν να υποστούν θερμική κατεργασία παστερίωσης ή αποστείρωσης. Για την αποφυγή προβλημάτων που μπορεί να δημιουργηθούν από υπερπίεση στο εσωτερικό των δοχείων πρέπει ο κενός χώρος κατά το κλείσιμο να είναι μεγαλύτερος του 6% του συνολικού όγκου (στους 55°C).  
Εκτός των πλεονεκτημάτων που αναφέρθηκαν πρέπει να προστεθεί ότι οι καταναλωτές έχουν συνδέσει τη γυάλινη συσκευασία με την καλύτερη ποιότητα του προϊόντος. Έτσι υπάρχει μεγαλύτερη αποδοχή της γυάλινης συσκευασίας έναντι οποιασδήποτε άλλης σε προϊόντα υψηλής τιμής.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα των γυάλινων δοχείων είναι:

- Ευθραυστότητα: Τα γυάλινα δοχεία έχουν τη μέγιστη αντοχή αμέσως μετά την κατασκευή τους, αλλά η επαφή μεταξύ τους ή με άλλα αντικείμενα δημιουργεί μικροσκοπικές ρωγμές στην επιφάνεια που μειώνουν σημαντικά την αντοχή. Η θραύση των γυάλινων δοχείων οφείλεται σε κρούση, συμπίεση, εσωτερική πίεση ή απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας (θερμικό σοκ). Η αντοχή σε κρούση συμπίεση και εσωτερική πίεση είναι μεγαλύτερη όσο πιο ομοιόμορφη είναι η κατανομή του γυαλιού στο δοχείο, λιγότερα τα ελαττώματα ή ασθενή σημεία στην κατασκευή και μικρότερες οι βλάβες λόγω επαφής με διάφορα αντικείμενα. Το πάχος του δοχείου αυξάνει την αντοχή σε εσωτερική πίεση αλλά μειώνει την αντοχή σε κρούση, όπως και την αντοχή σε απότομη μεταβολή της θερμοκρασίας. Τα κοινά γυαλιά δεν αντέχουν σε απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας σε αντίθεση με τα γυαλιά pyrex που περιέχουν μεγάλη ποσότητα βορίου. Βελτίωση της αντοχής σε κρούση και περιορισμός των επιφανειακών βλαβών που συνεπάγεται βελτίωση και των άλλων αντοχών επιτυγχάνεται με επικάλυψη με διάφορα επιχρίσματα.
- Μεγάλο βάρος ανά επιφάνεια στο εσωτερικό των φιαλών είναι μεγαλύτερη της ατμοσφαιρικής, πώματα κενού που χρησιμοποιούνται σε βάζα που σφραγίζονται υπό μειωμένη πίεση και συνήθως υφίστανται θερμική επεξεργασία, και κοινά πώματα. Τα πώματα πίεσεως είναι τα μεταλλικά τύπου κορώνα, τα πώματα αλουμινίου με εγκοπές και τα βιδωτά πώματα πλαστικά ή μεταλλικά. Τα πώματα κενού φέρουν ελαστικό παρέμβυσμα και είναι βιδωτά με προεξοχές, ή

βιδώνουν στο εξωτερικό σπείρωμα του βάζου, ή είναι παραβιαζόμενα χωρίς τη δυνατότητα επανακλεισίματος. Τα κοινά πώματα είναι πώματα από φελλό, πλαστικά ή μεταλλικά και μπορεί να είναι βιδωτά καθώς και να φέρουν ελαστικό παρέμβυσμα.

### **3.2.2. Μέταλλα και μεταλλικοί περιέκτες.**



Σχήμα 1: Απεικόνιση των μεταλλικών περιεκτών

Η συσκευασία τροφίμων σε μεταλλικά δοχεία άρχισε το 19<sup>ο</sup> αιώνα με την ανάπτυξη της κονσερβοποιίας και έκτοτε διαδόθηκε ευρύτατα. Αυτή η διάδοση οφείλεται στα σημαντικά πλεονεκτήματα των μεταλλικών δοχείων, όπως: μηχανική αντοχή που διευκολύνει τη δυνατότητα ερμητικού κλεισίματος που εξασφαλίζει την προστασία του τροφίμου από μολύνσεις, την αδιαπερατότητα από αέρια, υγρασία και φως, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες που επιτρέπει την χρήση τους σε θερμικές κατεργασίες των τροφίμων με σχετικά χαμηλή τοξικότητα, εύκολη μορφοποίηση και δυνατότητα κατασκευής διαφόρων σχημάτων, καλή εμφάνιση λόγω της δυνατότητας βερνικώματος και διακόσμησης της επιφάνειας, ευχέρεια γεμίσματος και κλεισίματος με μηχανικά μέσα και σχετικά χαμηλό βάρος.

## **3.3. Κατασκευή μεταλλικών δοχείων**

### **3.3.1. Περιέκτες δύο τεμαχίων.**

Ο τύπος αυτός των περιεκτών μπορεί να κατασκευαστεί τόσο από λευκοσίδηρο όσο και από αλουμίνιο. Δύο είναι οι τεχνικές κατασκευής: η DRD (Draw and Redrawn) τεχνική δηλαδή του «τραβήγματος» και του

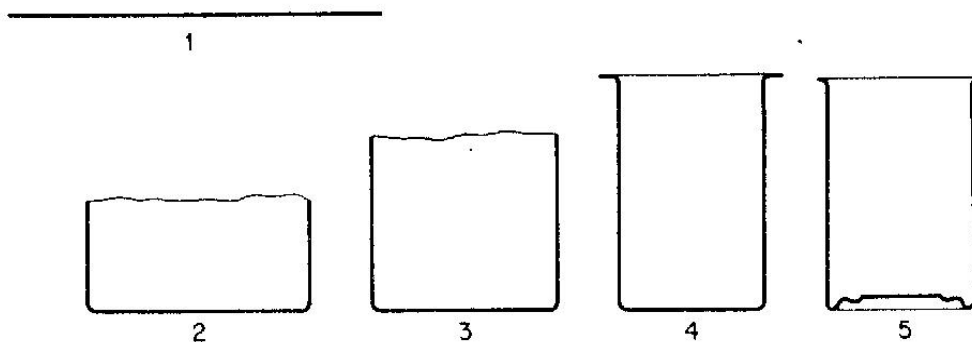
«ξαντραβήγματος» και η D&I (Draw&Ironing) τεχνική δηλαδή του «τραβήγματος» και του «σιδερώματος».

Σύμφωνα με το σχήμα 2 έχουμε τα εξής στάδια: Στάδιο 1: τεμάχιο σχήματος δίσκου κόβεται από το μεταλλικό φύλλο. Στάδιο 2: Το τεμάχιο πιέζεται σε πρέσα ώστε να πάρει το σχήμα κύπελλου. Στάδια 3 και 4: Το κύπελλο πρεσάρεται ξανά και ξανά, αναγκάζοντας το μέταλλο να ρεώσει μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό ύψος του περιέκτη. Στάδιο 5: γίνεται το φινίρισμα του περιέκτη ώστε να δημιουργηθεί το άγκιστρο στο χείλος του ανοιχτού άκρου και το κοίλωμα στο κλειστό άκρο. Το μειονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι ότι το πλευρικό τοίχωμα του περιέκτη δεν έχει παντού ομοιόμορφο πάχος και το μεγαλύτερο πάχος το έχει το κλειστό άκρο, έτσι δεν μπορεί να γίνει εξοικονόμηση μετάλλου όπως συμβαίνει στην δεύτερη τεχνική. Οι περιέκτες που κατασκευάζονται με αυτή τη τεχνική χρησιμοποιούνται για τη συσκευασία τροφίμων.

Στη δεύτερη τεχνική τα στάδια 1,2,3, είναι όμοια και μετά ακολουθούν τρία στάδια κατά τα οποία το σχηματισθέν κύπελλο σιδερώνεται διαδοχικά σε πρέσες ώστε το πάχος του τοιχώματος να ελαττωθεί από 0.3mm σε 0.1mm και το ύψος του περιέκτη να αυξηθεί. Υπάρχει και ένα τελευταίο στάδιο παρόμοιο με το στάδιο 5 της προηγούμενης τεχνικής όπου ο περιέκτης φινιρείται. Το πάχος του πλευρικού τοιχώματος είναι παντού το ίδιο, εκτός από το πάχος του κλειστού άκρου που διατηρεί το πάχος του αρχικού φύλλου. Οι φινιρισμένοι περιέκτες καθαρίζονται με χημικά μέσα ώστε να απαλλαγούν από την παρουσία λιπαντικών τόσο εσωτερικά όσο και εξωτερικά ώστε να είναι σε θέση να δεχθούν την εφαρμογή επιχρισμάτων στις επιφάνειες τους.

Ανεξάρτητα της τεχνικής διαμόρφωσης τα δοχεία δύο τεμαχίων παρουσιάζουν ορισμένα πλεονεκτήματα:

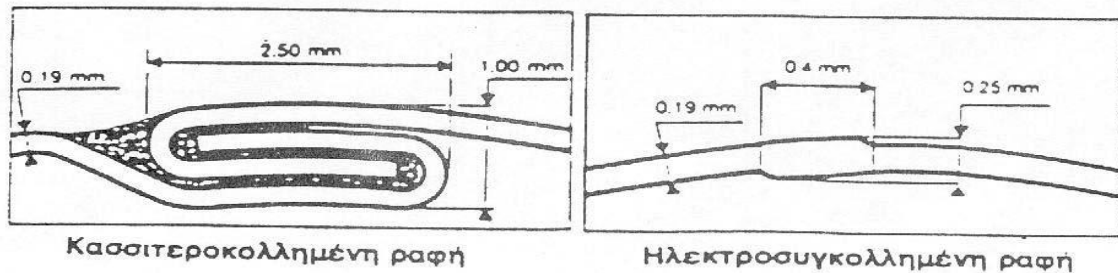
- Έχουν μόνο μία διπλή ραφή επομένως είναι ευκολότερο να διασφαλισθεί η ακεραιότητα της συσκευασίας.



Σχήμα 2. Διαδοχικά στάδια κατασκευής δοχείων DRD. 1: Αρχικός δίσκος, 2: Τραβηγμένο κύπελλο, 3 και 4: Ξανατραβηγμένα κύπελλα, 5: Τελικό δοχείο. (Malin, 1980)

- Η ηλεκτροσυγκόλληση γίνεται με διαβίβαση ηλεκτρικού ρεύματος σε δύο κυλινδρικά ηλεκτρόδια που προκαλεί σύντηξη των δύο άκρων του μεταλλικού φύλλου ενώ ταυτόχρονα αυτά πιέζονται από τα ηλεκτρόδια ώστε να συγκολληθούν.

- Η επικάλυψη των δύο άκρων του φύλλου μπορεί να περιορίζεται σε πλάτος από 2-3 mm μέχρι και 0.4 mm (σχήμα 3).



Σχήμα 3. Διαστάσεις κασιτεροκολλημένης και ηλεκτροσυγκολλημένης πλάγιας ραφής. (Καρακασίδης, 1989)

Τα στρώματα είναι τα ακόλουθα:

- 1) Ο χάλυβας (ο οποίος αποτελεί τον πυρήνα του «σάντουιτς»).
- 2) Το κράμα σιδήρου – κασιτέρου ( $\text{FeSn}_2$ )
- 3) Ο ελεύθερος κασίτερος
- 4) Το στρώμα παθητικοποίησης και
- 5) Το στρώμα του λαδιού.

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

### 3.3.2. Περιέκτες τριών τεμαχίων.

Ο τύπος αυτός κατασκευάζεται από φύλλα λευκοσιδήρου που έχουν προηγουμένως λακαριστεί και διακοσμηθεί. Τα φύλλα κόβονται σε λωρίδες πλάτους και μήκους ανάλογα με το μέγεθος των περιεκτών που πρόκειται να κατασκευαστούν. Η λωρίδα δημιουργεί τον κυλινδρικό κορμό του περιέκτη που για να σχηματιστεί θα πρέπει τα δύο άκρα να συγκολληθούν. Παλιότερα η συγκόλληση γινόταν με καλάνι (2% Sn και 98% Pb). Από το τέλος της δεκαετίας του 80 γίνεται αποκλειστικά με ηλεκτροσυγκόλληση, επειδή η παρουσία του μολύβδου στην συγκόλληση με καλάνι αποτελεί εν δυνάμει κίνδυνο για την ασφάλεια του περιεχόμενου στον περιέκτη τροφίμου. Επιπλέον, με την ηλεκτροσυγκόλληση εξοικονομείται μέταλλο και η κόλληση είναι πολύ πιο ισχυρή απ' όση αυτή με καλάνι. Η ηλεκτροσυγκόλληση γίνεται με ηλεκτρόδιο χαλκού και εφαρμογή εναλλασσόμενου ρεύματος. Η υψηλή ηλεκτρική αντίσταση προκαλεί ταχύτατη αύξηση της θερμοκρασίας που ξεπερνά τους  $900^\circ\text{C}$  οπότε επέρχεται τήξη των μεταλλικών άκρων και δημιουργείται ισχυρή σύνδεση μεταξύ τους. Η ραφή στη κόλληση θα πρέπει να καλυφθεί με λωρίδα κατάλληλου πολυμερούς π.χ. PVC για να αποφευχθεί διάβρωση στο σημείο αυτό όταν έρχεται σε επαφή κυρίως με όξινα τρόφιμα.

Τα καπάκια κατασκευάζονται από λακαρισμένο φύλλο λευκοσιδήρου που είναι μεγαλύτερης σκληρότητας άρα και λιγότερο εύκαμπτο από εκείνο που χρησιμοποιείται για τη κατασκευή του κορμού. Στη περιφέρεια του καπακιού σχηματίζεται άγκιστρο που χρησιμεύει για το κλείσιμο του καπακιού πάνω στο κορμό. Στην εσωτερική κοιλότητα του άγκιστρου εγχύεται σε ρευστή



μορφή πολυμερές το οποίο στερεοποιείται με θέρμανση και εκτελεί χρέη φλάντζας κατά το κλείσιμο των περιεκτών ώστε να τους καθιστά ερμητικά κλειστούς.

### 3.4 Τρόφιμα σε μεταλλικές συσκευασίες

Σήμερα ο λευκοσίδηρος αποτελεί την πρώτη ύλη για μια μεγάλη κατηγορία συσκευασιών όπως:

- δοχεία για θερμικά επεξεργασμένα τρόφιμα
- δοχεία γενικής χρήσης (ελαιόλαδο, ελιές, τυροκομικά, λοιπά βρώσιμα αγαθά)
- δοχεία για συσκευασία χημικών προϊόντων, χρωμάτων, διαλυτών
- δοχεία αναψυκτικών
- δοχεία aerosol
- πώματα φιαλών

Το πλέον γνωστό συσκευασμένο ελληνικό προϊόν είναι το ροδάκινο, στο οποίο με την επιθυμητή διάλυση του κασιτέρου που υπάρχει στον λευκοσίδηρο, βοηθάει να κρατηθεί το κίτρινο ζωντανό χρώμα του φρούτου, το οποίο το καθιστά εμπορεύσιμο.

Η συσκευασία λευκοσιδήρου είναι υπεύθυνη για τη διασφάλιση της γνησιότητας, αυθεντικότητας, παραδοσιακής γεύσης και εμφάνισης της φέτας. Αφού για την παρασκευή του λευκού τυριού σημαντικό ρόλο παίζει το στάδιο της ωρίμανσης, η οποία αποκλειστικά και μόνο γίνεται σε μεταλλικά δοχεία ή ξύλινα βαρέλια. Είναι αυτή η πολύτιμη συνταγή-διαδικασία, που τηρείται αυστηρά και θεσμοθετήθηκε με νόμο. Συνταγή, η οποία εξασφάλισε στο ελληνικό τυρί φέτα τη συμμετοχή στα Προϊόντα Προστατευόμενης Ονομασίας (Π.Ο.Π.) Συνταγή που όποιοι προσπάθησαν να τροποποιήσουν δημιούργησαν αποτέλεσμα μη ικανοποιητικό.

Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων της Ελληνικής Νομοθεσίας (υπ. απόφαση αρ. 323.025, Εφημερίς της Κυβερνήσεως τεύχος 2ον αρ. φύλλου 8, 11 Ιανουαρίου 1994), η φέτα παράγεται από πρόβειο γάλα ή μείγμα πρόβειου και κατσικίσιου στις περιοχές Μακεδονίας, Θράκης, Ηπείρου, Θεσσαλίας, Στερεάς, Πελοποννήσου και νομού Λέσβου. ) Ωριμάζει για 2 τουλάχιστον μήνες σε μεταλλικά δοχεία ή ξύλινα βαρέλια μέσα σε άλμη.

Η συσκευασία λευκοσιδήρου χάρη στη φυσική της σύνθεση ορίζεται μία από τις καταλληλότερες συσκευασίες για την ωρίμανση, συσκευασία και διακίνηση της φέτας. Είναι υγιεινή, 100% οικολογική, ανακυκλώσιμη και αδιαπέραστη από το φως και το οξυγόνο. Αυτά τα χαρακτηριστικά διατηρούν τη φέτα αναλλοίωτη σε ποιότητα, θρεπτική αξία, γεύση και εμφάνιση.

Τα ίδια ισχύουν και για το ελαιόλαδο.

Η συσκευασία του ελαιόλαδου σε λευκοσιδηρά δοχεία έχει αποδειχθεί πως βελτιώνει τα χαρακτηριστικά του, ενώ η συσκευασία της φέτας σε δοχεία από λευκοσίδηρο επιτρέπει την περαιτέρω ωρίμανσή της.

Γνωρίζοντας ότι το φως αυξάνει την οξειδωση του ελαιολάδου και το υποβαθμίζει, η καταλληλότερη συσκευασία για το λάδι είναι σε λευκοσιδηρά δοχεία. Για το λόγο αυτό, τελευταία, πολλοί παραγωγοί έχουν αντικαταστήσει τις γυάλινες φιάλες, με λευκοσιδηρές. Οι ασηπτικοί σάκοι, επίσης διατηρούν άριστα το λάδι, ενώ οι γυάλινες φιάλες παρέχουν σχετικά λιγότερη προστασία (καλό είναι να προτιμούνται οι σκούρες γυάλινες φιάλες). Η τελευταία –

ποιοτικά- συσκευασία, στην οποία συνήθως συσκευάζονται φθηνότερα λάδια, είναι η πλαστική (PET) φιάλη.

Επίσης στον τομέα των θερμικά επεξεργασμένων τροφίμων, το λευκοσίδηρο δοχείο αποτελεί μια από τις ιδανικότερες συσκευασίες μεταφοράς και συντήρησης των τροφίμων. Το γεγονός ότι η θερμική επεξεργασία προκαλεί την θανάτωση των υπαρχόντων μικροοργανισμών με το φυσιολογικότερο τρόπο, που είναι η θερμότητα, και όχι με τη βοήθεια πρόσθετων συντηρητικών, τα οποία δυστυχώς επικρατούν σε πάρα πολλούς τομείς της καθημερινής διατροφής, σε συνδυασμό με το μεγάλο χρόνο ζωής που μπορεί να μεσολαβήσει μέχρι την ασφαλή κατανάλωση του προϊόντος, δίνει στα κονσερβοποιημένα προϊόντα την κατάλληλη θέση τους στην αγορά.

### **3.5. Λευκοσίδηρος**

#### **Εισαγωγή**

Η χρησιμοποίηση του κασιτέρου σαν υλικό επικάλυψης άλλων μετάλλων, ανάγεται πολύ παλαιά μέσα στην ιστορία. Από όσα όμως είναι γνωστά σήμερα, φαίνεται ότι για πρώτη φορά ο λευκοσίδηρος άρχισε να παράγεται γύρω στα 1250, στην περιοχή της Βοημίας.

Η τεχνική της εποχής εκείνης, σε ότι αφορά τον τρόπο παραγωγής του λευκοσιδήρου, ξεκινούσε με σφυρηλάτηση των χαλύβδινων ράβδων, μέχρις ότου μετατραπούν σε φύλλα. Στη συνέχεια ακολουθούσε τρίψιμο με άμμο και εμβαπτίσει σε ξύδι, για την απομάκρυνση της σκουριάς. Στο τέλος, τα χαλύβδινα φύλλα εμβαπτιζόνταν μέσα σε λιωμένο κασίτερο, οπότε προέκυπτε το φύλλο του επικασσιτερωμένου χάλυβα, δηλαδή ο λευκοσίδηρος.

Οι κατασκευαστές της εποχής εκείνης, κατάφεραν να κρατήσουν μυστικό τον τρόπο παρασκευής του λευκοσιδήρου για 300 περίπου χρόνια. Έτσι, μόλις το 1625 άρχισε η κατασκευή λευκοσιδήρου στη Μ. Βρετανία χωρίς μεγάλη επιτυχία.

Με τον καιρό τα εμπόδια ξεπεράσθηκαν και το 1720 άρχισε η εμπορική παραγωγή λευκοσιδήρου όχι μόνο στη Μ. Βρετανία αλλά και στη Γαλλία. Ο λευκοσίδηρος συνδυάζει την αντοχή και την ικανότητα μορφοποίησης του χάλυβα από τη μια πλευρά, με την αντοχή στη διάβρωση, τη συγκολλητικότητα, την ελκυστική εμφάνιση και τη μη τοξικότητα του κασιτέρου από την άλλη. Αυτοί είναι οι λόγοι που ο λευκοσίδηρος εξακολουθεί ακόμη και σήμερα να αποτελεί την πρώτη ύλη της κατασκευής δοχείων.

Σήμερα ο λευκοσίδηρος παράγεται από 60 περίπου βιομηχανίες σε 34 χώρες, διασκορπισμένες σε όλες τις ηπείρους, η δε παραγωγή του ξεπερνά τα 13 εκατομμύρια τόνους χάλυβα και τις 80 χιλιάδες τόνους κασιτέρου κάθε χρόνο.

Αν αναλογισθεί κανείς ότι το 80% του ανά τον κόσμο παραγομένου λευκοσιδήρου προορίζεται για δοχεία κονσερβών και αναψυκτικών, διαπιστώνει πόσο πολύ ο λευκοσίδηρος, σαν υλικό συσκευασίας, έχει μπει στη ζωή μας.

### 3.5.1. Χημική σύσταση

Όπως ήδη έχουμε αναφέρει, ο χάλυβας είναι ένα είδος σιδήρου με περιεκτικότητα σε άνθρακα από 0,05-2%. Σίδηρος με μικρότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα λέγεται "σφυρήλατος" σίδηρος, ενώ με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα λέγεται "χυτοσίδηρος". Εκτός από τον άνθρακα, ο χάλυβας περιέχει και μερικά άλλα ιχνοστοιχεία (μεταλλοειδή), πολλά από τα οποία έχουν ιδιαίτερη σημασία, όσον αφορά στις μεταλλουργικές ιδιότητες και την αντοχή στη διάβρωση του τελικού προϊόντος (λευκοσιδήρου).

Τρόφιμα με πολύ όξινο χαρακτήρα όπως τα φρούτα και οι χυμοί είναι πολύ πιθανό να διαβρώνουν το εσωτερικό του κουτιού με δυσμενή αποτελέσματα στην υγεία του καταναλωτή.

Ο λευκοσίδηρος, κοινώς τενεκές (tinplate), είναι επικασσιτερωμένο φύλλο μαλακού σιδήρου, με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα (0,03 - 0,13%), το οποίο είναι καλυμμένο και από τις δυο πλευρές του με λεπτό στρώμα κασσιτέρου. Αν και ο λευκοσίδηρος χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1812 στην κατασκευή κονσερβών για τρόφιμα, εξακολουθεί ακόμη και σήμερα να έχει σημαντική θέση στην συσκευασία των τροφίμων (Αρβανιτογιάννης, 2001).

Επίσης, ο λευκοσίδηρος, αποτελείται από επικασσιτερωμένο φύλλο μαλακού σιδήρου, πάχους 0,15 – 0,5 mm, με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα (0,03 – 0,13%), το οποίο είναι κολλημένο και από τις δύο πλευρές του με λεπτό στρώμα κασσιτέρου, πάχους 0,4- 2,5 μm. (Robertson, 1993)

Το πάχος του λευκοσιδήρου που χρησιμοποιείται για την κατασκευή κουτιών για τρόφιμα και ποτά, κυμαίνεται από 0,14 μέχρι 0.41 mm. Ο ηλεκτρολυτικά παρασκευασμένος λευκοσίδηρος είναι ένα «σάντουιτς», το οποίο αποτελείται από εννέα στρώματα. (Robertson, 1993)

Ο συνδυασμός του κασσιτέρου με τον χάλυβα δίνει ένα υλικό με ικανοποιητική μηχανική αντοχή. Κάτω από κανονικές συνθήκες κονσερβοποίησης συνήθως η συγκέντρωση του διαλυόμενου κασσιτέρου δεν υπερβαίνει τα 50 mg/kg ( Αρβανιτογιάννης, 2001).

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

1. Έχει αυξημένη σκληρότητα και επομένως αντοχή στις μηχανικές καταπονήσεις.
2. Είναι από τα λίγα υλικά συσκευασίας τα οποία μπορούν να υποστούν τις υψηλές πιέσεις που αναπτύσσονται κατά την θερμική επεξεργασία.
3. Εξασφαλίζει την πλήρη στεγανότητα στη διεύθυνση του φωτός της υγρασίας, του οξυγόνου και των μικροοργανισμών, εφόσον οι περιέκτες κλειστούν ερμητικά.
4. Παρουσιάζει πολύ καλή αντίσταση στη διάβρωση, αν λακαριστεί σωστά.
5. Μορφοποιείται, λακάρεται και λιθογραφείται εύκολα.
6. Έχει χαμηλό κόστος σε σχέση με άλλα υλικά συσκευασίας.
7. Παρουσιάζει ικανοποιητική εμφάνιση
8. Έχει καλή θερμική αγωγιμότητα.
9. Επηρεάζει ευνοϊκά την εμφάνιση, την οσμή και τη γεύση ορισμένων τροφίμων (Μπλούκας, 2004).

### 3.5.2. Συσκευασία Λευκοσιδήρου

Σημαντικά μερίδια στην αγορά διεκδικεί η λευκοσιδηρά συσκευασία τόσο σε πρωτογενές, όσο και σε δευτερογενές επίπεδο, παρότι δέχεται πιέσεις από άλλες κατηγορίες συσκευασιών, ειδικά για τα τρόφιμα. Οι μελέτες δείχνουν ότι η συσκευασία λευκοσιδήρου χρησιμοποιείται για να συσκευαστούν φρούτα και κομπόστες (σε ποσοστό 95%), ελαιόλαδο, έλαια και λίπη μαγειρικής, τοματοειδή και τυροκομικά.

Τα αποτελέσματα στατιστικών ερευνών αποδεικνύουν ότι η λευκοσιδηρά συσκευασία έχει ουσιαστική και βαρύνουσα συμμετοχή στην ανάπτυξη της εθνικής οικονομίας, αλλά και στην προώθηση των εξαγωγών.

Σύμφωνα με κλαδικές έρευνες που έχουν δημοσιευθεί πρόσφατα από φορείς όπως είναι το Ινστιτούτο Οικονομικών και Βιομηχανικών Ερευνών και εταιρείες όπως η ICAP, η συσκευασία λευκοσιδήρου τηρεί σταθερή θέση στην αγορά για τους εξής λόγους:

- διαθέτει σημαντικό μερίδιο στην ελληνική πρωτογενή παραγωγή και κυρίως στα εξαγωγικά προϊόντα.
- Βρίσκεται σε φάση ανάπτυξης διότι οι μεταποιητικές επιχειρήσεις και η βιομηχανία συγκαταλέγουν το λευκοσίδηρο στα υλικά υψίστης ποιότητας. Στις σχετικές κλαδικές έρευνες αναφέρονται εκτιμήσεις περί περαιτέρω ανάπτυξης και δημιουργίας νέων θέσεων εργασίας.
- Διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην προώθηση και διακίνηση γεωργικών προϊόντων, τα οποία είναι αδύνατο να καταναλωθούν στο σύνολό τους κατά την περίοδο παραγωγής τους.

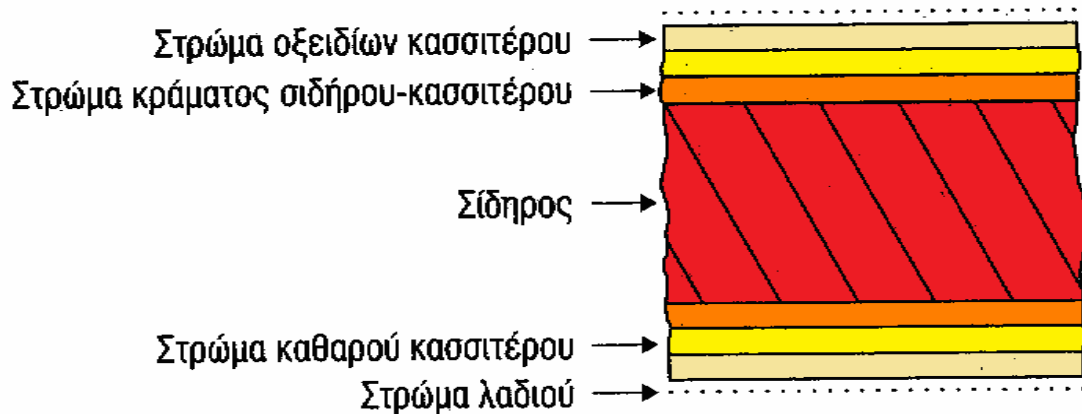
Ο λευκοσίδηρος προτιμάται έναντι άλλων υλικών διότι επιτρέπει τη συσκευασία τροφίμων χωρίς τη χρήση συντηρητικών, θεωρείται ως το πιο υγιεινό υλικό συσκευασίας και επιτρέπει τη συσκευασία αερίων υπό υψηλή πίεση ώστε να μην απαιτείται η χρήση προωθητικών αερίων επιβλαβών για το όζον.

Τα στάδια κατασκευής του λευκοσιδήρου είναι τα εξής:

- α) η επιλογή του σιδήρου με κατάλληλη σύνθεση
- β) η εξέλαση και η διαμόρφωση του σε φύλλο ορισμένου πάχους
- γ) η επικασσιτέρωση
- δ) η παθητικοποίηση
- ε) η λίπανση (Μπλούκας, 2004).

Σε εγκάρσια τομή ενός φύλλου λευκοσιδήρου διακρίνουμε σε κάθε μια από τις πλευρές του, τα εξής στρώματα (σχήμα 4):

- α) το σίδηρο
- β) ένα στρώμα από κράμα σιδήρου – κασσιτέρου
- γ) το στρώμα του κασσιτέρου
- δ) ένα στρώμα από οξειδία κασσιτέρου και χρωμίου, γνωστό ως στρώμα παθητικοποίησης
- ε) ένα λεπτό στρώμα λαδιού (Μπλούκας, 2004).



Σχήμα 4. Δομή της εγκάρσιας τομής του ηλεκτρολυτικού λευκοσιδήρου.  
 (Robertson, 1993, Tselesh, 2007, Μπλούκας 2004)

#### 4. Διάβρωση

##### Ορισμός

Από μακροχρόνιες παρατηρήσεις διαπιστώθηκε ότι οι μεταλλικές κατασκευές αλλά και γενικότερα όλα τα χρησιμοποιούμενα υλικά όταν εκτίθενται ακόμη και σε φυσικό περιβάλλον υφίστανται καταστροφή ή και μείωση της αντοχής τους, πράγμα που είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων με το περιβάλλον τους. Για τα φαινόμενα αυτά χρησιμοποιείται γενικά ο όρος διάβρωση. Αν και ο όρος διάβρωση χρησιμοποιήθηκε αρχικά από πολλούς ερευνητές για να αποδώσουν τη φθορά που προκαλείται, για παράδειγμα, από την επίδραση των καιρικών συνθηκών σε σκυρόδεμα, ξυλεία ή τις ρωγμές στα πλαστικά, δηλαδή σε μη μεταλλικά υλικά, τα μέταλλα θεωρούνται σήμερα ως τα κατ' εξοχή υλικά που παθαίνουν διάβρωση (Παπαστεργιάδης, 1996).

Ο γενικός ορισμός για τη διάβρωση, όπως προκύπτει από τον συνδυασμό των ορισμών που δόθηκαν στα πλαίσια του Διεθνούς Συμβουλίου για την Διάβρωση (International Corrosion Council), της Ευρωπαϊκής Ομοσπονδίας Διάβρωσης (European Federation of Corrosion), είναι ο ακόλουθος:

**«Διάβρωση είναι κάθε αυθόρμητη, ακόμη και εκβιασμένη, χημικής, ηλεκτροχημικής, φυσικής, μηχανικής, βιολογικής φύσης διεργασία αλλοίωσης της επιφάνειας [εξωτερικής και εσωτερικής(πόροι)] των υλικών, που οδηγεί σε απώλεια υλικών».**

Για τα μέταλλα: «διάβρωση» είναι η αντίδραση ενός μετάλλου ή κράματος με το περιβάλλον του, προς σχηματισμό μιας μεταλλικής ένωσης, η οποία μπορεί να είναι στερεή ή να διαλυθεί στο διαβρωτικό μέσο. (Σκουλικίδης, 2000)

## 4.1. Είδη διάβρωσης

Όταν ένα μέταλλο έρθει σε επαφή με ένα υλικό με το οποίο μπορεί να αντιδράσει τότε αρχίζει μία διεργασία που το αποτέλεσμά της είναι λίγο πολύ καταστροφικό για το μέταλλο. (Αντωνόπουλος 1984).

Οι κυριότεροι τύποι διάβρωσης είναι οι εξής:

1. ομοιόμορφη (uniform)
2. σημειακή ή βελονοειδή (pitting)
3. μεταξύ κρυσταλλιτών ή περικρυσταλλική (intergranular)
4. εκλεκτική (selective leaching)
5. διάβρωση με σχισμές (crevice)
6. διάβρωση εξαιτίας τάσεων (stress corrosion)
7. γαλβανική διάβρωση (galvanic)
8. σπηλαιώδης διάβρωση (Sastri, 1998)

### 4.1.1. Μηχανισμός της διάβρωσης στα δοχεία τροφίμων

#### Λευκά εσωτερικώς δοχεία

Μια πρώτη μελέτη πάνω στο μηχανισμό της διάβρωσης, έγινε στο διάστημα 1926-1928. Τότε βρέθηκε ότι ο κασσίτερος συμπεριφερόταν ανοδικά στον σίδηρο, αλλά θεωρείτο ότι αυτό συμβαίνει μόνο σε ισχυρούς ηλεκτρολύτες. Στα λευκοσιδηρά δοχεία η μεταλλική επιφάνεια, που είναι εκτεθειμένη, αποτελείται από μια μεγάλη επιφάνεια κασσιτέρου και μια μικρή συνολική επιφάνεια εκτεθειμένου χάλυβα, η οποία είναι γνωστή σαν πόροι. Οι πόροι υπάρχουν ακόμη και σε λευκοσιδηρούς με πλούσια επικάλυψη (και στον hot dipped και στον ηλεκτρολυτικό). Εκτεθειμένος χάλυβας επίσης βρίσκεται στις ραφές και γύρω στα σημεία των νευρώσεων και των ξεχειλωμάτων. Όταν τα δύο μέταλλα, ο κασσίτερος και ο σίδηρος, βρίσκονται μαζί σε κάποιο αραιωμένο όξινο μέσον, ο σίδηρος γίνεται άνοδος και αρχίζει η διαλυτοποίησή του, ενώ ο κασσίτερος γίνεται κάθοδος και το υδρογόνο απελευθερώνεται πάνω σ αυτόν.

Αυτό συμβαίνει επειδή ο κασσίτερος θεωρείται περισσότερο αδρανής από τον σίδηρο, πράγμα που σημαίνει ότι ο κασσίτερος έχει μεγαλύτερο θετικό δυναμικό από τον σίδηρο, στην ηλεκτροχημική σειρά.

Παρόμοιες συνθήκες εμφανίζονται στην περίπτωση των κονσερβοποιημένων τροφίμων. Εδώ, το περιεχόμενο της κονσέρβας θεωρείται ως ηλεκτρολύτης. Στις κονσέρβες τροφίμων, αρχικά ο σίδηρος θα είναι άνοδος και ο κασσίτερος κάθοδος, ενώ, αργότερα, η πολικότητα του ζευγαριού κασσιτέρου-σιδήρου αντιστρέφεται και ο κασσίτερος γίνεται άνοδος και ο σίδηρος κάθοδος.

Μελέτη της συμπεριφοράς της διάβρωσης σε μια κονσέρβα με τρόφιμα έδειξε ότι, όταν σχηματίζονται απλά κατιόντα, ο κασσίτερος είναι καθοδικός για τον σίδηρο, αλλά, όταν σχηματίζονται σταθερές ανιονικές ενώσεις του κασσιτέρου, το δυναμικό του κασσιτέρου μπορεί να μειωθεί σε κάποια τιμή, κάτω απ αυτή του σιδήρου. Έτσι, ο κασσίτερος γίνεται άνοδος και αρχίζει η διαλυτοποίηση. Με αυτό τον τρόπο, ο κασσίτερος ενεργεί σαν άνοδος, η οποία διαλύεται σε βάρος του σιδήρου. Η ταχύτητα της εσωτερικής διάβρωσης μιας κονσέρβας, έχει συσχετισθεί με την αντίσταση στη διάβρωση του κασσιτέρου και το ψηλό δυναμικό του, έναντι του υδρογόνου.

Επίσης, αποδείχθηκε ότι, το υδρογόνο που απελευθερώνεται σε μια κονσέρβα, μπορεί να διαπεράσει το φύλλο του λευκοσιδήρου.

#### 4.2. Διάβρωση αλακάριστων κονσερβών λευκοσιδήρου

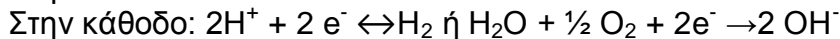
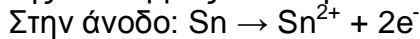
Στις αλακάριστες κονσέρβες λευκοσιδήρου, ο σίδηρος καλύπτεται και από τις δύο επιφάνειες με στρώμα κασσιτέρου. Στις κονσέρβες αυτές διακρίνουμε δύο περιπτώσεις διάβρωσης:

- A) τη διάλυση του κασσιτέρου, που οδηγεί στην αποκασσιτέρωση και
- B) τη διάλυση του σιδήρου, που οδηγεί σε διάβρωση με βελονισμό.

Όταν στην επικασσιτέρωση της εσωτερικής επιφάνειας της κονσέρβας υπάρχουν ασυνέχειες από πόρους, αμυχές ή εκδορές, με τρόπο ώστε ο σίδηρος να είναι εκτεθειμένος και να έρχεται σε επαφή με το περιεχόμενο προϊόν, τότε δημιουργείται γαλβανικό στοιχείο μεταξύ του σιδήρου και του κασσιτέρου. Στο γαλβανικό αυτό στοιχείο το μέταλλο που ενεργεί ως άνοδος (αρνητικό ηλεκτρόδιο) διαλύεται και προστατεύει την κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο). (Gray et al., 1987)

Όμως το είδος της διάβρωσης που θα λάβει χώρα σε μία αλακάριστη κονσέρβα λευκοσιδήρου εξαρτάται από τη φύση του συσκευασμένου προϊόντος, η οποία καθορίζει αν ο κασσίτερος ενεργεί ως άνοδος ή ως κάθοδος. Ορισμένα συστατικά των τροφίμων σχηματίζουν με τον κασσίτερο διαλυτά σύμπλοκα. Αυτά μειώνουν τη δραστηριότητα των ιόντων  $\text{Sn}^{2+}$  με τα οποία ο κασσίτερος βρίσκεται σε ισορροπία, με αποτέλεσμα να αντιστρέφεται η ηλεκτροχημική σειρά μεταξύ κασσιτέρου και σιδήρου. (Gray et al., 1987)

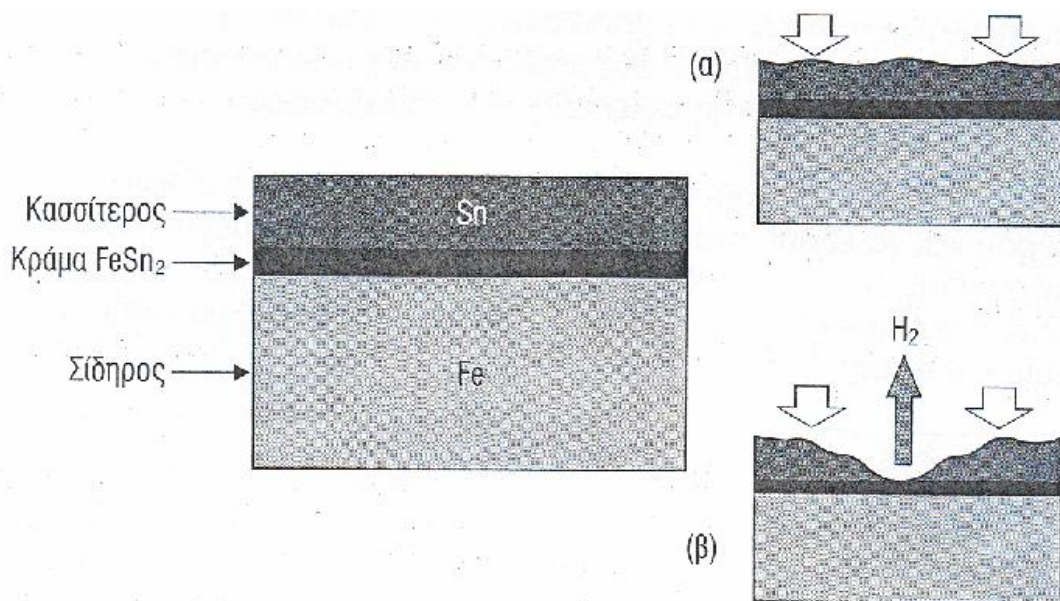
Η διάλυση του κασσιτέρου έχει ως αποτέλεσμα την αποκασσιτέρωση της κονσέρβας κατά την οποία λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω αντιδράσεις:



και έχει δυο θετικές επιδράσεις στο συσκευασμένο προϊόν

1. Προσφέρει ηλεκτροχημική προστασία στο σίδηρο από τη διάβρωση. Ο σίδηρος αποτελεί το βασικό δομικό στοιχείο της κονσέρβας και η διάβρωσή του προκαλεί έντονα προβλήματα στην ποιότητα του προϊόντος.
2. Δημιουργείται αναγωγικό περιβάλλον κατά το οποίο το οξυγόνο που παραμένει στο εσωτερικό της κονσέρβας τη στιγμή μετά το ερμητικό της κλείσιμο καταναλώνεται γρήγορα σύμφωνα με την αντίδραση. Έτσι, περιορίζεται η οξείδωση του προϊόντος και προστατεύονται το χρώμα, το άρωμα και τα θρεπτικά του στοιχεία (Ahmad, 2006).

**1. Αποκασσιτέρωση.** Κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό της κονσέρβας, τις περισσότερες φορές ο κασσίτερος ενεργεί ως άνοδος με αποτέλεσμα να διαλύεται και να προστατεύει το σίδηρο που ενεργεί ως κάθοδος (σχήμα 5). (Ahmand, 2006)



Σχήμα 5. Αποκασσιτέρωση αλακάριστων κονσερβών. α) κανονική, β) ταχεία (Μπλούκας, 2004)

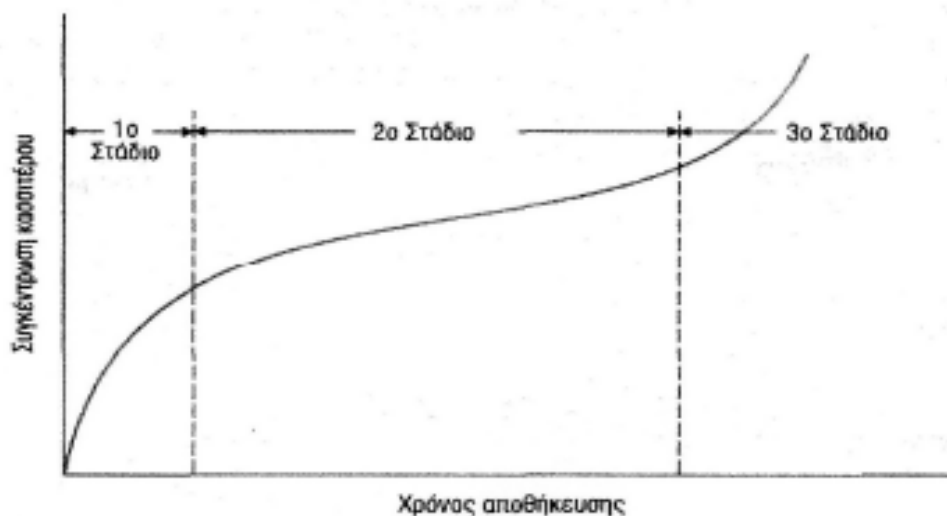
Η αποκασσιτέρωση των αλακάριστων κονσερβών διακρίνεται σε κανονική και ταχεία.

A. Η κανονική αποκασσιτέρωση χαρακτηρίζεται από βραδεία μεταφορά κασσιτέρου στο προϊόν. Λαμβάνει χώρα: α) σε προϊόντα με χαμηλό pH, όπως οι κονσέρβες φρούτων, εσπεριδοειδών, ροδάκινου και βερίκοκου, που είναι πλούσια σε τρυγικό, κιτρικό και οξαλικό οξύ και β) σε προϊόντα πλούσια σε θειούχα αμινοξέα, όπως διάφορα λαχανικά, κρέας, ψάρια και γαλακτοκομικά προϊόντα. (Gray et al., 1987; Μπλούκας, 2004)

B. Η ταχεία αποκασσιτέρωση στις αλακάριστες κονσέρβες συμβαίνει, όταν: α) το στρώμα του κασσιτέρου στο λευκοσίδηρο είναι πολύ λεπτό, β) το προϊόν είναι έντονα διαβρωτικό και γ) στο προϊόν απαντούν επιταχυντές διάβρωσης, κυρίως νιτρικά, ανθοκυανίνες που χρωματίζουν έντονα το προϊόν. Χαρακτηριστικά προϊόντα στα οποία συμβαίνει ταχεία αποκασσιτέρωση αποτελούν τα προϊόντα της ντομάτας, ο χυμός λεμονιού, τα μούρα, οι φράουλες, τα πράσινα φασολάκια, το σπανάκι και το σπαράγγι. (Gray et al., 1987)



Στάδια αποκασιτέρωσης: Η αποκασιτέρωση μιας αλακάριας κονσέρβας που περιέχει όξινα τρόφιμα συντελείται σε τρία στάδια (σχήμα 6):

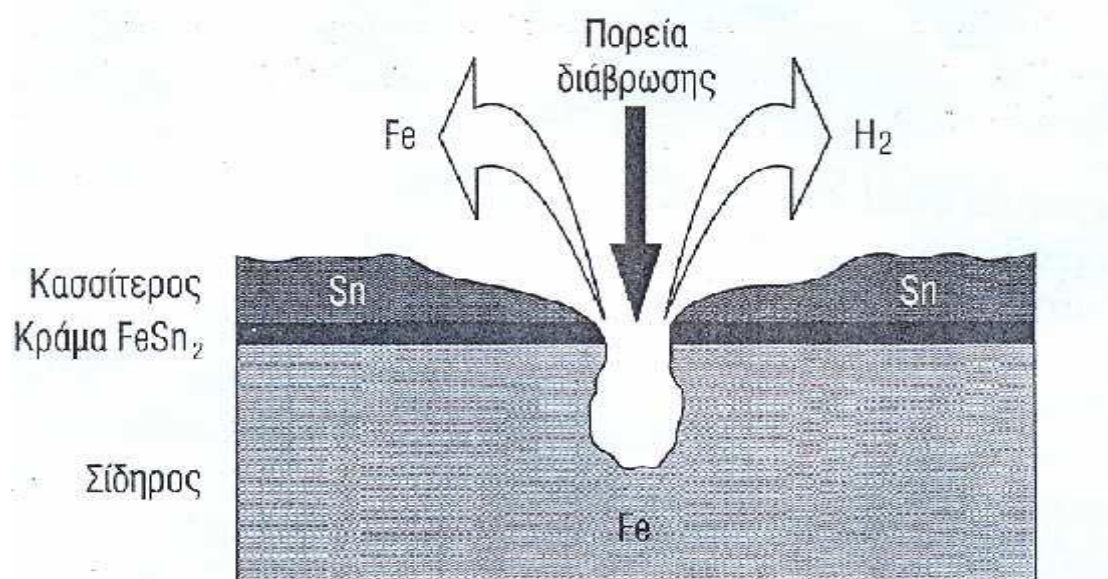


Σχήμα 6: Στάδια διάβρωσης στην αλακάρια κονσέρβα (Ραφαηλίδης, 2004)

Το πρώτο στάδιο αποκασιτέρωσης αρχίζει αμέσως μετά το γέμισμα και το κλείσιμο της κονσέρβας που το προϊόν έρχεται σε επαφή με τον λευκοσίδηρο. Στη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας και τις πρώτες 4-15 ημέρες της αποθήκευσης ο ρυθμός αποκασιτέρωσης στην αλακάρια κονσέρβα είναι υψηλός, επειδή στο εσωτερικό της κονσέρβας υπάρχει μικροποσότητα οξυγόνου. Αυτό εξουδετερώνει τα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται παραγωγή αερίου υδρογόνου. Μετά την εξάντληση του οξυγόνου και τη δημιουργία αναερόβιων συνθηκών στο εσωτερικό της κονσέρβας η αποκασιτέρωση συνεχίζεται με τον ίδιο περίπου ρυθμό, μέχρις ότου εξαντληθούν και άλλες ουσίες, που δρουν ως αποπολωτές. Στη συνέχεια η αποκασιτέρωση προχωρεί, για μεγάλη χρονική περίοδο που διαρκεί μέχρι και δυο έτη, με βραδύ ρυθμό και μικρή ταχύτητα έκλυσης υδρογόνου. Όταν όμως με τη συνεχιζόμενη αποκασιτέρωση αποκαλυφθούν μεγάλες επιφάνειες χάλυβα, τότε η προστασία που προσφέρει ο κασιτέρος στο σίδηρο δεν είναι αποτελεσματική. Στο στάδιο αυτό αρχίζει να διαλύεται ο σίδηρος με έκλυση μεγάλης ποσότητας υδρογόνου, η οποία προκαλεί τη διόγκωση της κονσέρβας (Robertson, 1998).

2. Διάβρωση με βελονισμό. Αν κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό της κονσέρβας ο κασιτέρος ενεργεί ως κάθοδος (θετικό ηλεκτρόδιο), τότε παραμένει ανέπαφος, ενώ ο σίδηρος διαλύεται και η κονσέρβα διαβρώνεται με βελονισμό (σχήμα 7). (Turner, 1998).

Η διάβρωση των αλακάριας κονσερβών με βελονισμό λαμβάνει χώρα: α) σε προϊόντα με έντονη διαβρωτική ικανότητα, όπως τα προϊόντα σε άλμη και ξίδι, β) στα αεριούχα αναψυκτικά, ιδιαίτερα αυτά τα οποία στη σύνθεσή τους περιέχουν φωσφορικό οξύ και γ) στις κονσέρβες αχλαδιών και προϊόντων που περιέχουν αχλάδι. (Gray et al., 1987)



Σχήμα 7. Διάβρωση αλακάριστης κονσέρβας με βελονισμό. (Μπλούκας, 2004)

## 5. Ροδάκινο

Τα ροδάκινα που παράγονται στον τόπο μας εκτός από μια δροσερή γευστική απόλαυση που μας προσφέρουν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, μας παρέχουν επίσης απλόχερα πολύτιμες δραστικές ουσίες που θωρακίζουν τον οργανισμό μας. Το ροδάκινο αποτελεί καλή πηγή διαλυτών φυτικών ινών, συμβάλλοντας έτσι στη μείωση της LDL-χοληστερόλης. Επομένως, είναι ιδανικό για όσους προσέχουν τη διατροφή τους καθώς προσφέρει λίγες θερμίδες και μεγάλη ποσότητα βιταμινών.



Σχήμα 8: Απεικόνιση των ροδάκινων.

Τα ροδάκινα εκτός από το γεγονός ότι καταναλώνονται νωπά, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, έχουν και βιομηχανική χρήση καθώς αποτελούν πρώτη ύλη για μια σειρά γευστικών απολαύσεων όπως κομπόστες, χυμούς, μαρμελάδες και λικέρ. Η ιστορία του βιομηχανικού ροδάκινου ξεκινάει ουσιαστικά μετά το 1970, με την εισαγωγή αμερικάνικων ποικιλιών. Σήμερα παράγονται περίπου 550.000 τόνοι κάθε χρόνο και οι 400.000 (περίπου) απορροφώνται απ την βιομηχανία.

## 5.1. Η ροδακινιά στην Ελλάδα

### 5.1.1. Ιστορικό και προέλευση

Το λατινικό της όνομα είναι *Prunus persica*. Ανήκει στην οικογένεια Rosaceae και την υποοικογένεια rupoideae. Η ροδακινιά κατάγεται από την Κίνα, όπου απαντάται αυτοφυής και από εκεί διαδόθηκε στην Περσία, Μικρά Ασία και Ελλάδα. Στην χώρα μας η καλλιέργειά της υπολογίζεται ότι ξεκίνησε το 400 – 300 π.Χ. Η καλλιέργεια της ροδακινιάς, θεωρείται μια από τις σημαντικότερες της χώρας μας, μετά από εκείνη της ελιάς και των εσπεριδοειδών, η συνολική παραγωγή της οποίας ανέρχεται περί τους 1.000.000 τόνους/έτος. Συμμετέχουν, τα επιτραπέζια με ποσοστό 40 %, τα βιομηχανικά ροδάκινα ή συμπύρηνια με ποσοστό 60% περίπου. Από τα επιτραπέζια, το 25%, αφορά ροδάκινα με χνούδι και το 15% νεκταρίνια ή μηλοροδάκινα. Άλλες χώρες της Ευρώπης που παράγουν σημαντικές ποσότητες ροδάκινων είναι η Ιταλία, η Ισπανία και η Γαλλία. Η Ιταλία κυριαρχεί στο επιτραπέζιο ροδάκινο ενώ η Ισπανία και η Γαλλία παράγουν σημαντικές ποσότητες υπερπρώιμου ροδάκινου. Η χώρα μας δυστυχώς, ενώ έχει την δυνατότητα, δεν παράγει σχεδόν καθόλου ροδάκινα εκτός εποχής, με αποτέλεσμα οι ανταγωνίστριες χώρες να μπαίνουν πρώτες στις καλύτερες αγορές και επιπλέον να πραγματοποιούνται και εισαγωγές πρώιμων ροδάκινων από την Ισπανία κυρίως. (Μιλτιάδης Βασιλακάκης, 2004)

### 5.1.2. Είδη και βοτανικά χαρακτηριστικά

1. *Prunus persica* (κοινή ροδακινιά)
2. *Prunus davidiana* (ροδακινιά του David)
3. *Prunus ferghanensis*
4. *Prunus kansuensis*
5. *Prunus andersonii*

Το δέντρο που έδωσε τις καλλιεργούμενες ποικιλίες είναι το *Prunus persica*. Το δέντρο είναι μάλλον μέτριας ανάπτυξης (ύψος 4-6 μέτρα) και σχετικά βραχύβιο (25-30 έτη). Έχει ριζικό σύστημα πλούσιο και μέτριου βάθους, βλαστούς με χρώμα στην αρχή ερυθροπράσινο και κατόπιν κάστανο και ο φλοιός τους τελικά σχίζεται. Οι οφθαλμοί διακρίνονται εύκολα σε βλαστοφόρους και ανθοφόρους. Κάθε ανθοφόρος δίνει ένα άνθος (απλός ή μονανθής). Ο καρπός της ροδακινιάς είναι δρύπη. Όταν έχει χνούδι λέγεται κοινό ροδάκινο ενώ όταν δεν έχει, λέγεται νεκταρίνι. Τα φύλλα είναι λογχοειδή, πριονωτά και χωρίς τρίχες.

### 5.1.3. Κλίμα και έδαφος

Η ροδακινιά είναι δέντρο της εύκρατης ζώνης και μπορεί να αναπτυχθεί ικανοποιητικά όταν η ελάχιστη θερμοκρασία δεν πέφτει κάτω από -15°C και η μέγιστη δεν υπερβαίνει τους 35°C.

Για την διακοπή του λήθαργου των οφθαλμών της είναι απαραίτητες οι χαμηλές θερμοκρασίες (<7°C). Οι απαιτήσεις σε ώρες χαμηλών

θερμοκρασιών των βλαστοφόρων και ανθοφόρων οφθαλμών είναι περίπου 600 ώρες.

Η ροδακινιά έχει μεγάλες απαιτήσεις σε νερό κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και γι' αυτό δεν νοείτε σπωρώντας ροδακινιάς χωρίς άρδευση. Τα καταλληλότερα εδάφη για τη ροδακινιά είναι τα ελαφρά ως μέσης σύστασης. Δεν αναπτύσσεται καλά στα βαριά εδάφη γιατί δεν στραγγίζουν και δεν αερίζονται καλά και την άνοιξη παρατηρείται μια γενική χλώρωση στα φύλλα. Στα αλκαλικά εδάφη ο σπωρώντας θα υποφέρει μόνιμα από έλλειψη σιδήρου. (Μιλτιάδης Βασιλακάκης, 2004)

## 5.2. Ποικιλίες ροδακινιάς

Οι τρεις βασικές κατηγορίες ροδακινιών είναι α) τα επιτραπέζια ροδάκινα (Mayflower, Springtime, Cardinal, η Elbreta, η Hale κ.α.) β) τα ροδάκινα που προορίζονται για κονσερβοποίηση ( Adriatica, Tabana, Carson, Andros, Baby Gold 5 κ.α.) γ) μηλοροδάκινα ή νεκταρίνια (Anderson, Aurelio, Fairlane, Flavor Top, Red Diamond κ.α.).

Διακρίνονται σε λευκόσαρκες και κιτρινόσαρκες ποικιλίες, (ανάλογα με το χρώμα της σάρκας) καθώς και σε εκπύρηνες ή συμπύρηνες, ανάλογα με το αν αποκολλάται εύκολα ή όχι η σάρκα από τον πυρήνα. Το κίτρινο και το πορτοκαλί χρώμα δεν φαίνεται να έχει ιδιαίτερη σημασία στα επιτραπέζια ροδάκινα. Στα κονσερβοποιήσιμα βιομηχανικά όμως, έχει ιδιαίτερη σημασία, δεδομένου ότι υπάρχουν δύο τύποι, αυτός της Καλιφόρνιας με το κίτρινο-χρυσό χρωματισμό και αυτός της Νοτίου Αφρικής με το σκούρο βερικοκί χρώμα. Οι ασχολούμενοι με τη διατροφή υποστηρίζουν ότι όσο πιο σκούρος ο χρωματισμός ενός καρπού, τόσο μεγαλύτερη η διατροφική του αξία (πλουσιότερος σε καροτένια). ([www.laosver.gr](http://www.laosver.gr))



Σχήμα 9: Απεικόνιση των λευκόσαρκων –κιτρινόσαρκων ποικιλιών.

### 5.3. Ποικιλίες ροδακινιάς που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία

#### 5.3.1. Κονσερβοποιήσιμες ποικιλίες (Συμπύρηνες)



Σχήμα 10 : Φωτογραφία από συμπύρηνο ροδάκινο

Οι ποικιλίες αυτές, που καλλιεργούνται κυρίως για την παρασκευή κομπόστας, πρέπει να έχουν τα πιο κάτω καρπολογικά χαρακτηριστικά:

Ο καρπός τους πρέπει να έχει σχήμα σφαιρικό και ομοιόμορφο (μέσο μέγεθος 55 έως 75 mm). Η σάρκα να είναι βαθυκίτρινη, χωρίς ίχνος κόκκινης απόχρωσης γύρω από τον πυρήνα, συμπύρηνη, συνεκτική, καλής υφής, γευστική και αρωματική, με ομοιόμορφη ωρίμανση. Ο πυρήνας να είναι μικρός και στρογγυλός, χωρίς βαθιές γλυφές, κατάλληλος για μηχανική εκπυρήνωση.

**Οι πιο αξιόλογες ποικιλίες από αυτές είναι οι ακόλουθες.**

**Adriatica:** Ο καρπός της έχει μέτριο μέγεθος, ο φλοιός είναι κίτρινος με κόκκινο επίχρωμα. Η σάρκα είναι κίτρινη και με καλή γεύση. Ωριμάζει κατά το δεύτερο δεκαήμερο του Ιουλίου. Σαν δέντρο είναι μέτρια ζωνηρή και σταθερά πολύ παραγωγική. Χαρακτηρίζεται από μικρή καρπόπτωση, λίγο πριν απ' τη συγκομιδή. Θεωρείται ποικιλία καλής ποιότητας και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

**Tabana:** Ο καρπός έχει μέτριο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό. Ο φλοιός είναι κίτρινος με κόκκινο επίχρωμα. Η σάρκα είναι κίτρινη και με πολύ καλή γεύση. Ωριμάζει στις αρχές του δεύτερου δεκαήμερου του Ιουλίου. Σαν δέντρο είναι μέτρια ζωνηρή και σταθερά πολύ παραγωγική. Θεωρείται πολύ καλής ποιότητας και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

**Andros:** Ο καρπός της έχει μέτριο έως μεγάλο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό. Ο φλοιός είναι κίτρινος με κόκκινο επίχρωμα. Η σάρκα είναι ανοιχτοκίτρινη με ελαφρά κόκκινη απόχρωση γύρω απ' τον πυρήνα, που δεν επηρεάζει την ποιότητα της κομπόστας και με πολύ καλή γεύση. Ωριμάζει κατά το δεύτερο δεκαήμερο του Αυγούστου. Σαν δέντρο είναι ζωνηρή και παραγωγική. Θεωρείται ποικιλία εκλεκτής ποιότητας. Είναι ανθεκτική στην ίωση σάρκα και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

**Evert:** Ποικιλία ζωνηρή και παραγωγική με σρόγγυλο καρπό μεσαίου μεγέθους και κίτρινου χρώματος. Ημερομηνία ωρίμανσης: 20/8 – 30/8

**Caterina:** Ποικιλία μέτριας ζωηρότητας και υψηλής παραγωγικότητας. Καρπός καλής ποιότητας, στρόγγυλος, με μεγάλο μέγεθος και κίτρινο χρώμα. Ημερομηνία ωρίμανσης: 5/7 – 15/7.

**Baby Gold 5:** Ο καρπός της έχει μέτριο έως μεγάλο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό. Ο φλοιός είναι κίτρινος με κόκκινο επίχρωμα. Η σάρκα είναι κίτρινη με ελαφρά κόκκινη απόχρωση γύρω απ' τον πυρήνα, που δεν επηρεάζει την ποιότητα της κομπόστας και με πολύ καλή γεύση. Ωριμάζει κατά το πρώτο δεκαήμερο του Αυγούστου. Σαν δέντρο είναι ζωηρή και παραγωγική. Θεωρείται ποικιλία πολύ καλής ποιότητας και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

**Baby Gold 6:** Η ποικιλία αυτή φέρει τα χαρακτηριστικά της Baby Gold 5 και διαφέρει μόνον ως προς τον χρόνο ωρίμανσης των καρπών της. Ωριμάζει πέντε μέρες μετά την Baby Gold 5.

**Baby Gold 7:** Ο καρπός της έχει μέτριο ως μεγάλο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό. Ο φλοιός είναι κίτρινος με κόκκινο επίχρωμα. Η σάρκα είναι κιτρινοπορτοκαλί με ελαφρά κόκκινη επίχρωση γύρω απ' τον πυρήνα, που δεν επηρεάζει την ποιότητα της κομπόστας και με πολύ καλή γεύση. Ωριμάζει πριν από την Andross και απ' την Baby Gold 6. Σαν δέντρο είναι ζωηρή και παραγωγική. Θεωρείται ποικιλία πολύ καλής ποιότητας και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

**Baby Gold 9:** Ο καρπός της έχει μέτριο έως μεγάλο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό. Ο καρπός έχει χρώμα κίτρινο με κόκκινο επίχρωμα. Η σάρκα είναι πορτοκαλί, με νευρώσεις, και πολύ αρωματική. Ωριμάζει κατά τα τέλη Αυγούστου με αρχές Σεπτεμβρίου. Σαν δέντρο είναι μέτρια ζωηρή και παραγωγική. Θεωρείται ποικιλία πολύ καλής ποιότητας και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

**Carson:** Ο καρπός της έχει μέτριο έως μεγάλο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό ή ελαφρά επίμηκες. Ο φλοιός είναι κίτρινος με ελαφρά κόκκινο επίχρωμα. Η σάρκα είναι βαθυκίτρινη με ελαφρά πράσινη απόχρωση γύρω απ' τον πυρήνα, συνεκτική και με πολύ καλή γεύση. Ωριμάζει τέλη Ιουλίου με αρχές Αυγούστου. Σαν δέντρο είναι ζωηρή και μέτρια παραγωγική. Θεωρείται ποικιλία μέτριας έως καλής ποιότητας και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

**Loadel:** Ο καρπός της έχει μέτριο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό. Ο φλοιός είναι κίτρινος με κόκκινο επίχρωμα. Η σάρκα είναι βαθυκίτρινη και με πολύ καλή γεύση. Ωριμάζει τέλη Ιουλίου με αρχές Αυγούστου. Σαν δέντρο είναι ζωηρή και παραγωγική. Χαρακτηρίζεται από μικρό ποσοστό σχισμένων πυρήνων, περίπου 15- 20%. Θεωρείται ποικιλία καλής ποιότητας και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

**Vivian:** Ο καρπός της έχει μέτριο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό. Ο φλοιός της είναι κίτρινος με κόκκινο-ιώδες επίχρωμα, που καλύπτει μικρό μέρος της επιφάνειας του καρπού. Η σάρκα είναι χρυσοκίτρινη, γευστική και αρωματική. Ωριμάζει κατά τα τέλη Ιουλίου. Σαν δέντρο είναι ζωηρή και μέτρια παραγωγική. Παρουσιάζει ευαισθησία στην ίωση Sharka και χρειάζεται αραίωμα καρπών. Συνιστάται ως υποκείμενο της, το GF 677. Θεωρείται ποικιλία πολύ καλής ποιότητας και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

**Carolyn:** Ο καρπός έχει μέτριο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό, με χαρακτηριστική ραφή και θηλή. Ο φλοιός έχει χρώμα κιτρινοπορτοκαλί με κόκκινο επίχρωμα. Η σάρκα είναι βαθυκίτρινη με ελαφρά κόκκινη απόχρωση γύρω απ' τον πυρήνα, που δεν επηρεάζει την ποιότητα της κομπόστας και έχει καλή γεύση. Ωριμάζει κατά τα τέλη του δεύτερου δεκαήμερου του Αυγούστου. Σαν δέντρο είναι πολύ ζωηρή και παραγωγική. Χαρακτηρίζεται

απ' ανομοιόμορφη ωρίμανση καρπών, κυρίως λόγω προσβολής απ' την ίωση Sharka και καρπόπτωση κατά την περίοδο της συγκομιδής. Θεωρείται ποικιλία μέτριας έως καλής ποιότητας και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

**Everest:** Ο καρπός της έχει μέτριο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό. Ο φλοιός είναι κίτρινος με ελαφρά κόκκινο επίχρωμα. Η σάρκα είναι κίτρινη μ' ελαφρά κόκκινη απόχρωση γύρω απ' τον πυρήνα, που δεν επηρεάζει την ποιότητα της κομπόστας, συνεκτική, και με πολύ καλή γεύση. Ωριμάζει κατά τα τέλη Αυγούστου. Σαν δέντρο είναι μέτρια ζωηρή και παραγωγική. Θεωρείται ποικιλία πολύ καλής ποιότητας και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

**Fortouna:** Ο καρπός της έχει μέτριο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό. Ο φλοιός είναι κίτρινος με κόκκινο επίχρωμα. Η σάρκα είναι χρυσοκίτρινη με ελαφρά πράσινη απόχρωση γύρω απ' τον πυρήνα, συνεκτική, γευστική και αρωματική. Ωριμάζει κατά το τρίτο δεκαήμερο του Ιουλίου. Σαν δέντρο είναι ζωηρή και παραγωγική. Θεωρείται ποικιλία αρκετά καλής ποιότητας και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

**Dixon:** Ο καρπός της έχει μέτριο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό-ωοειδές. Ο φλοιός είναι βαθυκίτρινος με κόκκινο επίχρωμα. Η σάρκα είναι κιτρινοπορτοκαλί με ελαφρά κόκκινη απόχρωση γύρω απ' τον πυρήνα, μάλλον μαλακή κατά την υπερωρίμανση και έχει πολύ καλή γεύση. Ωριμάζει κατά τα τέλη Ιουλίου. Σαν δέντρο είναι ζωηρή και παραγωγική. Χαρακτηρίζεται από ψηλό ποσοστό σχισμένων πυρήνων. Θεωρείται ποικιλία καλής ποιότητας και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

**Halford:** Ο καρπός της έχει μέτριο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό με μικρή θηλή. Ο φλοιός είναι κίτρινος με κόκκινο επίχρωμα στην πλευρά, που βλέπει ο ήλιος. Η σάρκα είναι κίτρινη μ' ελαφρά απόχρωση γύρω απ' τον πυρήνα, συνεκτική, γευστική και αρωματική. Ωριμάζει κατά τα τέλη Αυγούστου. Σαν δέντρο είναι ζωηρή και παραγωγική. Χαρακτηρίζεται από καρπόπτωση, λίγο πριν ή κατά την συγκομιδή. Θεωρείται ποικιλία καλής ποιότητας και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

**Starn:** Ο καρπός της έχει μέτριο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό με μικρή θηλή. Ο καρπός είναι κίτρινος έως κιτρινοπράσινος με επίχρωμα κόκκινο. Η σάρκα είναι κίτρινη, συνεκτική και με καλή γεύση. Ωριμάζει κατά το πρώτο δεκαήμερο του Σεπτεμβρίου. Σαν δέντρο είναι ζωηρή και μέτρια παραγωγική. Χαρακτηρίζεται από καρπόπτωση κατά την συγκομιδή. Θεωρείται ποικιλία καλής ποιότητας και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

**Klamt:** Ο καρπός της έχει μέτριο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό. Ο φλοιός είναι χρυσοκίτρινος με κόκκινο επίχρωμα κατά θέσεις. Η σάρκα είναι κίτρινη, γευστική και πολύ αρωματική. Ωριμάζει κατά το δεύτερο δεκαήμερο του Αυγούστου. Σαν ποικιλία είναι αρκετά ζωηρή και παραγωγική. Είναι ευαίσθητη στην ίωση Sharka. Θεωρείται ποικιλία καλής ποιότητας και κατάλληλη για κονσερβοποίηση.

Από τις παραπάνω ποικιλίες συμπύρηνων ροδάκινων οι ποιοτικότερες, όσον αφορά την καταλληλότητα τους για κονσερβοποίηση είναι η Fortouna, η Loadel, η Vivian, η Andross, η Clamt, η Evert, η Clamt, και η Caterina και ακολουθούν η Baby Gold 6, η Halford και η Carolyn. (Ποντίκης, 1996)

### 5.3.2. Κονσερβοποιήσιμες ποικιλίες (Εκπύρηνες)



Σχήμα 11 : Φωτογραφία από εκπύρηνο ροδάκινο.

Οι πλέον διαδεδομένες ποικιλίες από τα εκπύρηννα ροδάκινα, οι οποίες κονσερβοποιούνται είναι οι ακόλουθες:

**Golden Jubilee:** Ο καρπός της έχει μεγάλο μέγεθος και σχήμα επίμηκες. Ο φλοιός έχει χρώμα ανοικτό κίτρινο, με ελαφρά κόκκινη απόχρωση. Η σάρκα είναι κίτρινη, εκπύρηνη και μέτρια συνεκτική. Ωριμάζει κατά το δεύτερο δεκαήμερο του Ιουλίου. Σαν δέντρο είναι μέτρια ζωηρή και μέτρια παραγωγική. Θεωρείται ποικιλία καλής ποιότητας, κατάλληλη για νωπή κατανάλωση και κονσερβοποίηση.

**Redhaven:** Ο καρπός της έχει μέτριο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό. Ο φλοιός έχει χρώμα κίτρινο με βαθύ κόκκινο επίχρωμα. Η σάρκα είναι κίτρινη, ημι-εκπύρηνη και συνεκτική. Ωριμάζει κατά το δεύτερο δεκαήμερο του Ιουλίου. Σαν δέντρο είναι μέτρια ζωηρή και πολύ παραγωγική. Θεωρείται ποικιλία πολύ καλής ποιότητας. Κατάλληλη για νωπή κατανάλωση και κονσερβοποίηση.

**Fairhaven:** Ο καρπός της έχει μεγάλο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό. Ο φλοιός έχει χρώμα κίτρινο με κόκκινο επίχρωμα. Η σάρκα είναι κίτρινη, εκπύρηνη και μέτρια συνεκτική. Ωριμάζει κατά τα τέλη του δεύτερου δεκαήμερου του Ιουλίου. Σαν δέντρο είναι ζωηρή και πολύ παραγωγική. Θεωρείται ποικιλία πολύ καλής ποιότητας, κατάλληλη για νωπή κατανάλωση και για κονσερβοποίηση.

**Halehaven:** Ο καρπός της έχει μεγάλο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό. Ο φλοιός έχει χρώμα κίτρινο με ελαφρά κόκκινη απόχρωση. Η σάρκα είναι κίτρινη, εκπύρηνη και μέτρια συνεκτική. Ωριμάζει κατά το τρίτο δεκαήμερο του Ιουλίου. Θεωρείται ποικιλία πολύ καλής ποιότητας, κατάλληλη για νωπή κατανάλωση και κονσερβοποίηση.

**Dixigem:** Ο καρπός της έχει μέτριο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό. Ο φλοιός έχει χρώμα κίτρινο με κόκκινο επίχρωμα. Η σάρκα είναι κίτρινη και μέτρια συνεκτική. Ωριμάζει αρχές Ιουλίου. Θεωρείται ποικιλία πολύ καλής ποιότητας, κατάλληλη για νωπή κατανάλωση και κονσερβοποίηση.

**Sunlight:** Ο καρπός της έχει μεγάλο μέγεθος και σχήμα σφαιρικό, η σάρκα είναι κίτρινη, συνεκτική. Θεωρείται ποικιλία πολύ καλής ποιότητας, κατάλληλη για νωπή κατανάλωση και κονσερβοποίηση. Ωριμάζει κατά το δεύτερο δεκαήμερο του Ιουλίου. (Ποντίκης, 1996)



## **6. Κονσερβοποίηση ροδάκινου**

### **6.1. Είδη ροδάκινου και προϊόντα**

Είναι γνωστό ότι η παραγωγή κονσερβοποιημένων φρούτων και ιδιαίτερα ροδάκινων αποτελεί σημαντικό οικονομικό παράγοντα για την ελληνική οικονομία, αφού η Ελλάδα είναι παγκοσμίως η μεγαλύτερη παραγωγή και εξαγωγική δύναμη στο προϊόν αυτό.

Τα είδη του ροδάκινου που χρησιμοποιούνται για την κονσερβοποίηση και παραγωγή κομπόστας είναι συνήθως από συμπύρηνες ποικιλίες.

Τα ροδάκινα σε μορφή κομπόστας μπορεί να βρίσκονται σε διάφορες μορφές, όπως φέτες, μισά, κύβοι και κομμάτια ροδάκινου, τόσο μόνα τους όσο και σε φρουτοσαλάτες μαζί με άλλα φρούτα, όπως βερίκοκα, κεράσια σε σιρόπι ή χυμό και νερό, σε κονσέρβες τόσο μεταλλικές όσο και πλαστικές ( νέου τύπου).

Η ασφάλεια των κονσερβών φρούτων είναι αναμφισβήτητη, η θρεπτική τους όμως αξία, σε σχέση με τα νωπά φρούτα, συχνά υποτιμάται από τους καταναλωτές. Αυτό συμβαίνει διότι οι καταναλωτές πιστεύουν ότι η κονσερβοποίηση καταστρέφει τα θρεπτικά συστατικά των φρούτων.

### **6.2. Γλυκαντικό διάλυμα.**

Το γλυκαντικό διάλυμα ή αλλιώς το σιρόπι παίζει σημαντικό ρόλο στην κονσερβοποίηση. Ο ρόλος αυτός είναι διπλός:

A) Το υγρό υλικό πλήρωσης διευκολύνει τη μεταφορά της θερμότητας στα φρούτα κατά την θερμική επεξεργασία. Κατά την διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας των κονσερβοποιημένων προϊόντων η θερμότητα μεταφέρεται μέσο θέρμανσης στη συσκευασία και στη συνέχεια στο υγρό υλικό πλήρωσης.

B) Συνήθως το υγρό πληρωματικό μέσο αποτελείται από γλυκαντικό διάλυμα, νερό, μείγμα από νερό και χυμό φρούτων ή αποκλειστικά από χυμό φρούτων, εξυπηρετεί στη γλύκανση του προϊόντος και συμβάλλει στην καλύτερη ποιότητα των ποιοτικών του χαρακτηριστικών, όπως η γεύση και το άρωμα, αποτελώντας επιπρόσθετη πηγή θρεπτικών στοιχείων.

Τα πιο κοινά χρησιμοποιούμενα γλυκαντικά διαλύματα στην κονσερβοποίηση φρούτων είναι γλυκαντικό διάλυμα από σακχαρόζη, ζαχαροκάλαμου ή ζαχαρότευτλου, γλυκαντικό διάλυμα από γλυκόζη ή φρουκτόζη.

Η σακχαρόζη είναι ένας δισακχαρίτης που σχηματίζεται από την ένωση ενός μορίου γλυκόζης και ενός μορίου φρουκτόζης. Η γλυκόζη είναι ένας μονοσακχαρίτης και θεωρείται πως είναι ελαφρώς λιγότερο γλυκιά σε σχέση με την σακχαρόζη και για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται όταν είναι επιθυμητή η μείωση της γλυκύτητας του σιροπιού. Η φρουκτόζη είναι 1,8 φορές πιο γλυκιά από την σακχαρόζη και 2,3 φορές από την γλυκόζη. Τα ιμβερτοποιημένα σάκχαρα είναι ένα μίγμα που αποτελείται από 50% σακχαρόζη, 25% γλυκόζη και 25% φρουκτόζη περίπου. Σε γενικές γραμμές το μίγμα θεωρείται πως είναι 20% πιο γλυκό από την σακχαρόζη.

Τα γλυκαντικά διαλύματα με βάση την περιεκτικότητά τους σε σάκχαρα χωρίζονται σε κατηγορίες από ελαφρύ (χυμός φρούτων) έως και πολύ πυκνό.

Η ταξινόμηση των κατηγοριών πραγματοποιείται με βάση τους βαθμούς του Brix ως εξής:

- Πολύ πυκνό: 25-35°
- Πυκνό: 15-22°
- Ελαφρύ: 14-18°
- Ελαφρύ από χυμό φρούτων: λιγότερο από 15°

Άλλη εναλλακτική πρόταση αποτελεί η κονσερβοποίηση σε φυσικό χυμό. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια ολοένα αυξανόμενη τάση στη χρήση συμπυκνωμένων χυμών του ίδιου φρούτου χωρίς την προσθήκη ζάχαρης. Πολλές φορές στο γλυκαντικό διάλυμα προστίθενται διάφορες αντιοξειδωτικές ουσίες όπως για παράδειγμα το ασκορβικό οξύ.

### 6.3. Στάδια κονσερβοποίησης ροδάκινου.

Η γραμμή παραγωγής ροδάκινου είναι πλήρως αυτοματοποιημένη και αποτελείται από εξοπλισμό σε σειρά. Στα σχήματα 17 και 18 δείχνουν τα κύρια στάδια για την παραγωγή ροδάκινου και παρουσιάζονται σχηματικά και με το διάγραμμα ροής της γραμμής παραγωγής των κονσερβοποιημένων ροδάκινων, αντίστοιχα. Η γραμμή παραγωγής ροδάκινου περιλαμβάνει τα ακόλουθα μηχανήματα – στάδια:

- **Υποδοχή/ Έλεγχος:** αφού εισέλθει η πρώτη ύλη στη βιομηχανία γίνεται ένας αρχικός έλεγχος στη υποδοχή για να διαπιστωθεί ότι αυτή είναι κατάλληλη προς χρήση και υπόκειται στα χαρακτηριστικά που συμφωνήθηκαν. Επόμενη κίνηση είναι η μεταφορά των κωδικοποιημένων παλετών πρώτης ύλης στο τμήμα της τροφοδοσίας ή της αποθήκης σε περίπτωση περίσσειάς της. Στη συνέχεια, πριν την εισαγωγή της πρώτης ύλης στο τροφοδοτικό, γίνεται ένας ακόμα έλεγχος καθώς και η εισαγωγή των στοιχείων της παρτίδας στον Η/Υ. γίνεται παράλληλα σήμανση με ειδικό κωδικό αριθμό των δοχείων. Από αυτό το στάδιο ξεκινά η ροή επεξεργασίας της πρώτης ύλης σε τελικό προϊόν.
- **Πλύσιμο/ διαλογή:** Δύο δεξαμενές νερού : Η ελεγμένη και κωδικοποιημένη πρώτη ύλη τοποθετείται στο τροφοδοτικό και από εκεί ρίχνονται σε δύο δεξαμενές νερού όπου και πλένονται σχολαστικά. Έτσι, οι ξένες ύλες, που περιέχονται στο προϊόν από τη συγκομιδή, αφαιρούνται. Το νερό στη δεξαμενή παραμένει καθαρό με το να ανανεώνεται συνεχώς (Lozano, 2006). Σε αυτό το στάδιο τα φρούτα υποβάλλονται σε έλεγχο ποιότητας. Τα φρούτα μεταφέρονται σε μια ζώνη μεταφοράς και το εκπαιδευμένο προσωπικό απομακρύνει τα ελαττωματικά φρούτα από τη γραμμή παραγωγής (σχήμα 12). Τα μαλακά, μολυσμένα και τα πράσινα φρούτα κατά αυτόν τον τρόπο διαχωρίζονται.
- **Ταξινόμηση:** οι καρποί περνούν από ειδικά μηχανήματα ταξινόμησης ( καλιμπραδόροι) και διαχωρίζονται ανάλογα με το μέγεθος τους σε τρεις κατηγορίες: μικρές, μεσαίες και μεγάλου μεγέθους (Siddiq, 2006). Αυτή η συσκευή αποτελείται από μια ζώνη με ανοίγματα (κενά) διαφορετικού μεγέθους. Η ζώνη περιστρέφεται συνεχώς και οι καρποί

εισάγονται σε κενά ανάλογα με το μέγεθός τους και μετακινούνται σε νέες ζώνες μεταφορών.



Σχήμα 12: Φωτογραφία από την γραμμή διαλογής ροδάκινων

- **Διχοτόμηση και εκπυρήνωση:** σε αυτό το στάδιο οι καρποί κόβονται στη μέση και απομακρύνεται ο πυρήνας. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται μηχανικά. Οι πυρήνες που βγαίνουν δεν απορρίπτονται, αντίθετα συλλέγονται με τη βοήθεια συστήματος σωληνώσεων σε ειδικούς κάδους και από εκεί σε φορτηγά, με τα οποία και μεταφέρονται σε εργοστάσια παραγωγής βιολογικών λιπασμάτων (Amorì, 1972). Τα ροδάκινα που δεν έχουν εκπυρηνωθεί όλα τα τεμάχια θα πρέπει να περάσουν από τη διαδικασία και πάλι προκειμένου να εξασφαλιστεί η σωστή απομάκρυνσή τους. [M4](σχήμα 17)



Σχήμα 13: Φωτογραφία από τον εκπυρηνωτή ροδάκινων

- **Αποφλοίωση:** Τα διχοτομημένα ροδάκινα αποφλοιώνονται με την βοήθεια αλκαλικού διαλύματος. Οι καρποί μεταφέρονται με μεταφορική ταινία στον αποφλοιωτήρα (reeler) (με το εσωτερικό μέρος προς τα κάτω) (σχήμα 14), όπου και εκτίθενται σε διάλυμα NaOH πυκνότητας 2,5-11% και θερμοκρασίας 70-100 °C για 45-60 δευτερόλεπτα. Το διάλυμα συμβάλει στην αποκόλληση του φλοιού. Η πυκνότητα του διαλύματος, η θερμοκρασία του και ο χρόνος παραμονής εξαρτώνται από την ποικιλία, το μέγεθος και το στάδιο ωριμότητας των καρπών.



Σχήμα 14: φωτογραφία από αποφλοιωτή ροδάκινων

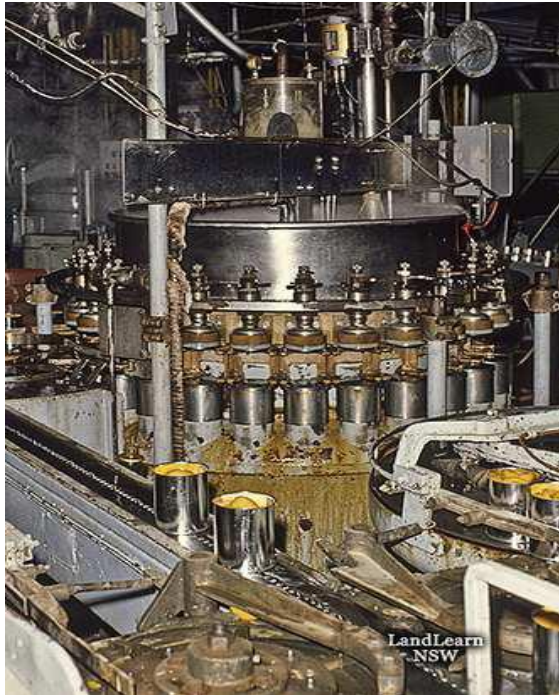
- **Πλύσιμο με νερό:** Τα φρούτα πλένονται σχολαστικά σε μια δεξαμενή με κρύο νερό (ραντισμός με νερό υψηλής πίεσης ή σε δεξαμενές) αμέσως μετά για την απομάκρυνση του φλοιού και των υπολειμμάτων NaOH (σχήμα 15).



Σχήμα 15: Φωτογραφία από πλυντήριο ροδάκινων

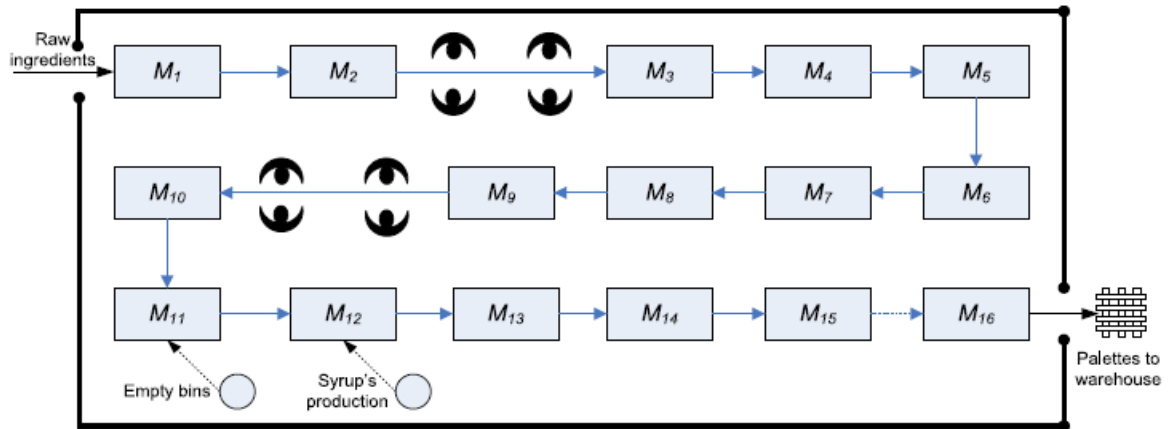
- **Ποιοτική διαλογή:** Την αποφλοίωση διαδέχεται ο έλεγχος της ποιοτικής των διχοτομημένων καρπών και κατόπιν ακολουθεί η ταξινόμησή τους κατά μέγεθος και η απομάκρυνση τεμαχίων με ατέλειες (μη κανονικού μεγέθους, μη αποφλοιωμένα και μη κανονικού χρώματος). Οι καρποί αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν για άλλους σκοπούς π.χ. για κοκτέιλ, πούλπα κλπ (Καραουλάνης,2003)

- **Τεμαχισμός καρπών:** Σε αυτό το στάδιο οι καρποί οδηγούνται σε κοπτικά μηχανήματα, τα οποία είναι εφοδιασμένα με ειδικά μαχαίρια. Οι διχοτομημένοι καρποί τεμαχίζονται για να πάρουν την τελική τους μορφή σε κύβους ή φέτες, ανάλογα με τις απαιτήσεις της παραγωγής.(σχήμα 17) [M9]. Τα διχοτομημένα κόβονται σε φέτες περνάνε μέσω μιας μηχανής με πέντε μαχαίρια έτσι παράγουν έξι φέτες (Masanet et al., 2008). Τα άλλα τμήματα των διχοτομημένων περνάνε από ένα κύβο κόφτη που αποτελείται από ένα τετράγωνο πλαίσιο. Τα φρούτα που πιέζεται στο τετράγωνο καρέ από ένα έμβολο. Τοποθετούνται τα φρούτα κομμένα σε φέτες σε μια ζώνη μεταφοράς και εκπαιδευμένους εργαζόμενους να κάνει το τελικό έλεγχο με βάση για τα κριτήρια ποιότητας.
- **Γέμισμα περιέκτη:** Τα τεμαχισμένα και αποφλοιωμένα ροδάκινα οδηγούνται ταχύτατα στο γεμιστικό μηχάνημα και τοποθετούνται αμέσως στους περιέκτες για να αποφευχθεί η αλλοίωση του χρώματος από την επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα. Τα κουτιά πρέπει να γεμίζονται με τόσους καρπούς, όσους μπορούν να χωρέσουν, (σύμφωνα με τις ποιοτικές προδιαγραφές) χωρίς να αλλοιωθεί η ποιότητά τους.
- **Σιροπιέρα (Συμπλήρωση κονσερβών με σιρόπι)** Η προσθήκη του σιροπιού στα δοχεία γίνεται, είτε διά της κυκλικώς κινούμενης, είτε απ' ευθείας δια της γεμιστικής συσκευής και της συσκευής κενού. Η συσκευή αυτή, εφαρμόζοντας κενό στα κουτιά, τα οποία περιέχουν μόνο φρούτα, απομακρύνει τόσο από τους ιστούς των φρούτων όσο και από το κουτί τον περιεχόμενο αέρα και συγχρόνως επιτρέπεται στο θερμό σιρόπι να γεμίσει το δοχείο. Κατόπιν ακολουθεί το σφράγισμα υπό κενό ή με σύγχρονη έγχυση ατμού για να ολοκληρωθεί η δημιουργία κενού. Η δημιουργία κενού μέσα στην κονσέρβα είναι απαραίτητη και εξυπηρετεί διάφορους σκοπούς, όπως α) την ύπαρξη ενός χώρου συγκέντρωσης των αερίων που εκλύονται κατά τη θερμική επεξεργασία και αποθήκευση, τα οποία θα προκαλούσαν φούσκωμα των περιέκτη όμοιο με εκείνο που δημιουργείται από μικροβιολογικές αντιδράσεις στο προϊόν, β) απομάκρυνση του οξυγόνου και κατά συνέπεια περιορισμό της διάβρωσης της μεταλλικής επιφάνειας, γ) αποφυγή υπερπλήρωσης της κονσέρβας. Εάν δεν χρησιμοποιηθεί για το γέμισμα των κουτιών μηχάνημα κενού, τότε αυτά απαραίτητα πρέπει να απαερωθούν ή με ατμό ή με εμβάπτιση τους σε θερμαινόμενο νερό. (Χατζηλιάδου, 1989)
- **Απαέρωση και κλείσιμο:** Ο πρωταρχικός στόχος αυτού του τμήματος της επεξεργασίας είναι η εξασφάλιση αναερόβιων συνθηκών μέσα στους περιέκτες για να αποφευχθεί η μικροβιολογική καταστροφή και επιτυγχάνεται με ατμό ή με εμβάπτιση των περιεκτών σε θερμαινόμενο νερό. Μετά την απαέρωση οι περιέκτες κλείνονται αεροστεγώς (σχήμα 16).

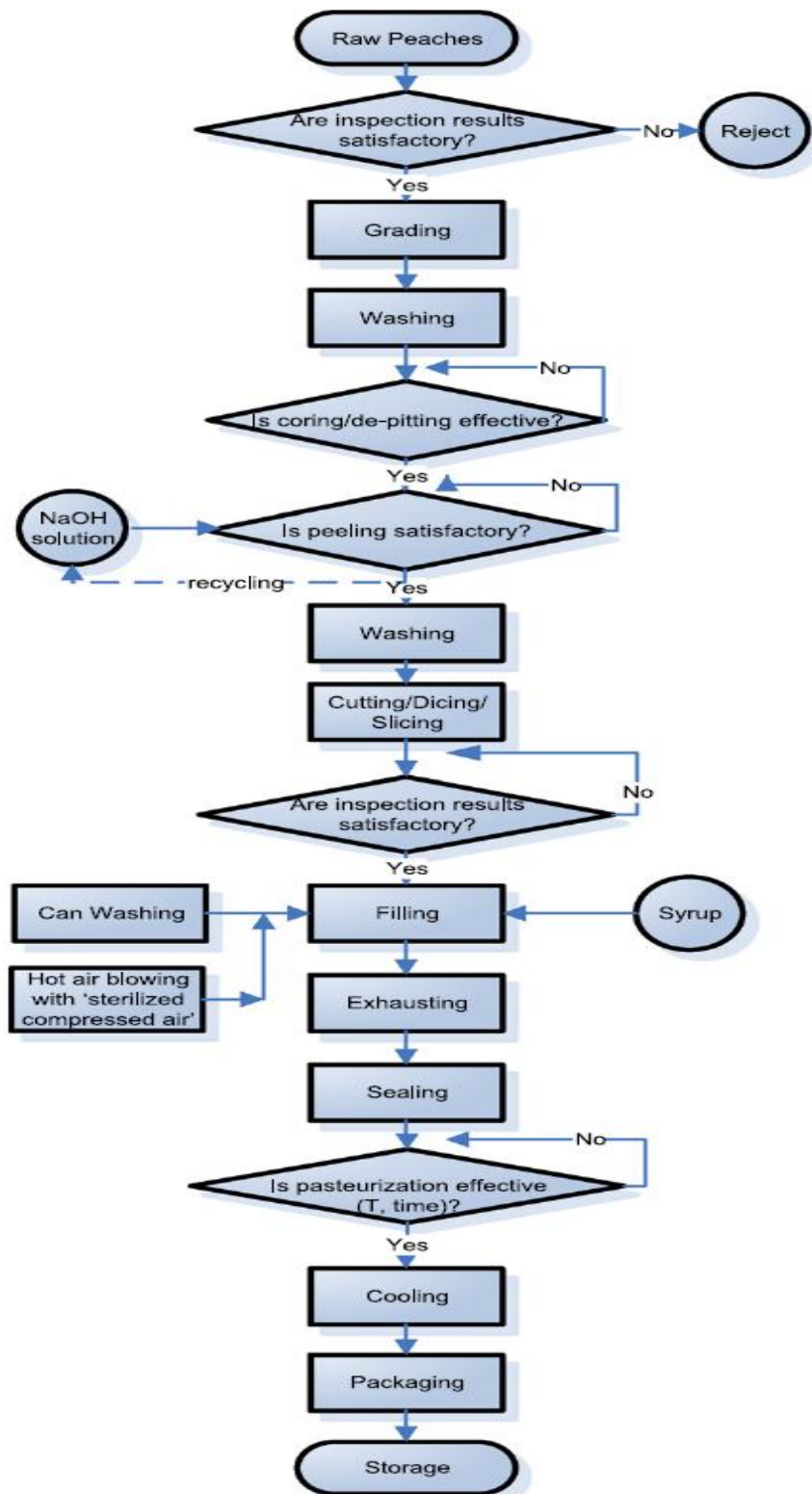


Σχήμα 16: Φωτογραφία από το μηχάνημα σφράγισης των κονσερβών

- **Πλύσιμο του περιέκτη:** Οι περιέκτες πλένονται με ζεστό νερό προκειμένου να απομακρυνθούν ουσίες που πιθανόν να έχουν κολλήσει πάνω τους, όπως γλυκαντικό διάλυμα, κομμάτια φρούτων κ.α. Είναι βασικό οι αποστειρωτήρες να είναι καθαροί, διότι, εκτός των επιμολύνσεων που πρέπει να προληφθούν, θα αποφύγουμε και μη αναγκαίο καθάρισμα των δοχείων μετά την αποστείρωση.
- **Αποστείρωση:** Οι περιέκτες μεταφέρονται ταχύτατα για αποστείρωση για 10-20 λεπτά σε θερμοκρασίες κοντά στους 100 °C
- **Ψύξη του περιέκτη –Στέγνωμα:** Ακολουθεί ψύξη με κρύο νερό έως ότου η θερμοκρασία του περιεχόμενου πλησιάσει τους 35-40 °C. Κατά την έξοδο των κονσερβών από τις δεξαμενές ψύξεως, η θερμοκρασία τους πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 35-40 °C, που είναι αρκετή για την εξάτμιση των σταγόνων. Για την ταχεία απομάκρυνση της υγρασίας χρησιμοποιούνται μηχανήματα με τα οποία διοχετεύεται ισχυρό ρεύμα αέρος.
- **Ετικετοποίηση – αποθήκευση – συντήρηση:** Η όλη διαδικασία της ετικετοποίησης πραγματοποιείται μηχανικά με τη βοήθεια ειδικών μηχανημάτων. Στη συνέχεια οι κονσέρβες μεταφέρονται στις αποθήκες. Παράλληλα, παίρνονται τυχαία κάποιες κονσέρβες και τοποθετούνται σε κλίβανο, όπου γίνεται έλεγχος σωστής επεξεργασίας. Αυτός πραγματοποιείται με παρατήρηση των κονσερβών για πιθανή διόγκωση. Όταν η θερμοκρασία αποθήκευσης κυμαίνεται από 10-15°C, η ζωή τόσο των κουτιών, όσο και του προϊόντος αυξάνει σημαντικά, ενώ οι αλλοιώσεις που μπορεί να συμβούν σ' αυτό είναι αρκετά περιορισμένες. (Καραουλάνης, 2003)



Σχήμα 17: Διάγραμμα ροής κονσερβοποίησης ροδάκινου.



Σχήμα 18: Διάγραμμα ροής κονσερβοποίησης ροδάκινου



## 6.4 Γενικές αρχές λειτουργίας κονσερβοποιείου

Οι γενικές αρχές λειτουργίας ενός κονσερβοποιείου είναι οι ακόλουθες :

- Τα μηχανήματα και οι μεταφορικές ταινίες πρέπει να διατηρούνται καθαρά. Επιβάλλεται να πλένονται με χλωριωμένο νερό κάθε 8 ώρες και να αφαιρούνται τα ξένα σώματα ( φλούδες, κομμάτια καρπών, κλπ).
- Πρέπει να ελέγχεται ο βαθμός ωριμότητας των καρπών. Καλό είναι να γίνονται δοκιμές με κουτιά, που περιέχουν καρπούς με διάφορες ωριμότητες, για να διαπιστωθεί η καταλληλότητα της θερμικής επεξεργασίας.
- Πρέπει να ελέγχεται συχνά η ικανότητα του απαραιτού.
- Έλεγχος (μετρήσεις) στο διπλό κλείσιμο πρέπει να γίνονται κάθε μέρα.
- Στους συνεχείς αποστειρωτήρες πρέπει να γίνεται έλεγχος είτε με θερμόμετρα είτε με θερμοστοιχεία είτε με ειδικούς δείκτες (Cook Chex).
- Να ελέγχεται ο χρόνος και η θερμοκρασία αποστείρωσης (δείκτες Cook Chex).
- Να χλωριώνεται το νερό της ψύξης.
- Να ελέγχεται η κωδικοποίηση και χρονολόγηση των κουτιών (date coding).

### 6.4.1. Υγιεινή προσωπικού

- A) Καθαριότητα στο πρόσωπο, χέρια και ρούχα.
- B) Να μην εργάζεται κανείς όταν πάσχει από μεταδοτικό νόσημα.
- Γ) Να προστατεύεται κάθε αμυχή ή πληγή στα μέλη του προσωπικού.
- Δ) Να απαγορεύεται το κάπνισμα στο εργοστάσιο.
- E) Να απαγορεύεται η κατανάλωση τροφής ή ποτού μέσα στο εργοστάσιο.

### 6.4.2. Διατροφική αξία κονσερβοποιημένων προϊόντων

Είναι γνωστό ότι η παραγωγή κονσερβοποιημένων φρούτων και ιδιαίτερα ροδάκινων, αποτελεί σημαντικό οικονομικό παράγοντα για την ελληνική οικονομία, αφού η Ελλάδα είναι παγκοσμίως η μεγαλύτερη παραγωγική και εξαγωγική δύναμη. Λίγοι όμως γνωρίζουν την διατροφική αξία του προϊόντος που ιδιαίτερα για τους νομούς Ημαθίας και Πέλλας αποτελεί το κινητήριο μοχλό της οικονομικής, κοινωνικής και πολιτισμικής ανάπτυξης τους.

Η ασφάλεια των κονσερβών φρούτων είναι αναμφισβήτητη, η θρεπτική τους όμως αξία, σε σχέση με τα νωπά φρούτα, συχνά υποτιμάται από τους καταναλωτές.

Αυτό συμβαίνει διότι οι καταναλωτές πιστεύουν ότι η κονσερβοποίηση καταστρέφει τα θρεπτικά συστατικά των φρούτων. Τον μύθο αυτό ερχόμαστε να καταρρίψουμε, παρουσιάζοντας τα αποτελέσματα μελετών διεθνών επιστημονικών ομάδων από τις ΗΠΑ και την Αυστραλία.

## Η επίδραση της κονσερβοποίησης στα θρεπτικά συστατικά φρούτων και λαχανικών παρουσιάζεται ως εξής:

**Βιταμίνη Α:** Τα καροτένια είναι σταθερά κατά την κονσερβοποίηση και παρουσιάζουν ελάχιστες απώλειες, ενώ έρευνες έδειξαν ότι η θερμική επεξεργασία τα κάνει καλύτερα διαθέσιμα για τον οργανισμό. Επίσης, το λυκοπένιο στις τομάτες παρουσιάζει αυξημένη δράση στην προστασία του καρκίνου του προστάτη μετά την θέρμανση ή κονσερβοποίηση.

**Βιταμίνη C:** Παρά το γεγονός ότι κάποια ποσά βιταμίνης C χάνονται κατά την διάρκεια της θέρμανσης, το μεγαλύτερο ποσό διαλύεται στο υγρό πληρώσεως. Η εναπομείνουσα βιταμίνη C παραμένει σταθερή σε όλη την διάρκεια ζωής του προϊόντος.

**Φολικό οξύ:** Η σταθερότητα του φολικού οξέως είναι ανάλογη της βιταμίνης C.

**Θειαμίνη:** Η θειαμίνη επιζεί σε σημαντικό βαθμό κατά την κονσερβοποίηση κάνοντας τα κονσερβοποιημένα όσπρια συγκρίσιμα με τα μαγειρεμένα.

**Κάλιο, ασβέστιο:** Τα μέταλλα αυτά παραμένουν αναλλοίωτα κατά την διάρκεια της κονσερβοποίησης.

**Διαιτητικές ίνες:** Η διαδικασία της κονσερβοποίησης όχι μόνο δεν επηρεάζει το συνολικό περιεχόμενο ινών, αλλά εν μέρει τις διαλυτοποιεί, κάνοντας τις πιο χρήσιμες για τον οργανισμό.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η περιεκτικότητα των νωπών και κονσερβοποιημένων ροδάκινων σε θρεπτικά συστατικά. Τα στοιχεία αυτά από την μελέτη που έγινε από το τμήμα επιστήμης τροφίμων και ανθρώπινης διατροφής του Πανεπιστημίου Ιλινόις, στις ΗΠΑ. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 19 που παρατίθεται παρακάτω, τα ροδάκινα είναι σημαντική πηγή βιταμίνης Α, παρέχοντας το 9,1 % της απαραίτητης ημερήσιας δόσης (RDI) ανά 100 g (βασισόμενο σε δίαιτα 2.000 Kcal). Επίσης, σημαντική είναι και η περιεκτικότητα σε βιταμίνη C, παρέχοντας το 9,3 % της RDI. Τα ποσοστά των βιταμινών αυτών μειώνονται ελάχιστα κατά την κονσερβοποίηση καθιστώντας την κονσέρβα ροδάκινο εφάμιλλη του νωπού προϊόντος.

Η παρεχόμενη ενέργεια σχεδόν διπλασιάζεται, υπάρχει όμως η δυνατότητα για την παραγωγή προϊόντος με λιγότερες θερμίδες με την χρήση αντί σιροππιού χυμού φρούτου ή καθαρού νερού.

Θρεπτικά	Θρεπτική αξία ανά 100 g ροδάκινου	
	Νωπό	Κονσερβοποιημένο σε ελαφρύ σιρόπι
Ενέργεια, Kcal	37	68
Λίπος, g	0,08	0,04
Χοληστερόλη, mg	0	0
Υδατάνθρακες, g	9,4	15
Διατητητικές ίνες, g	1,7	1,6
Νάτριο, mg	0	6,3
Κάλιο, mg	167	122
Πρωτεΐνες, g	0,6	0,55
Βιταμίνη Α, %RDI	9,1	8,9
Βιταμίνη C, %RDI	9,3	8
Ασβέστιο, mg	4,3	3,8
Σίδηρος, %RDI	0,5	2,5
Φολικό οξύ, mg	0,73	1

Σχήμα 19: %RDI: επί τις εκατό της αναγκαίας ημερήσιας δόσης.

Γενικά μπορούμε να πούμε ότι εάν ένα φρέσκο φρούτο θεωρείται υγιεινό και θρεπτικό το ίδιο θα ισχύει και για τη κονσερβοποιημένη μορφή του. Η θερμική επεξεργασία-κονσερβοποίηση προκαλεί μόνο λίγες απώλειες στα θρεπτικά συστατικά, που είναι ανάλογες με αυτές που προκαλεί το μαγείρεμα.

Επίσης, στα πλεονεκτήματα των κονσερβοποιημένων φρούτων θα πρέπει να προστεθεί και το γεγονός, ότι από την στιγμή που αυτά κονσερβοποιηθούν διατηρούν τα θρεπτικά τους συστατικά έως και δύο χρόνια. Αυτό είναι πολύ σημαντικό διότι τα προϊόντα αυτά συλλέγονται κατά την κορύφωση της ωριμότητας τους και κονσερβοποιούνται λίγες ώρες αργότερα, διατηρώντας τα θρεπτικά τους συστατικά. Αντίθετα τα νωπά φρούτα συχνά συλλέγονται πολύ πριν το θρεπτικό τους περιεχόμενο φτάσει στο μέγιστο, ενώ ξοδεύονται από 7 έως 14 ημέρες για να φτάσουν στο λιανεμπόριο και στην συνέχεια να καταναλωθούν. Εάν στα παραπάνω προσθέσουμε την διαθεσιμότητα σε όλη την διάρκεια του χρόνου, το ότι τα κονσερβοποιημένα φρούτα είναι μικροβιολογικά ασφαλή λόγω της αποστείρωσης και της συσκευασίας κενού και της απουσίας οποιουδήποτε συντηρητικού καταλαβαίνουμε ότι δεν θα πρέπει σε καμιά περίπτωση να

υποτιμούμε τα προϊόντα αυτά. Αντίθετα θα πρέπει να τα περιλάβουμε στην καθημερινή μας διατροφή βασιζόμενοι πάντα στο πρότυπο της «Μεσογειακής διατροφής» ([www.europeanpeachesfc.com](http://www.europeanpeachesfc.com)).

## 6.5. Χρόνος ζωής κονσερβών

Ο χρόνος ζωής μιας κονσέρβας εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, γι' αυτό συνίσταται προσεκτικός έλεγχος σε κάθε στάδιο παραγωγής, από τη στιγμή που παραλαμβάνεται ο λευκοσιδήρος από τη χαλυβουργία, μέχρι το στάδιο διανομής των κονσερβών στα κέντρα κατανάλωσης.

### Συστηματικός έλεγχος πρέπει να γίνεται στα εξής:

- Στην ποιότητα του λευκοσιδήρου και στο βαθμό επικασσιτέρωσης.
- Στις λακαρισμένες μεταλλικές επιφάνειες για να διαπιστωθεί αν ο βαθμός επικάλυψης των οργανικών επιχρισμάτων είναι ικανοποιητικός και δεν παραμένουν εκτεθειμένες μεταλλικές επιφάνειες. Να ελέγχεται η πρόσφυση των οργανικών επιχρισμάτων κυρίως μετά την θερμική επεξεργασία της κονσέρβας, γιατί αν διαρραγεί σε κάποιο σημείο το film της λάκκας και δημιουργηθεί ασυνέχεια ή αποκολληθεί ένα τμήμα, κατά τις μηχανικές καταπονήσεις της κονσέρβας, θα εγκυμονούνται σοβαροί κίνδυνοι εσωτερικής διάβρωσης. Από το ανεπαρκές ψήσιμο των οργανικών επιχρισμάτων, μπορεί να επιμολυνθεί το τρόφιμο από τον διαλύτη, ενώ η υπερθέρμανση, μπορεί να καταστήσει το film εύθραυστο και μη ανθεκτικό στις μηχανικές καταπονήσεις.
- Στην αντοχή της πλάγιας ραφής και στη σωστή προσαρμογή των άκρων στον κορμό του δοχείου, για την αποφυγή διαρροών, μετρώντας όλα τα χαρακτηριστικά μεγέθη της διπλής ραφής.
- Σε όλα τα στάδια κονσερβοποίησης. Το νερό να είναι απαλλαγμένο από μικροοργανισμούς και άλατα. Οι τιμές της θερμοκρασίας και του χρόνου θερμικής επεξεργασίας να μην υπερβαίνουν τα προκαθορισμένα όρια. Εάν είναι μικρότερες, δεν ολοκληρώνεται η εμπορική αποστείρωση, ενώ αν είναι μεγαλύτερες αλλοιώνονται μερικές πρωτεΐνες, βιταμίνες και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος. Στο τέλος της θερμικής επεξεργασίας πρέπει πάντα να ελέγχεται ο μικροβιακός πληθυσμός. Επίσης ο έλεγχος του κενού στο εσωτερικό της κονσέρβας είναι ζωτικής σημασίας.
- Στις συνθήκες αποθήκευσης.

Ο συστηματικός έλεγχος σε κάθε ένα από τα παραπάνω στάδια αποβλέπει στην ελαχιστοποίηση των παραγόντων που καθιστούν ακατάλληλη την κονσέρβα.

Παρόλα αυτά η διάρκεια ζωής της, το γνωστό shelf life, εξαρτάται από μερικές αναπόφευκτες φυσικές, χημικές, ηλεκτροχημικές αντιδράσεις καθώς και βιολογικές αντιδράσεις, οι οποίες λαμβάνουν χώρα στο σύστημα κονσέρβας-εξωτερικό περιβάλλον.

### **Μια κονσέρβα παύει να είναι εμπορεύσιμη όταν:**

- Αποκτήσει απαράδεκτη εσωτερική ή εξωτερική εμφάνιση λόγω διάβρωσης.
- Η πίεση του παραγόμενου υδρογόνου, ξεπεράσει κάποια οριακή τιμή και προκαλέσει φούσκωμα της κονσέρβας. Αυτό είναι μεν ακίνδυνο, αλλά δε διακρίνεται από το φούσκωμα το οποίο δημιουργείται από μικροβιολογική σήψη του περιεχομένου.
- Η συγκέντρωση των μετάλλων στο περιεχόμενο, υπερβεί τα επιτρεπόμενα όρια. Σύμφωνα με την κοινοτική οδηγία, ο κασσίτερος στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα, έχει ανώτατο επιτρεπόμενο όριο τα 200 ppm, ενώ για τους χυμούς φρούτων το όριο αναφέρεται στα 100 ppm. Για τον σίδηρο δεν έχουν θεσπιστεί ανώτατα όρια. Εξάλλου θεωρείται απαραίτητο στοιχείο στη διατροφή του ανθρώπου και σε συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούν τα 100 ppm δεν προκαλεί βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό. Το αρσενικό, σαν τοξικό μέταλλο, πρέπει να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα με ανώτατο όριο τα 0,2 ppm. Ίχνη χαλκού και ψευδαργύρου, είναι απαραίτητα στοιχεία για τη διατροφή του ανθρώπου με ανώτατα όμως όρια για τις κονσέρβες φρούτων, τα 5 ppm. Έχει παρατηρηθεί ότι ο χαλκός εκτοπίζει το μαγνήσιο της χλωροφύλλης και προσδίδει στα τρόφιμα έντονο πράσινο χρώμα, το οποίο είναι μερικές φορές ανεπιθύμητο. Ο μόλυβδος είναι τοξικό μέταλλο. Η παρουσία στο περιεχόμενο της κονσέρβας οφείλεται κυρίως, στο καλάι των συγκολλημένων πλάγιων ραφών του κορμού. Γι' αυτό και τα λευκοσιδηρά δοχεία τροφίμων 3- τεμαχίων με συγκόλληση γίνονται ολοένα λιγότερο δημοφιλή.
- Στα αλασκάριστα κουτιά, η διάλυση του μολύβδου παρεμποδίζεται από την ανοδική προστασία, την οποία παρέχει η επικασσιτερωμένη επιφάνεια.
- Στα λακαρισμένα, όμως, κουτιά έχει απογυμνωθεί η κασσιτεροκόλληση από τοπικές φθορές της λάκκας. Ο κίνδυνος διάλυσης είναι αυξημένος, γιατί η λακαρισμένη επιφάνεια του κασσίτερου δεν είναι σε θέση να προσφέρει την απαιτούμενη ανοδική προστασία. Βελτιωμένες τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί για τον περιορισμό του προβλήματος περιλαμβάνουν τον ψεκασμό της συγκόλλησης εσωτερικά με ειδικές λάκκες ή την κόλληση με καθαρό κασσίτερο. Επειδή, όμως η τελευταία είναι δύσκολη και δαπανηρή εργασία είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν κράματα Pb/Sn με μικρό ποσοστό Pb, κάτω του 30%.
- Οριστική και σίγουρη λύση στο πρόβλημα έχει δοθεί σήμερα με τη χρησιμοποίηση κουτιών χωρίς πλάγια ραφή (2 –τεμαχίων) ή με το σχηματισμό της ραφής με ηλεκτροσυγκόλληση. Η συγκέντρωση του μολύβδου στο περιεχόμενο της κονσέρβας πρέπει να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα. Το όριο για κονσέρβες φρούτων, χυμών και λαχανικών είναι 0,10mg/Kg. Ο μόλυβδος έχει την ιδιότητα να συσσωρεύεται αθροιστικά σε διάφορα μέρη του σώματος κυρίως στα κόκκαλα, το συκώτι και το αίμα και προσβάλλει το νευρικό σύστημα προκαλώντας παραλύσεις των μυών, το καρδιαγγειακό σύστημα, τις εκκρίσεις των ενδοκρινών αδένων, το συκώτι και τον εγκέφαλο. (Χατζηλιάδου, 1989)

## 7. Κασσίτερος (Sn)

### Γενικά

Η πρώτη αναφορά για τον κασσίτερο γίνεται στην Παλαιά Διαθήκη ενώ αντικείμενα από κασσίτερο βρέθηκαν στους τάφους της αρχαίας Αιγύπτου, με χαρακτηριστικά τα αντικείμενα από μπρούντζο-κράμα – κασσίτερου - που χρησιμοποιήθηκαν ακόμη από τα προϊστορικά χρόνια. Ο Όμηρος αναφέρει ότι ο κασσίτερος χρησιμοποιήθηκε για την επικάλυψη των χάλκινων αντικειμένων.

### 7.1. Γενικά χαρακτηριστικά του κασσίτερου

Ο κασσίτερος Sn (λατινικά: *Stannum*) ανήκει στη 14<sup>η</sup> ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Χαρακτηριστικό της ομάδας αυτής είναι ότι είναι η μοναδική ομάδα στην οποία συναντάμε στοιχεία με καθαρό μεταλλικό ή καθαρά αμέταλλο χαρακτήρα. Έχει ατομικό αριθμό 50 με 4 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα, ατομικό βάρος 118,69. Έχει θερμοκρασία τήξης 231,9 °C και θερμοκρασία βρασμού 2270 °C.



Σχήμα 20: Απεικόνιση του κασσίτερου.

Ο κασσίτερος, είναι ένα χημικώς ενεργό μέταλλο, αντιδρά σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον αλλά είναι σχετικά ανθεκτικός σε ουδέτερα ή σχετικά ουδέτερα μέσα. Η διάβρωση των μετάλλων σε υδατικά διαλύματα είναι ηλεκτροχημικής φύσης.

Περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου από την επιφάνεια μεταξύ του μετάλλου και του άμεσου περιβάλλοντός του. Το μέσο αγωγής είναι ένας ηλεκτρολύτης που επιτρέπει την κίνηση των ιόντων. Όταν ένα μέταλλο διαβρώνεται άτομα του μετάλλου διαχέονται από την επιφάνειά του ως κατιόντα αφήνοντας πάνω στην επιφάνειά του περίσσεια ηλεκτρονίων. Η διάλυση αυτή του μετάλλου αναφέρεται ως ανοδική αντίδραση και η επιφάνεια στην οποία λαμβάνει χώρα ονομάζεται άνοδος.

Δεν οξειδώνεται όταν παραμένει ελεύθερος στην ατμόσφαιρα και δεν προσβάλλεται εύκολα από χημικές ουσίες. Γι' αυτό χρησιμοποιείται για την επικάλυψη διάφορων μετάλλων, για να προφυλάσσονται αυτά από την οξείδωση και την καταστροφή. Η επεξεργασία αυτή των μετάλλων με τον κασσίτερο ονομάζεται επικασσιτέρωση. Ειδικά η λαμαρίνα (δηλ. το μικρού πάχους μεταλλικό επίπεδο έλασμα) από σίδηρο ή χάλυβα με λεπτή

επικάλυψη από κασσίτερο ονομάζεται λευκοσίδηρος, το οποίο είναι πολύ διαδεδομένο υλικό για την κατασκευή μεταλλικών δοχείων συσκευασίας τροφίμων (κονσέρβες), και παλιότερα χρησιμοποιούταν ευρέως για την κατασκευή μαγειρικών και άλλων οικιακών σκευών. Ο επικασσιτερωμένος χάλυβας είναι επίσης γνωστός και ως τενεκές, αν και πολλές φορές με τον όρο τενεκές εννοείται η φτηνή (ελαφριά) ή κακής ποιότητας μεταλλική λαμαρίνα αγνώστου (από τον χρήστη του όρου) κράματος και σύστασης. Επίσης επικασσιτερώνονται τα χάλκινα μαγειρικά σκεύη, για να αποφεύγονται οι δηλητηριάσεις, καθώς ο χαλκός αν έρθει σε επαφή με όξινα υλικά με Ρh κάτω από 6.5, που μπορεί να χρησιμοποιούνται στο μαγείρεμα, μπορεί να διαβρωθεί και να μολύνει τις μαγειρεμένες τροφές με τοξικές ουσίες. Ο κασσίτερος αποτελεί το κύριο συστατικό πολλών κραμάτων, όπως είναι ο μπρούντζος (κράμα κασσίτερου-χαλκού), το συγκολλητικό κράμα ή καλάι (κασσίτερος-μόλυβδος) κράμα των τυπογραφικών στοιχείων κ.ά.

Ο κασσίτερος βρίσκεται κυρίως σε διάφορες οργανικές ουσίες. Οι οργανικοί δεσμοί κασσίτερου είναι οι πιο επικίνδυνες μορφές κασσίτερου για τον άνθρωπο. Οι ενώσεις κασσίτερου εφαρμόζονται σε έναν μεγάλο αριθμό βιομηχανιών, όπως η βιομηχανία χρωμάτων και η βιομηχανία πλαστικών, καθώς και στη γεωργία με τη χρήση των φυτοφαρμάκων. Το πλήθος των εφαρμογών των οργανικών ουσιών κασσίτερου αυξάνεται συνεχώς.

Κασσίτερος χρησιμοποιείται για διάφορους σκοπούς υποστήριξης πολυάριθμες βιομηχανικές επιχειρήσεις. Για παράδειγμα, ανόργανος Sn χρησιμοποιείται για κολλήσεις με την κατασκευή (κασσιτεροκόλλησης), κράματα, επικασσιτερωμένα δοχεία, λάκες, βερνίκια νυχιών, βερνίκια και διαδικασίες που αφορούν τη βαφή υφάσματα. Οι οργανικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως Sn πολυμερισμό ενισχύσεων σε πλαστικά, μυκητοκτόνα, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και αντιρρυπαντικές ουσίες για τα δίχτυα αλιείας και βάρκες. Έτσι, σημαντικές ποσότητες Sn και ενώσεις αυτού εισέρχονται συνεχώς στο περιβάλλον και με ευαισθησία και ακρίβεια οι μέθοδοι ανάλυσης και τεχνικές που απαιτούνται για να εκτιμηθεί η επίδραση αυτού του στοιχείου σχετικά με τα διάφορα περιβαλλοντικά βιολογικά συστήματα. Δυστυχώς, λίγες αναλυτικές μέθοδοι είναι διαθέσιμα για τον καθορισμό των Sn σε βιολογικά συστήματα στα αναμενόμενα επίπεδα συγκέντρωσης. Οργανική και ραδιοχημική ενεργοποίηση νετρονίων και της φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης μπορεί να ανιχνευτεί ο Sn και με τις δυο μεθόδους, αλλά μπορεί να είναι επιρρεπείς σε αναλυτικά σφάλματα που προκύπτουν από παρεμβολές μήτρα και πιθανή απώλεια της ουσίας, αν δεν ασκείται κατάλληλη φροντίδα. ( Chiba et al. ,1994)

Εκτός από τις δυσκολίες που αναφέρονται, ακόμη και ένας εκπαιδευμένος αναλυτής αντιμετωπίζει προβλήματα στην εκτέλεση με ακρίβεια των προσδιορισμών Sn από πολύ λίγα βιολογικά υλικά αναφοράς (RMS) που έχουν πιστοποιηθεί για Sn συγκεντρώσεις. Η διαθεσιμότητα κατάλληλων RMS είναι κρίσιμης σημασίας για τη διασφάλιση της ποιότητας , δεδομένου ότι συχνά είναι επιτακτική ανάγκη να ταιριάζει με τη μήτρα του δείγματος εκείνη του ελεγχόμενου δείγματος να εκτιμηθούν με ακρίβεια οι πηγές των συστηματικών λαθών . Για να αντιμετωπιστούν τα προβλήματα

που αναφέρθηκαν παραπάνω, η έρευνα έγινε για να προσδιοριστεί Sn συγκεντρώσεις σε ορισμένα από τα υφιστάμενα RMS με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) και της ανάλυσης ενεργοποίησης νετρονίων (NAA), και να συγκρίνουν τις αναλυτικές ικανότητες των δύο αυτών αναλυτικές τεχνικές. ( Chiba et al. ,1994)

## **7.2 Επιπτώσεις από την κατανάλωση κασσίτερου στον ανθρώπινο οργανισμό**

Ως τοξικότητα ορίζεται η ικανότητα μιας ουσίας να επηρεάζει τις ζωτικές λειτουργίες ενός βιολογικού συστήματος ή ενός έμβιου οργανισμού ( Κυράνας, 2010)

Η παρουσία του κασσίτερου σε φρέσκα τρόφιμα και φυτικής και ζωικής προέλευσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση του κασσίτερου στο έδαφος της περιοχής στην οποία παράγονται τα τρόφιμα. Η κονσερβοποίηση μπορεί να οδηγήσει σε διάλυση της επένδυσης του κασσίτερου της κονσέρβας ιδιαίτερα εάν τα προϊόντα είναι όξινα. Το επιτρεπτό όριο για τον ολικό κασσίτερο στα κονσερβοποιημένα προϊόντα είναι 200 mg/kg. Οι κύριες διατροφικές πηγές του κασσίτερου είναι προϊόντα με βάση τα κονσερβοποιημένα λαχανικά και φρούτα. Ο χλωριούχος κασσίτερος,  $\text{SnCl}_2$ , αποτελεί επιτρεπόμενο πρόσθετο των τροφίμων.

Τα αποτελέσματα των οργανικών ενώσεων κασσίτερου μπορεί να ποικίλουν. Εξαρτώνται από το είδος της ουσίας που είναι παρούσα και του οργανισμού που εκτίθεται σε αυτό. Το τριαθύλιο του κασσίτερου είναι η πιο επικίνδυνη οργανική ουσία κασσίτερου για τους ανθρώπους. Οι άνθρωποι μπορούν να απορροφήσουν τους δεσμούς κασσίτερου μέσω των τροφίμων, της αναπνοής και μέσω του δέρματος.

Η πρόσληψη των ενώσεων κασσίτερου μπορεί να προκαλέσει οξέα (άμεσα) καθώς επίσης και μακροπρόθεσμα αποτελέσματα.

Τα άμεσα αποτελέσματα είναι:

- Ερεθισμοί των ματιών και του δέρματος
- Πονοκέφαλοι
- Πόνοι στο στομάχι
- Αδυναμία και ίλιγγος
- Έντονη εφίδρωση
- Δύσπνοια
- Προβλήματα στην ούρηση



Τα μακροπρόθεσμα αποτελέσματα είναι:

- Κατάθλιψη
- Βλάβη του ήπατος
- Δυσλειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος
- Χρωμοσωμικές ανωμαλίες
- Έλλειψη ερυθρών κυττάρων
- Βλάβη στον εγκέφαλο (προκαλώντας θυμό, διαταραχές στον ύπνο, απώλεια μνήμης και πονοκεφάλους)

Τα ανώτερα επιτρεπτά όρια είναι τα εξής σύμφωνα με τον κανονισμό 1881/2006 της Επιτροπής φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 1: Ανώτερα επιτρεπτά όρια πρόσληψης κασσίτερου στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα.

Τρόφιμα	Μέγιστα επιτρεπτά όρια mg/kg νωπού προϊόντος
Κονσερβοποιημένα τρόφιμα εκτός από ποτά	200
Κονσερβοποιημένα ποτά, συμπεριλαμβανομένων των χυμών φρούτων και λαχανικών.	100
Κονσερβοποιημένα τρόφιμα για βρέφη και μικρά παιδιά, εκτός από τα ξηρά προϊόντα και τα προϊόντα σε σκόνη	50
Κονσερβοποιημένα παρασκευάσματα για βρέφη και παρασκευάσματα 2 <sup>ης</sup> βρεφικής ηλικίας, εκτός από τα ξηρά προϊόντα και τα προϊόντα σε σκόνη	50
Κονσερβοποιημένα διαιτητικά τρόφιμα για ειδικούς ιατρικούς σκοπούς που προορίζονται ειδικά για βρέφη, εκτός από τα ξηρά προϊόντα και τα προϊόντα σε σκόνη	50

Η τοξικότητα του κασσίτερου από τα τρόφιμα, εντούτοις, είναι πολύ σπάνια και εμφανίζεται μόνο μετά από περιβαλλοντική ρύπανση. Η μόνη καταγεγραμμένη τοξικότητα κασσίτερου υπάρχει από τα μέσα του 19<sup>ου</sup> αιώνα, όταν τα μέλη της αποστολής του Φραγκλίνου στο Βόρειο Πόλο υπέστησαν δηλητηρίαση από κονσέρβες κασσίτερου που περιείχαν όξινα τρόφιμα. Το οξύ διέλυσε τον κασσίτερο και επομένως τα μέλη κατανάλωσαν πολύ υψηλή ποσότητα κασσίτερου με συνέπεια τις τροφοδηλητηριάσεις.

Η μόλυνση του μετάλλου στα τρόφιμα έχει προκαλέσει το δημόσιο και το επιστημονικό ενδιαφέρον το οποίο οφείλεται σε επικίνδυνες επιδράσεις του στην ανθρώπινη υγεία. Αυτό έχει οδηγήσει τους ερευνητές σε όλο τον κόσμο να μελετήσουν την ρύπανση από τα βαρέα μέταλλα στον αέρα, το νερό, τα τρόφιμα και την αποφυγή βλαβερών συνεπειών τους και να καθορίσει επιτρεπτό όριο τους για ανθρώπινη κατανάλωση.

Υπάρχουν αρκετές αναφορές για κρούσματα τροφικής δηλητηρίασης από τη μόλυνση κασσίτερου στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα. Οι γαστρεντερικές διαταραχές, όπως έμετος και διάρροια, έχουν αναφερθεί μετά την κατανάλωση του τυποποιημένου χυμού πορτοκαλιού και μήλου που περιέχει 250 - 390 mg/kg του κασσίτερου σε ένα μεγάλο αριθμό ανθρώπων στο Κουβέιτ .Συνολικά 113 περιπτώσεις οξείας γαστρεντερίτιδας κατά τη διάρκεια των 3 μηνών ήταν τεκμηριωμένη μετά από την κατάποση του χυμού ντομάτας σε κονσέρβα που περιέχει κασσίτερο σε συγκέντρωση 131-405 mg/kg.

Έχει αναφερθεί ότι τα κονσερβοποιημένα ροδάκινα που περιέχουν 563 mg κασσίτερου/kg έχουν προκαλέσει γαστρεντερικά συμπτώματα.

Οι εθελοντές που κατανάλωσαν χυμό πορτοκαλιού που περιέχει κασσίτερο σε συγκεντρώσεις έως και 1400 mg/kg σε διάφορες περιπτώσεις εμφάνισαν ναυτία και διάρροια. Ωστόσο, οι εθελοντές που κατανάλωσαν κασσίτερο σε δόσεις των 120-200 mg/ημέρα (που ισοδυναμεί με περίπου 1.06 - 2.09 mg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα) για 23 ημέρες δεν παρατηρήθηκαν τυχόν αρνητικές επιπτώσεις. Ανόργανος κασσίτερος και χλωριούχος κασσίτερος σε συγκέντρωση 10-50 μmol/L προκάλεσε παρατεταμένη καταστολή της σύνθεσης του DNA σε ανθρώπινα λεμφοκύτταρα.

Υψηλή πρόσληψη των ανόργανων ενώσεων κασσίτερου μπορεί να προκαλέσει κοιλιακό άλγος, αναιμία, και προβλήματα στο συκώτι και τα νεφρά. Το ανόργανο αέριο του κασσίτερου υδρίδιο είναι νευροτοξικό, όταν εισπνέεται. Είναι παρόμοιο με αρσίνη αερίου, αλλά τα αποτελέσματα είναι λιγότερο σοβαρά, διότι δεν προκαλεί αιμολυσία . Έχει αποδειχθεί ότι η Tetra υδρογονωμένος κασσίτερος ( $\text{SnH}_4$ ) είναι ένα αιμολυτικό δηλητήριο. Υψηλές περιεκτικότητες κασσίτερου μπορεί να προκαλέσουν δερματικό εξάνθημα, πόνο στο στομάχι, ναυτία, έμετο, διάρροια, κοιλιακό άλγος, κεφαλαλγία, και αίσθημα παλμών, ενώ χαμηλά επίπεδα έκθεσης κασσίτερου οδηγεί σε κόπωση, κατάθλιψη, χαμηλή καρδιακή παροχή, χαμηλή επινεφρίδια, δύσπνοια, άσθμα, πονοκέφαλο, και αϋπνία.

Εκθέσεις κασσίτερου δείχνουν επιδημιολογική σχέση με ισχαιμική καρδιακή νόσο και το μεταβολισμό της χοληστερόλης . Κασσίτερος σε συγκεντρώσεις παρόμοιες με αυτές που βρέθηκαν στην ανθρώπινη διατροφή μπορεί να μειώσουν την περιεκτικότητα του χαλκού , και που με τη σειρά του μπορεί να αυξήσει τη χοληστερόλη στο πλάσμα . Υπάρχουν επίσης αναφορές που δείχνουν ότι η έκθεση σε κασσίτερο μπορεί να αυξήσει τον κίνδυνο της χρόνιας νεφρικής ανεπάρκειας.

Οι οργανικές ενώσεις κασσίτερου είναι τοξικές, επειδή εμποδίζουν τη σύνθεση της οξυγενάσης της αίμης και μπορούν να είναι γονοτοξικές. Μπορούν να προκαλέσουν σοβαρό ερεθισμό και κάψιμο στο δέρμα, επειδή απορροφώνται μέσω αυτής της οδού. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε συστηματική τοξικότητα, η οποία παράγεται επίσης όταν αυτές οι ενώσεις εισπνέονται ή καταπίνονται. Σημαντικές επιπτώσεις μπορεί να είναι και η νεφρική αναιμία και η ζημιά στο ηπατοκυτταρικό. Η παραγωγή των κατεχολαμινών μπορεί επίσης να ενθαρρυνθεί, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε υπεργλυκαιμία, μεταβολές στην πίεση του αίματος, καθώς και βλάβες στο ανοσοποιητικό σύστημα. Άλκυλο και αρωματικές ενώσεις κασσίτερου είναι ιδιαίτερα ισχυρές νευροτοξίνες.

Δεν υπάρχουν διαθέσιμες μελέτες σε ανθρώπους με χρόνιες εκθέσεις σε χαμηλού επιπέδου οργανοκασσιτερικές ενώσεις. Ωστόσο, μερικές αναφορές περιστατικών περιγράφουν διάφορες επιπτώσεις στην υγεία μετά από τυχαία έκθεση σε ενώσεις τριβουτυλικού και τριφαινυλικού.

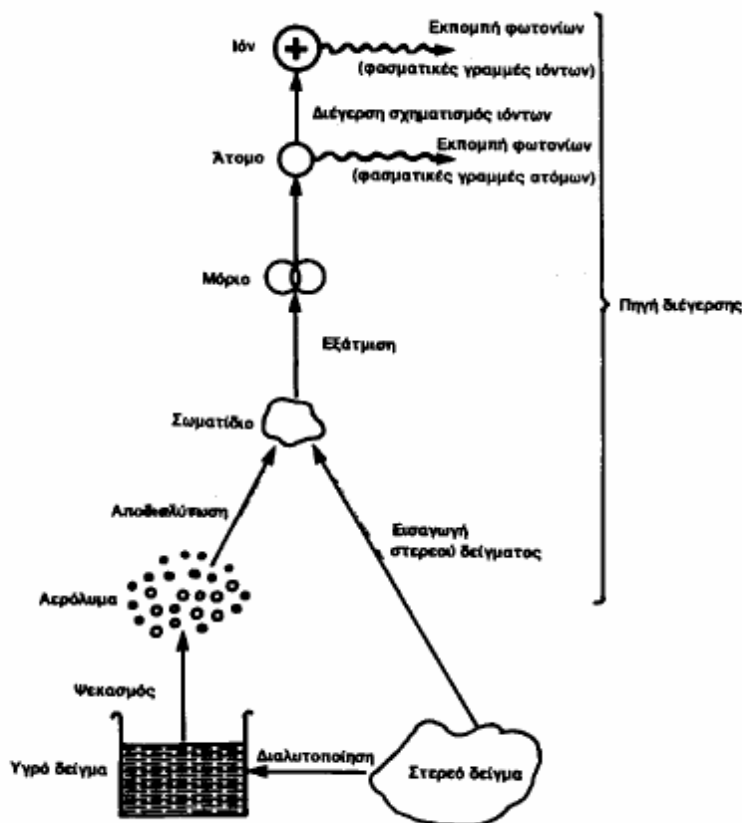
Οι ασθενείς, που είχαν εκτεθεί κυρίως σε δερματική απορρόφηση, ανέπτυξαν οξεία νεφροπάθεια και διαταραχές του κεντρικού νευρικού συστήματος (Colosio et al., 1991; Manzo et al., 1981; Prull and Rompel, 1970; Wax and Dockstader, 1995). Η έκθεση σε τριφαινυλικό προκαλεί αυθόρμητη ακούσια κίνηση των χεριών, συσπάσεις του προσώπου, και κλάμα. Μερικοί από τους ασθενείς παρουσίασαν διπλωπία, υπνηλία, ζάλη, ίλιγγο, νυσταγμό, επηρεασμένη από την ικανότητα υπολογισμού, και αποπροσανατολισμό στον χρόνο και τον τόπο (Lin et al., 1998). Εκτός από το Κεντρικό Νευρικό Σύστημα, καθυστερημένη περιφερική νευροπάθεια, ηπατίτιδα, λευκοπενία και παρατηρούνται 6 και 9 ημέρες μετά την κατανάλωση του τριφαινυλικού. Περισσότεροι από 100 νεκρούς και περισσότερους από 200 περιπτώσεις ασθένειας εμφανίστηκαν στη Γαλλία το 1954, λόγω της κατάποσης ενός παρασκευάσματος που περιέχει diethyltin diiodide και triethyltin monoiodide. Οι δόσεις του diethyltin εκτιμήθηκε να είναι 45 έως 675 mg σε μη θανατηφόρες περιπτώσεις και από 380-675 mg σε θανατηφόρες περιπτώσεις (Barnes και Stoner, 1959). Σοβαρή κεφαλαλγία, ίλιγγος, οπτικές διαταραχές, παράλυση, και σπασμοί έχουν αναφερθεί μετά από λίγες μέρες της έκθεσης. Ο θάνατος επήλθε από το κώμα, αναπνευστική, ή καρδιακή ανεπάρκεια.

## 8 . Μέθοδοι προσδιορισμού των μετάλλων σε υδατικά διαλύματα.

- Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (Atomic absorption spectrometry,AAS)
- Φασματομετρία ατομικής εκπομπής(Atomic emission spectrometry,AES)
- Φασματομετρία ατομικού φθορισμού (Atomic fluorescence spectrometry,AFS)

### 8.1. Ατομοποίηση

Η ατομική φασματοσκοπία απαιτεί τα άτομα του κάθε στοιχείου να είναι «ατομοποιημένα» δηλαδή να μην είναι ενωμένα με άλλα στοιχεία σχηματίζοντας μια ένωση και να βρίσκονται μεταξύ τους καλά διαχωρισμένα στο χώρο. Στα τρόφιμα, πρακτικά όλα τα στοιχεία αποτελούν συστατικά ενώσεων, έτσι πρέπει να διαχωριστούν ώστε να είναι δυνατή η λήψη του φάσματός τους. Αυτό επιτυγχάνεται με την ατομοποίηση που περιλαμβάνει το διαχωρισμό των σωματιδίων της ύλης σε μόρια και τη διάσπαση των τελευταίων σε άτομα. Συνήθως επιτυγχάνεται με την έκθεση της ουσίας σε υψηλή θερμοκρασία (σε φλόγα, ηλεκτρικό τόξο, πλάσμα, φούρνο γραφίτη). Ένα διάλυμα της ουσίας που περιέχει το συστατικό που θέλουμε να προσδιορίσουμε εισάγεται κατάλληλα και ψεκάζεται μέσα π.χ. στη φλόγα. Ο διαλύτης σύντομα εξατμίζεται, αφήνοντας τα στερεά σωματίδια, που στη συνέχεια διασπώνται σε άτομα που μπορούν είτε να απορροφήσουν ενέργεια, ή να υποστούν διέγερση και στη συνέχεια αποδιέγερση εκπέμποντας την ακτινοβολία που απορρόφησαν, όπως φαίνεται στο σχήμα 21.



Σχήμα 21. Αναπαράσταση της διαδικασίας ατομοποίησης ενός στοιχείου π.χ. σε Φλόγα

## 8.2. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

Ο βασικός στόχος της φασματοσκοπίας είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης των διαφόρων τύπων ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Το πρώτο πεδίο έρευνας ήταν η συνδυαστική μελέτη της ακτινοβολίας με την ύλη. Στη συνέχεια και με την εξέλιξη της τεχνολογίας, ο τομέας έρευνας της φασματοσκοπίας έχει διευρυνθεί και πλέον μελετά και την αλληλεπίδραση της ύλης με άλλες μορφές ενέργειας. Στην οπτική φασματομετρία τα στοιχεία που υπάρχουν σε ένα δείγμα μετατρέπονται σε άτομα στην αερίωδη κατάσταση ή σε στοιχειακά ιόντα η οποία ονομάζεται ατομοποίηση.

Η AAS είναι μια τεχνική με την οποία μετράμε μεταλλικά στοιχεία, μέτρηση ενός μεταλλικού στοιχείου σε κάθε ανάλυση.

Στην συνέχεια η απορρόφηση UV-VIS, η εκπομπή ή ο φθορισμός των ατομικών σωματιδίων.

## Αρχή λειτουργίας

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στην απορρόφηση συντονισμού σε αέρια (Wu et al, 2009). Αν μια πολυχρωματική δέσμη φωτός διέλθει μέσα από αέριο σε ατομική κατάσταση, τότε απορροφάται από αυτή ακτινοβολία απολύτως καθορισμένων μηκών κύματος. Μια κοίλη καθοδική λυχνία, με κάθοδο κατασκευασμένη από το προς προσδιοριζόμενο στοιχείο, παράγει το φάσμα εκπομπής του στοιχείου, μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης αίγλης. Στη διαδρομή της ακτινοβολίας βρίσκεται το προς ανάλυση δείγμα, του οποίου τα άτομα απορροφούν στην περιοχή της γραμμής συντονισμού. Η διάταξη όπου ατομοποιείται το δείγμα ονομάζεται ατομοποιητής. Με τη βοήθεια μονοχρωμάτορα, παρακολουθείται μόνο η περιοχή της γραμμής συντονισμού. Η μείωση της έντασης καταγράφεται από τον ανιχνευτή και τελικά αποτυπώνεται υπό μορφή ανεστραμμένου φάσματος.

### Τεχνικές Ατομοποίησης

- Ατομοποίηση με φλόγα
- Ηλεκτροθερμική ατομοποίηση

### Πλεονεκτήματα της ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης

- Υψηλή ευαισθησία
- Απαιτούνται μικροί όγκοι δείγματος (5-10μL)

### Μειονεκτήματα της ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης

- Είναι σχετικά αργή σε σχέση με την ατομοποίηση με φλόγα
- Έχει μικρή δυναμική γραμμική περιοχή

## 8.3. Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής (AES)

Ο κλάδος της ατομικής φασματοσκοπίας περιλαμβάνει τρεις τεχνικές για αναλυτική χρήση:

- Ατομική εκπομπή
- Ατομική απορρόφηση
- Ατομικό φθορισμό

Η ατομική φασματοσκοπία χρησιμοποιεί τις παραπάνω τεχνικές για τον προσδιορισμό ανόργανων στοιχείων που είτε είναι απαραίτητα για τη διατροφή του ανθρώπου και εν γένει για την υγεία του καθώς έχουν βιολογικό ρόλο (κάλιο, νάτριο, ασβέστιο, σίδηρος, σελήνιο κλπ), είτε για τον εντοπισμό τοξικών για τον άνθρωπο στοιχείων (μόλυβδος, υδράργυρος, αρσενικό, κάδμιο). Τα δείγματα μπορεί να είναι τρόφιμα και νερό, αλλά και διάφορα βιολογικά υγρά όπως ορός αίματος, πλάσμα, ούρα.

Σε κάθε μια από τις παραπάνω τρεις τεχνικές απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί η προσφορά κατάλληλου ποσού ενέργειας στο άτομο οπότε ένα ηλεκτρόνιο από την εξωτερική του στιβάδα μεταπίπτει σε μια διαμόρφωση (διεγερμένη κατάσταση) που είναι λιγότερο σταθερή. Λόγω της αστάθειας το

ηλεκτρόνιο επιστρέφει αυθόρμητα στην αρχική κατάσταση (θεμελιώδης κατάσταση) οπότε και εκπέμπει ενέργεια ισόποση με αυτή που απορρόφησε.

Ατομική εκπομπή: Στηρίζεται στη μέτρηση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από άτομα που έχουν υποστεί διέγερση με κατάλληλο μέσο (πχ. φλόγα)

Ατομική απορρόφηση: Στηρίζεται στην απορρόφηση ποσότητας ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται σε αέρια φάση (πχ. φλόγα ή άλλος τρόπος, αλλά ταυτόχρονα υπάρχει και εξωτερική πηγή που παρέχει ακτινοβολία ορισμένης ενέργειας)

Η ατομική φασματοσκοπία μπορεί να χρησιμοποιηθεί με αποτελεσματικότητα για αναλυτικούς σκοπούς καθώς το φάσμα κάθε ατόμου αποτελείται από διακριτές γραμμές που είναι αντιπροσωπευτικές για κάθε στοιχείο. Έτσι, το κάθε στοιχείο μπορεί να ταυτοποιηθεί και να εκτιμηθεί η συγκέντρωσή του με ακρίβεια ακόμα και παρουσία ατόμων άλλων στοιχείων.

#### **8.4. Κατεργασία δειγμάτων - Προσδιορισμοί**

Στις περισσότερες των περιπτώσεων πρέπει να γίνει κάποια κατεργασία του δείγματος πριν την ανάλυσή του. Η διαδικασία αυτή καλείται «χώνευση» με σκοπό ουσιαστικά τη μετατροπή του δείγματος σε τέφρα. Η χώνευση μπορεί να είναι υγρή (παρουσία νερού και υδροχλωρικού οξέος) ή ξηρή. Στην ξηρή είναι δυνατή η απώλεια στοιχείων που είναι ιδιαίτερα πτητικά. Στην υγρή δεν υπάρχει αυτό το πρόβλημα, ωστόσο τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται μπορεί να περιέχουν το προσδιοριζόμενο συστατικό οπότε έχουμε επιμόλυνση του δείγματος. Για το λόγο αυτό απαραίτητος είναι ο λευκός προσδιορισμός.

Ορισμένα τρόφιμα σε υγρή κατάσταση μπορεί να αναλυθούν χωρίς τη διαδικασία της χώνευσης κάτω από κατάλληλες συνθήκες. Τα αντιδραστήρια και το νερό που χρησιμοποιείται πρέπει να είναι υψηλής καθαρότητας. Τα φιαλίδια που θα χρησιμοποιηθούν για το δείγμα πρέπει να είναι καθαρά και ελεύθερα του στοιχείου που θέλουμε να προσδιορίσουμε. Προτιμώνται πλαστικά φιαλίδια καθότι το γυαλί έχει την τάση να προσροφά ιόντα μετάλλων και απαιτεί κατάλληλο καθάρισμα (π.χ. με 1N HCl). Η ποσοτική έκφραση των αποτελεσμάτων σε κάθε περίπτωση γίνεται με την κατασκευή καμπύλης αναφοράς. Ιδιαίτερη περίπτωση αποτελεί η κατασκευή καμπύλης αναφοράς με τη μέθοδο της προσθήκης προτύπου.

##### **8.4.1. Παρεμπόδισεις κατά την εκτέλεση της μέτρησης**

Οι παρεμπόδισεις στην ατομική φασματοσκοπία είναι ένα σύνηθες φαινόμενο.

Δυο είναι οι κατηγορίες:

- Φασματικές
- Χημικές Φασματικές

Φασματικές:

Αλληλοεπικάλυψη μερική ή ολική των γραμμών των στοιχείων που θέλουμε να προσδιορίσουμε από άλλα στοιχεία που βρίσκονται στο δείγμα (επιλογή εναλλακτικού μήκους κύματος για τη μέτρηση).

Χημικές:

Η παρουσία ανιόντων που σχηματίζουν με το προς μέτρηση στοιχείο ενώσεις μικρής πτητικότητας ή θερμοάντοχων ενώσεων. Αντιμετωπίζεται με τη χρήση φλόγας υψηλής θερμοκρασίας, προσθήκης κατάλληλων ουσιών (releasing agents), τη χρήση εσωτερικού προτύπου ή της τεχνικής προσθήκης προτύπου.

Πλεονεκτήματα της ICP-AES έναντι της AAS

- Δυνατότητα προσδιορισμού πολλών στοιχείων σε μια μέτρηση (πολυστοιχειακή ανάλυση)
- Προσδιορισμός στοιχείων που διεγείρονται δύσκολα
- Προσδιορισμός του S και I τα οποία δεν μπορούν να αναλυθούν με AAS

## 8.5. Περίθλαση Ακτινών Χ και στοιχειακής μικροανάλυσης.

Η ατομική φασματογραφία ακτινών χ στηρίζεται στην μέτρηση της:

- Εκπομπής
- Απορρόφησης
- Σκέδασης
- Φθορισμού
- Περίθλασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Η τεχνική της περίθλασης ακτινών Χ είναι μια μη- καταστρεπτική τεχνική η οποία μας δίνει πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή, χημική σύνθεση και για φυσικές ιδιότητες υλικών του δείγματος.

Η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας χ με τα ηλεκτρόνια της ύλης προκαλεί σκέδαση. Όταν οι ακτίνες Χ σκεδάζονται σε ένα οργανωμένο περιβάλλον κρυστάλλου συμβαίνει συμβολή ( ενισχυτική ή καταστρεπτική) των σκεδαζόμενων ακτινών διότι οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων σκέδασης είναι του ίδιου μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Προϋποθέσεις για περίθλαση των ακτινών Χ είναι:

Οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων πρέπει να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας.

Τα κέντρα σκέδασης πρέπει να κατανέμονται στο χώρο με υψηλή κανονικότητα.



## Οργανολογία:

- Πηγή ακτινών X ( σωλήνας ακτινών χ, ραδιοϊσότοπα)
- Μονοχρωμάτορας ( τμήμα τοποθέτησης δείγματος, ανιχνευτής)
- Χώρος τοποθέτησης δείγματος
- Ανιχνευτής
- Σύστημα επεξεργασίας του σήματος

Εφαρμογές της XRD στη ανάλυση τροφίμων:

- 1) εύρεση μορφολογικών και φυσικοχημικών ιδιοτήτων διαφόρων τροφίμων (σος, μέλι)
- 2) χαρακτηρισμός της σύστασης επιφανειών στους μεταλλικούς περιέκτες
- 3) χαρακτηρισμός της κρυσταλλικής δομής και μορφολογίας του αμύλου.

## 9. Σκοπός της εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν:

- Επιλογή του κατάλληλου σημείου δειγματοληψίας για τη μελέτη της επίδρασης του υλικού κατασκευής του περιέκτη στο συσκευασμένο προϊόν. Ειδικότερα μελετήθηκε η παρουσία του κασσιτέρου (Sn) που προέρχεται από τον περιέκτη τόσο στο σιρόπι της κομπόστας, όσο και στο καρπό του ροδάκινου ( στην εξωτερική του επιφάνεια αλλά και στο εσωτερικό του).
- Η μελέτη της επίδρασης των τριών ποικιλιών( Andros, Evert, Caterina) στην αποκασιτέρωση του περιέκτη.
- Η εφαρμογή και άλλων τεχνικών ανάλυσης όπως περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) και στοιχειακής μικροανάλυσης (EDS) στην μελέτη της συγκέντρωσης του κασσιτέρου στο ροδάκινο

## 10. Πειραματικό μέρος.

### 10.1 Υλικά μέθοδοι και αντιδραστήρια.

#### 10.1.1 Υλικά και αντιδραστήρια.

Η προμήθεια των κονσερβών έγινε από το εμπόριο. Η προετοιμασία των δειγμάτων για την μέθοδο της υγρής πέψης έγινε ως εξής: 1 ml ομογενοποιημένου σιροπιού ή 1 gr καρπού διαλυτοποιήθηκαν με 4 ml απεσταγμένου νερού, 10 ml πυκνού νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$ ), και 1 ml πυκνού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος ( $\text{HCl}$ ). (ΕΛΟΤ EN ISO 13804:2002). Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικώς καθαρά και του οίκου Merck, Germany. Το δείγμα θερμάνθηκε στους  $150^\circ\text{C}$  μέχρι την πλήρη πέψη του και στη συνέχεια αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100ml, αφού πρώτα προστέθηκαν 4ml διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

Για την δημιουργία της πρότυπης καμπύλης αναφοράς του κασσίτερου, χρησιμοποιήθηκε πρότυπο διάλυμα κασσίτερου (Sn) συγκέντρωσης  $1,000 \pm 0,002 \text{ g/L}$  ( $\text{SnCl}_4$  διαλυμένο σε  $\text{HCl}$  5N) για ατομική απορρόφηση, της εταιρίας Panreac Quimica SA (Barcelona, Spain).

Για την ανάλυση των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης M Series – Solaar AA System του οίκου Thermo Electron Corporation ( Cambridge, UK) με ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο γραφίτη τύπου Zeeman GF95Z και αυτόματο δειγματολήπτη FS95. Η συσκευή ατομικής απορρόφησης συνδεόταν με ηλεκτρονικό υπολογιστή, εφοδιασμένο με κατάλληλο λογισμικό (Solaar Series Software, 2003) για τις ρυθμίσεις του οργάνου και την καταγραφή των αποτελεσμάτων. Η λάμπα κοίλης καθόδου ήταν της εταιρίας Thermo Electron Corporation ( Cambridge, UK).

#### 10.1.2. Μέθοδοι ανάλυσης.

- Περιθλασίμετρο ακτίνων X, της εταιρείας Panalytical, τύπου X'Pert Pro MPD, εξοπλισμένο με θερμαινόμενη τράπεζα δειγματοφορέα για την μελέτη των μεταπτώσεων κατά την ανάλυση φάσεων σε συνάρτηση με τη θέρμανση του δείγματος.

Η αναλυτική μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X, χρησιμοποιεί την περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος για τον προσδιορισμό των εσωτερικών αποστάσεων  $d$ , βάσει του τύπου του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta$$

όπου  $n$  είναι η τάξη περίθλασης, οι αποστάσεις των κρυσταλλικών ενώσεων είναι χαρακτηριστικές, οπότε είναι δυνατή η αναγνώριση των ενώσεων ( Χανδρινός, 2004). Η πειραματική διαδικασία έγινε στο

Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (σχήμα 15) που αποτελείται από μία πηγή ακτίνων Χ συγκεκριμένου μήκους κύματος, θάλαμο και τράπεζα τοποθέτησης του δείγματος, ανιχνευτή ακτίνων Χ (μετρητής Geiger), γωνιόμετρο και ηλεκτρονικό σύστημα με ηλεκτρονικό υπολογιστή.



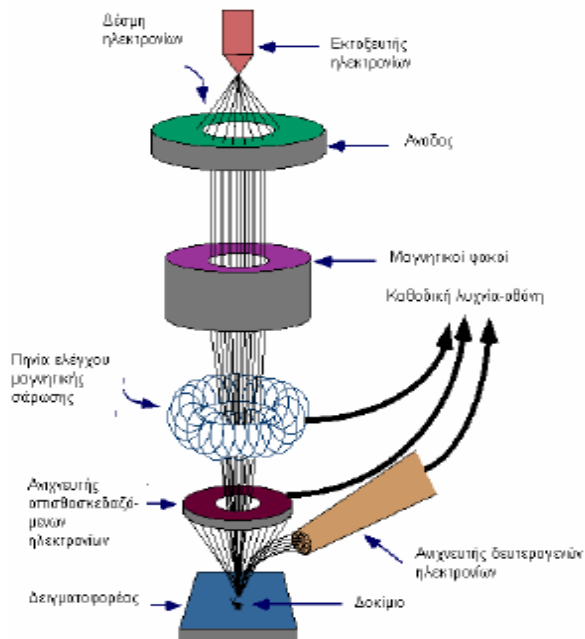
Σχήμα 22: Φωτογραφία του περιθλασίμετρου ακτίνων Χ.

- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) της εταιρείας Carl Zeiss, τύπου EVO 50 XVP, με δυνατότητα λειτουργίας τόσο σε υψηλό κενό όσο και σε μεταβλητή πίεση, με διακριτική ικανότητα μέχρι 2,0 nm, εξοπλισμένο με συσκευή στοιχειακής μικροανάλυσης ακτίνων Χ (EDS) της εταιρείας Bruker AX S, τύπου Xflash Detector 4010.

Η Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy -SEM) είναι μία απεικονιστική τεχνική που επιτυγχάνει μεγάλες τιμές μεγέθυνσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 16. Το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια αντί για φωτόνια για τον σχηματισμό μιας εικόνας. Μία δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται στο πάνω μέρος της διάταξης μέσω της θέρμανσης ενός μεταλλικού νήματος. Η δέσμη ηλεκτρονίων ακολουθεί μια κατακόρυφη διαδρομή διαμέσου του σωλήνα του μικροσκοπίου, στον οποίο προηγουμένως έχουμε δημιουργήσει κενό. Το κενό αυτό αποσκοπεί κατά πρώτο λόγο στην αποφυγή του παρεμποδισμού της δέσμης από αιωρούμενα σωματίδια και κατά δεύτερον στην αποτροπή του ιονισμού τους. Ο καθορισμός της πορείας των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται με την βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών οι οποίοι εστιάζουν και κατευθύνουν την δέσμη προς το δείγμα. Με την πρόσκρουση της δέσμης στο δείγμα, άλλα ηλεκτρόνια –δευτερογενή- εκτοξεύονται από το δείγμα λόγω του φαινομένου της σκέδασης. Αυτά τα ηλεκτρόνια συλλέγονται από ανιχνευτές που τα μετατρέπουν σε ηλεκτρικό σήμα που στέλνεται σε μία οθόνη όπου προβάλλεται η εικόνα του δείγματος. Οι μεγεθύνσεις που μπορούν να επιτευχθούν μ' αυτήν την μέθοδο είναι της τάξης των μερικών χιλιάδων.

Επειδή το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για την παραγωγή της εικόνας, απαιτείται τα δείγματα να είναι αγωγιμα. Προκειμένου να

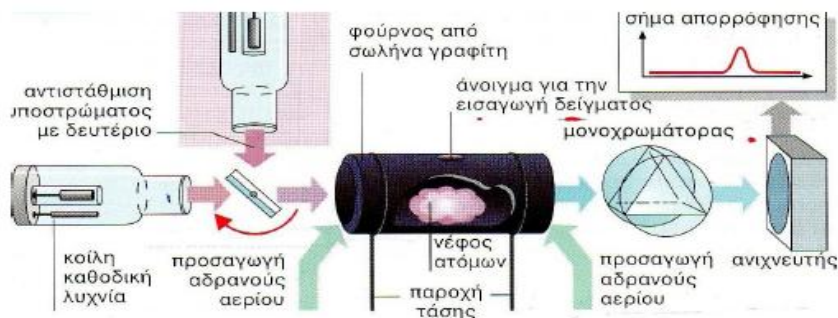
απεικονίσουμε τα μη αγώγιμα υλικά πρέπει να δημιουργήσουμε στην επιφάνεια τους μία αγώγιμη επικάλυψη (Παναγιώτογλου, 2006).



Σχήμα 23: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης SEM (Κουή, κ.α).

- Φασματογράφος ατομικής απορρόφησης, της εταιρίας M Series – Solaar AA System του οίκου Thermo Electron Corporation (Cambridge, UK) με ηλεκτρικά θερμαινόμενο φούρνο γραφίτη τύπου Zeeman GF95Z και αυτόματο δειγματολήπτη FS95.

Η φασματογραφία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στην ονομαζόμενη «απορρόφηση συντονισμού» σε αέρια. . Μία συσκευή ΦΑΑ (εικόνα 16) αποτελείται από μια κοίλη καθοδική λυχνία για την παραγωγή του φάσματος εκπομπής, διάταξη για την αντιστάθμιση του υποστρώματος και μονάδα ατομοποίησης (Υφαντής, 1999) .



Σχήμα 24: Διάταξη συσκευής ΦΑΑ με φούρνο από σωλήνα γραφίτη (Υφαντής, 1999)

Η μονάδα ατομοποίησης διαθέτει: άνοιγμα για την εισαγωγή του δείγματος, τις απαραίτητες συνδέσεις τροφοδοσίας με ηλεκτρική τάση (ως πηγή θέρμανσης) καθώς και σύστημα προσαγωγής αδρανούς αερίου. Στον ατομοποιητή παράγεται νέφος ατόμων. Με τον μονοχρωμάτορα παρακολουθείται μόνον η περιοχή της κύριας γραμμής συντονισμού. Τελικά μέσω του ανιχνευτή καταγράφεται το σήμα απορρόφησης ως μείωση της έντασης της πρωτογενούς ακτινοβολίας μετά από αντίστοιχη ενίσχυση και μετατροπή (Υφαντής, 1999) .

- Ομογενοποιητής τύπου X 620 CAT για ομογενοποίηση των δειγμάτων.
- Συσκευή καύσης και απόσταξης Kjeldahl για την υγρή πέψη.

Όταν ο λευκοσίδηρος χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά πριν από 170 χρόνια για την κατασκευή των κονσερβών σημειώθηκαν πολλές περιπτώσεις δηλητηριάσεων εξ αιτίας της κατανάλωσης μεγάλων ποσοτήτων μετάλλου μαζί με το προϊόν που περιείχε ο περιέκτης. Από τότε όμως η ποιότητα του λευκοσιδήρου βελτιώθηκε σημαντικά με αποτέλεσμα να αποτελεί πολύ μικρό κίνδυνο τροφικών δηλητηριάσεων. Παλιότερα το μέγιστο επιτρεπτό όριο ασφάλειας για το διαλυόμενο Sn μέσα στον περιέκτη ήταν η συγκέντρωση των 250mg/kg. Επί του παρόντος το όριο σε πολλές χώρες έχει κατέβει στα 150 mg/kg και πιθανώς στο μέλλον να κατέβει και άλλο. Κάτω από κανονικές συνθήκες κονσερβοποίησης συνήθως η συγκέντρωση του διαλυόμενου κασσιτέρου δεν υπερβαίνει τα 50 mg/kg την πάροδο πολλών μηνών από την κονσερβοποίηση. (Blunden & Wallace, 2003)

Σύμφωνα με την κοινοτική οδηγία, ο κασσίτερος στα κονσερβοποιημένα τρόφιμα, έχει ανώτατο επιτρεπόμενο όριο τα 200 ppm.

## 10.2 Ο προσδιορισμός του κασσιτέρου.

- Τα πρότυπα διαλύματα κασσιτέρου που χρησιμοποιήθηκαν ήταν συγκεντρώσεων 10, 30, 50, 100, 150 και 200 μg Sn/L διαλυμένα στο διαλύτη αραίωσης.
- Διάλυμα Blank (τυφλός προσδιορισμός)
- Τα δείγματα της κομπόστας ήταν αραιωμένα κατάλληλα με το διαλύτη αραίωσης, όπου αυτό κρίθηκε σκόπιμο.

Σε κάθε σειρά μετρήσεων κατασκευάστηκε καμπύλη αναφοράς, όπου με βάση αυτής προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις του κασσιτέρου στα διαλύματα που παρασκευάστηκαν και στη συνέχεια έγινε η αναγωγή με την οποία προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του κασσιτέρου ανά ποσότητα κονσερβοποιημένου φρούτου.

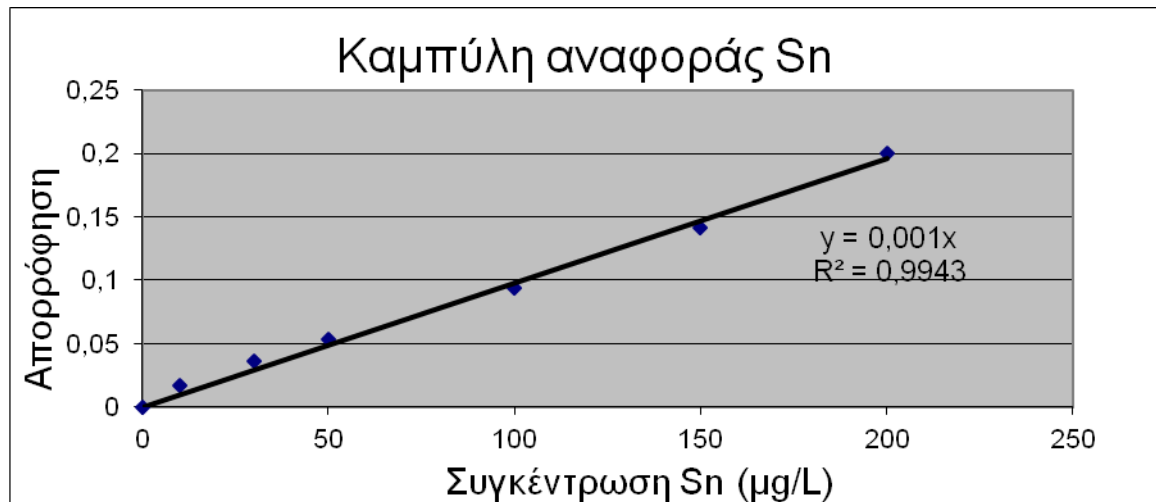
Το θερμοκρασιακό πρωτόκολλο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ακόλουθο όπως περιγράφεται και στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2 : Θερμοκρασιακό πρωτόκολλο φούρνου γραφίτη

Στάδιο	Διαδικασία Ηλεκτροθερμικής Ατομοποίησης	Θερμοκρασία (°C)	Ρυθμός Ανύψωσης Θερμοκρασίας (Ramp, °C/s)	Χρόνος Παραμονής (Time, sec)	Ροή αερίου αργού (L/min)
1 <sup>ο</sup>	Ξήρανση δείγματος	100	10	30	0,2
2 <sup>ο</sup>	Απανθράκωση Υποστρώματος δείγματος	800	150	20	0,2
3 <sup>ο</sup>	Ατομοποίηση	2300	0	3	0
4 <sup>ο</sup>	Καθαρισμός γραφίτη	2500	0	3	0,2

Πίνακας 3: Αποτελέσματα συγκέντρωση Sn - Απορρόφηση

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Sn (µg/L)	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ
0.000	0.000
10.000	0.017
30.000	0.036
50.000	0.053
100.000	0.094
150.000	0.141
200.000	0.200



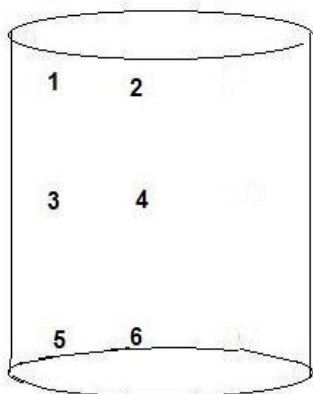
Σχήμα 31: Διάγραμμα πρότυπης καμπύλης αναφοράς Sn.

Συμπέρασμα: από την πρότυπη καμπύλη αναφοράς που πάρθηκε από τα αποτελέσματα της απορρόφησης του κασσίτερου, ο συντελεστή συσχέτισης  $R^2$  της εξίσωσης είναι πολύ καλός, κοντά στη μονάδα και επομένως οι μετρήσεις είχαν πολύ καλή επαναληψιμότητα.

### 10.2.1. Επιλογή σημείων δειγματοληψίας.

Η επιλογή των σημείων δειγματοληψίας περιλαμβάνει όλους τους δυνατούς συνδυασμούς που υπάρχουν στον περιέκτη, όπως τη μικρότερη και την μεγαλύτερη απόσταση από τον περιέκτη, το κατώτερο και το ανώτερο σημείο του. Όπως βλέπουμε και στο σχήμα η επιλογή έγινε έτσι ώστε να χωριστεί ο περιέκτης σε τρία νοητά μέρη: στην κορυφή (1,2) στο κέντρο (3,4) και στον πυθμένα (5,6). Η μέτρηση για το σιρόπι έγινε μόλις ανοίχτηκε η κονσέρβα. Για κάθε κονσέρβα λαμβάνονται έξι δείγματα, δύο από το σιρόπι, δύο από το εσωτερικό του καρπού και δύο από την εξωτερική του επιφάνεια.





Σχήμα 25: επιλογή σημείων δειγματοληψίας.

Στην αρχική κονσέρβα έχουμε 6 διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας στα οποία έγιναν από 2 επαναλήψεις, και μετρήθηκε η απορρόφηση στο φλοιό και στο κέντρο του ροδάκινου. Ο σκοπός μας είναι να αποδειχθεί ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στο σημείο δειγματοληψίας και στην απορρόφηση του κασσιτέρου, δηλαδή ότι ο κασσίτερος απορροφάται το ίδιο σε όποιο σημείο της κονσέρβας και αν πάρουμε δείγμα.

Πίνακας 4: Μεταβολές στη συγκέντρωση κασσιτέρου (Sn) στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας στο γεωμετρικό κέντρο του καρπού.

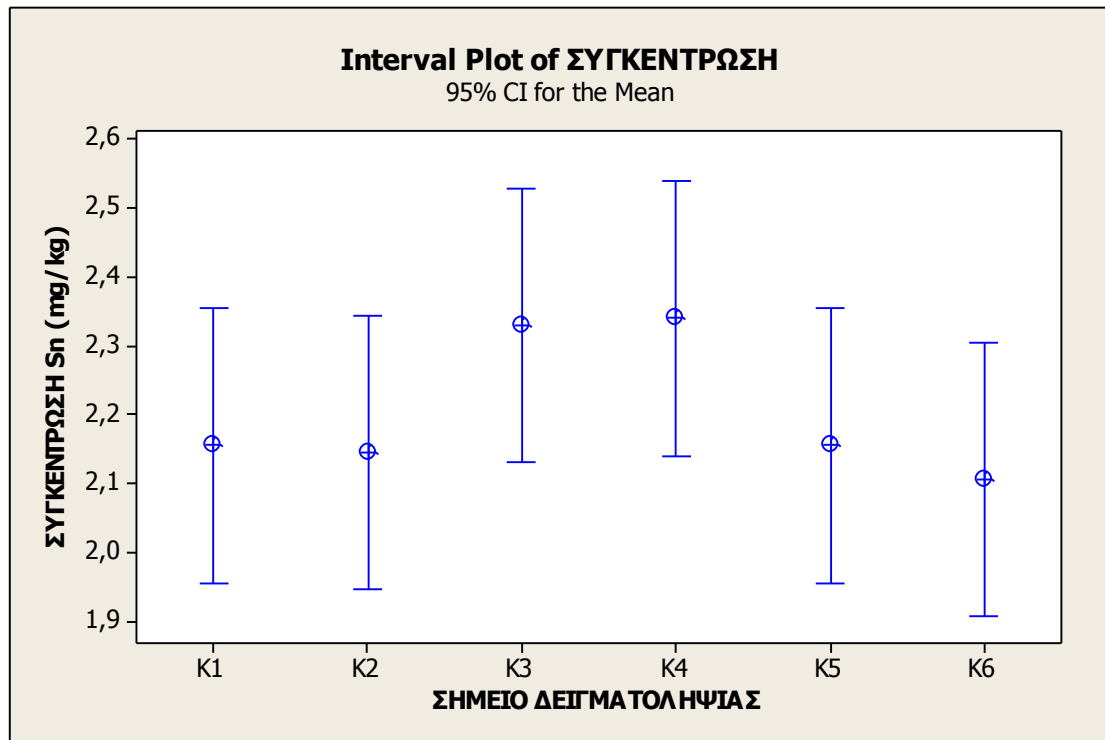
ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Sn (mg/kg) (Εσωτερικό καρπού)
1	2,08
1	2,23
2	2,08
2	2,21
3	2,37
3	2,29
4	2,43
4	2,25
5	2,02
5	2,29
6	2,15
6	2,06

\*p = 0.295

### One-way ANOVA: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Sn versus ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Source	DF	SS	MS	F	P
ΣΗΜΕΙΟ	5	0,1049	0,0210	1,58	0,295
Error	6	0,0796	0,0133		
Total	11	0,1845			

S = 0,1152 R-Sq = 56,86% R-Sq(adj) = 20,90%



Σχήμα 26: Γράφημα μέσων όρων σημείων δειγματοληψίας από το κέντρο του καρπού και των 95% ορίων εμπιστοσύνης τους.

Συμπέρασμα: Όπως παρατηρήθηκε από το αποτέλεσμα της Anova one way η ακριβής πιθανότητα σφάλματος ( $P=0,295$ ) είναι μεγαλύτερη του 0,05 οπότε δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά όσον αφορά το σημείο δειγματοληψίας και την απορρόφηση κασσιτέρου. Επομένως δείγμα μπορεί να παρθεί από οποιοδήποτε σημείο του περιέκτη χωρίς αυτό να επηρεάσει το αποτέλεσμα. Δηλαδή σε όλα τα σημεία της κονσέρβας η απορρόφηση του κασσιτέρου είναι ίδια.

Πίνακας 5: Μεταβολές στη συγκέντρωση κασσιτέρου (Sn) στα επιλεγμένα σημεία δειγματοληψίας στην εξωτερική επιφάνεια του καρπού.

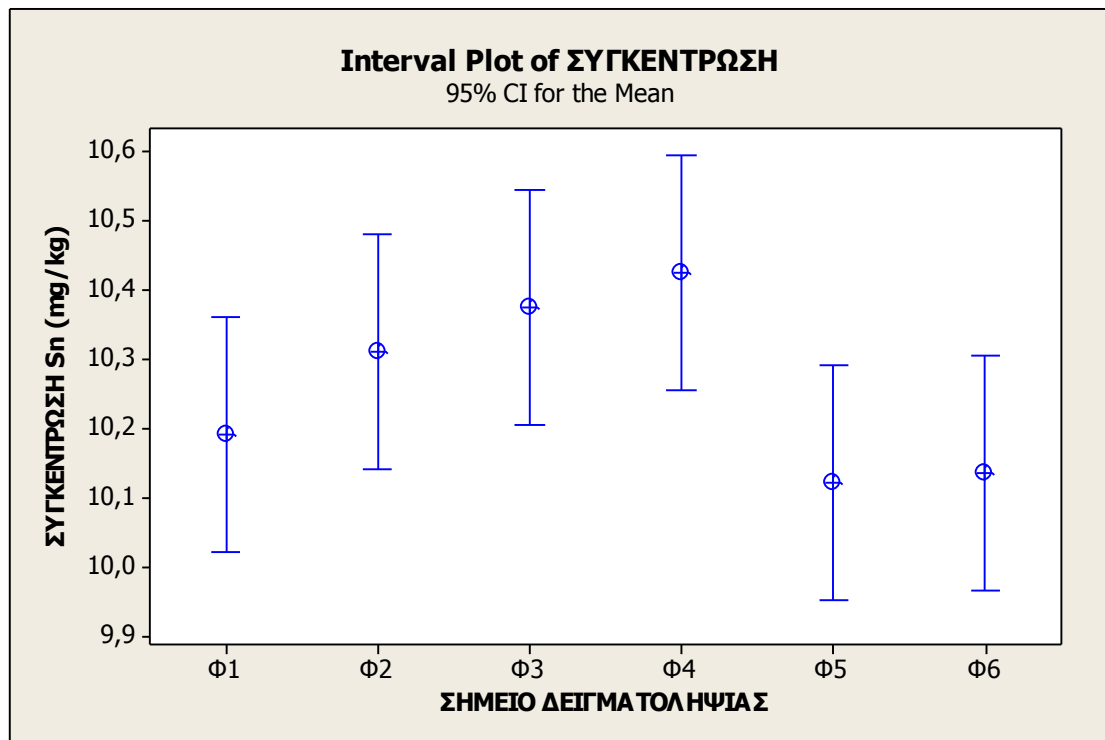
ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Sn (mg/kg) (Εξωτερική επιφάνεια)
1	10,12
1	10,26
2	10,34
2	10,28
3	10,47
3	10,28
4	10,51
4	10,34
5	10,19
5	10,05
6	10,09
6	10,18

\*p = 0.082

**One-way ANOVA: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Sn versus ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ**

Source	DF	SS	MS	F	P
ΣΗΜΕΙΟ	5	0,16614	0,03323	3,44	0,082
Error	6	0,05795	0,00966		
Total	11	0,22409			

S = 0,09828 R-Sq = 74,14% R-Sq(adj) = 52,59%



Σχήμα 27: Γράφημα μέσων όρων σημείων δειγματοληψίας από την εξωτερική επιφάνεια και των 95% ορίων εμπιστοσύνης τους.

Συμπέρασμα: Όπως παρατηρήθηκε από το αποτέλεσμα της Anova one way η ακριβής πιθανότητα σφάλματος ( $P=0,082$ ) είναι μεγαλύτερη του 0,05 οπότε δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά όσων αφορά το σημείο δειγματοληψίας και την απορρόφηση κασσιτέρου. Επομένως δείγμα μπορεί να παρθεί από οποιοδήποτε σημείο του περιέκτη χωρίς αυτό να επηρεάσει το αποτέλεσμα. Δηλαδή σε όλα τα σημεία της κονσέρβας η απορρόφηση του κασσιτέρου είναι ίδια.

### 10.3 Μελέτη της απορρόφησης των ιόντων Sn από την εξωτερική επιφάνεια του φρούτου, στο εσωτερικό του και το σιρόπι σε συνάρτηση με τις 3 ποικιλίες ροδάκινου (Evert, Caterina, Andross).

Από την παρτίδα κονσερβών 2010 πάρθηκαν δείγματα από το φλοιό, το κέντρο και το σιρόπι και έγιναν 8 επαναληπτικές μετρήσεις σε κάθε ποικιλία ώστε να μετρηθεί η απορρόφηση κασσιτέρου και να συγκριθεί με τις 3 ποικιλίες ροδάκινου ως προς την απορρόφηση τους.

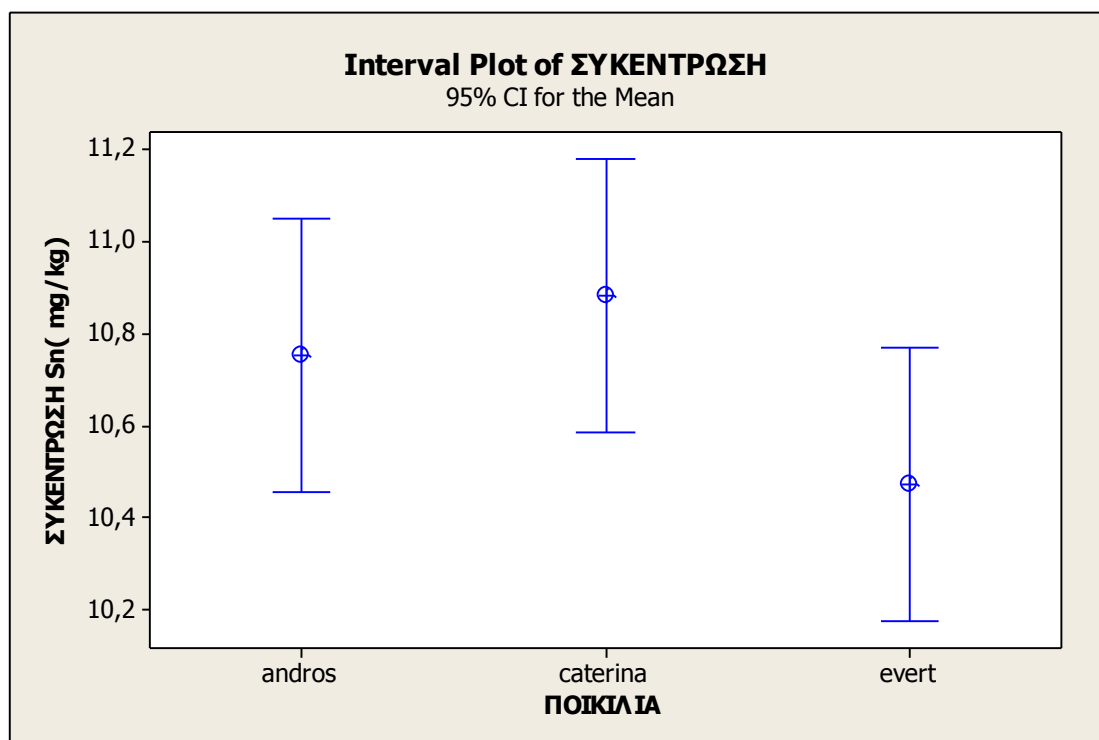
Πίνακας 6: Μεταβολές στη συγκέντρωση κασσιτέρου (Sn) στην εξωτερική επιφάνεια του φρούτου σε σχέση με τις 3 ποικιλίες ροδάκινου.

ΕΞΩΤΕΡΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ			
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Sn (mg/kg)			
Επαναλήψεις	Andros	Evert	Caterina
1	10,03	10,03	11,36
2	11,53	10,2	10,86
3	10,26	10,17	10,8
4	10,92	10,53	10,36
5	10,73	10,22	10,74
6	10,86	10,74	11,17
7	10,22	11,2	10,93
8	11,27	11,69	10,82

### One-way ANOVA: ΣΥΚΕΝΤΡΩΣΗ Sn versus ποικιλία

Source	DF	SS	MS	F	P
ποικιλία	2	0,695	0,348	2,14	0,142
Error	21	3,406	0,162		
Total	23	4,101			

S = 0,4027 R-Sq = 16,95% R-Sq(adj) = 9,04%



Σχήμα 28: Γράφημα μέσω των όρων από την εξωτερική επιφάνεια των 3 ποικιλιών και των 95% ορίων εμπιστοσύνης τους.

Συμπέρασμα: Όπως παρατηρήθηκε από το αποτέλεσμα της Anova one way η ακριβής πιθανότητα σφάλματος είναι μεγαλύτερη του 0,05 ( $p=0,152$ ) οπότε δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στην απορρόφηση κασσιτέρου στην εξωτερική επιφάνεια του φρούτου στις 3 ποικιλίες ροδάκινου (Andros , Caterina, Evert) . Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα η απορρόφηση του κασσιτέρου από το ροδάκινο είναι ίδια και στις 3 ποικιλίες.

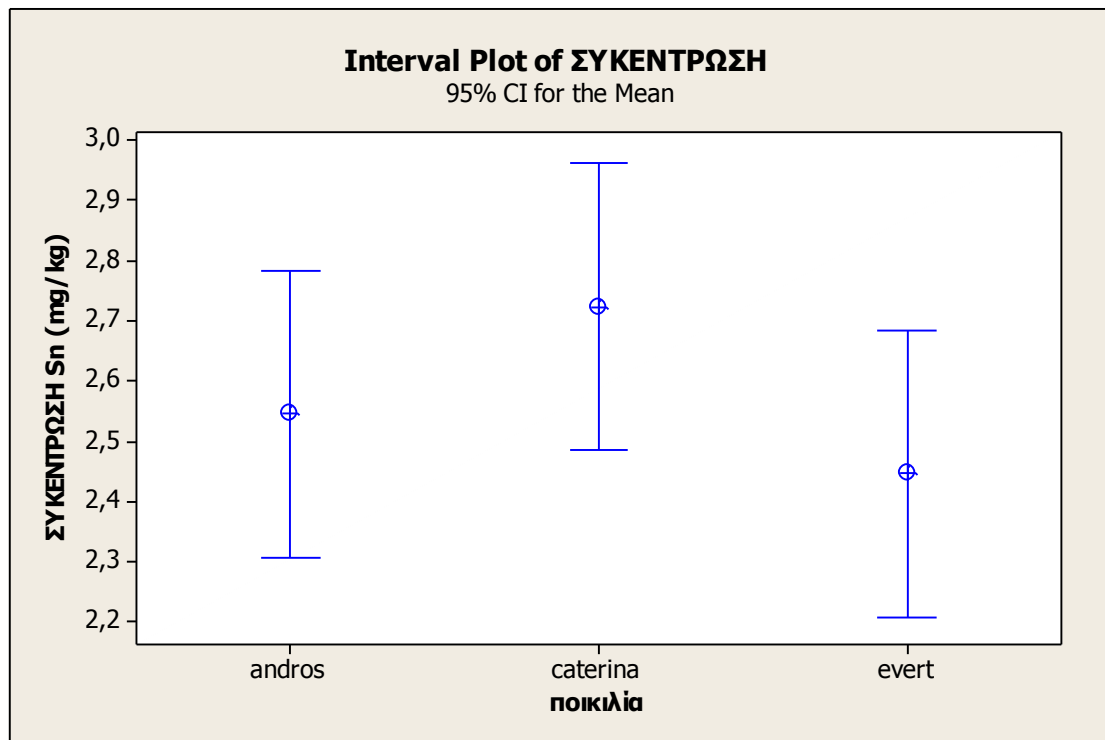
Πίνακας 7: Μεταβολές στη συγκέντρωση κασσιτέρου (Sn) στο γεωμετρικό κέντρο του φρούτου σε σχέση με τις 3 ποικιλίες ροδάκινου.

ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΤΟΥ ΚΑΡΠΟΥ			
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Sn (mg/kg)			
Επαναλήψεις	Andros	Evert	Caterina
1	2,83	2,53	2,86
2	2,53	2,7	2,7
3	2,7	2,53	2,2
4	2,48	2,03	3,65
5	2,55	2,2	2,39
6	2,22	2,06	2,58
7	2,34	2,79	2,67
8	2,71	2,73	2,74

#### One-way ANOVA: ΣΥΚΕΝΤΡΩΣΗ Sn versus ποικιλία

Source	DF	SS	MS	F	P
ποικιλία	2	0,317	0,158	1,49	0,248
Error	21	2,231	0,106		
Total	23	2,548			

S = 0,3260 R-Sq = 12,42% R-Sq(adj) = 4,08%



Σχήμα 29: Γράφημα μέσων όρων από το εσωτερικό του καρπού των 3 ποικιλιών και των 95% ορίων εμπιστοσύνης τους.

Συμπέρασμα: Όπως παρατηρήθηκε από το αποτέλεσμα της Anova one way η ακριβής πιθανότητα σφάλματος είναι μεγαλύτερη του 0,05 ( $p=0,248$ ) οπότε δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στην απορρόφηση κασσιτέρου στο εσωτερικό του καρπού στις 3 ποικιλίες ροδάκινου (Andros , Caterina, Evert) . Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα η απορρόφηση του κασσιτέρου από το ροδάκινο είναι ίδια και στις 3 ποικιλίες.

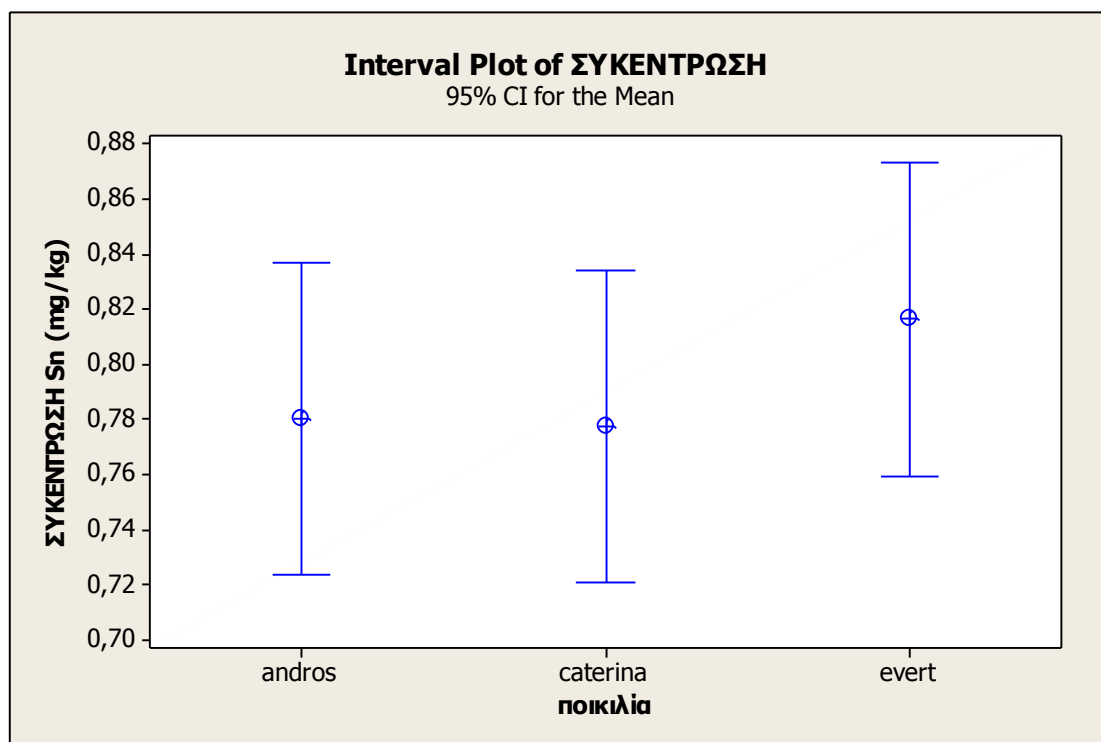
Πίνακας 8: Μεταβολές στη συγκέντρωση κασσιτέρου (Sn) στο σιρόπι σε σχέση με τις 3 ποικιλίες ροδάκινου.

ΣΙΡΟΠΙ			
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Sn (mg/kg)			
Επαναλήψεις	Andros	Evert	Caterina
1	0,71	1,02	0,77
2	0,92	0,79	0,76
3	0,86	0,81	0,72
4	0,78	0,74	0,86
5	0,79	0,73	0,71
6	0,72	0,86	0,82
7	0,71	0,76	0,85
8	0,75	0,82	0,73

### One-way ANOVA: ΣΥΚΕΝΤΡΩΣΗ Sn versus ποικιλία

Source	DF	SS	MS	F	P
ποικιλία	2	0,00753	0,00376	0,63	0,542
Error	21	0,12534	0,00597		
Total	23	0,13286			

S = 0,07726 R-Sq = 5,66% R-Sq(adj) = 0,00%



Σχήμα 30: Γράφημα μέσων όρων στο σιρόπι των 3 ποικιλιών και των 95% ορίων εμπιστοσύνης τους.



Συμπέρασμα: Όπως παρατηρήθηκε από το αποτέλεσμα της Anova one way η ακριβής πιθανότητα σφάλματος είναι μεγαλύτερη του 0,05 ( $p=0,542$ ) οπότε δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στην απορρόφηση κασσιτέρου στο σιρόπι στις 3 ποικιλίες ροδάκινου (Andros , Caterina, Evert) . Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα η απορρόφηση του κασσιτέρου από το ροδάκινο είναι ίδια και στις 3 ποικιλίες.

#### 10.4 Προσδιορισμός κιτρικού οξέος.

Τα οργανικά οξέα όπως (οξαλικό, κιτρικό, τρυγικό και μηλικό) σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα ιόντα κασσιτέρου έτσι διαλύουν την επικασσιτέρωση του λευκοσιδήρου με αποτέλεσμα τη διάβρωσή του.

Διαλύματα:

- Διάλυμα NaOH 0.1 M.
- Δείκτης φαινολοφθαλεΐνης.

Διαδικασία:

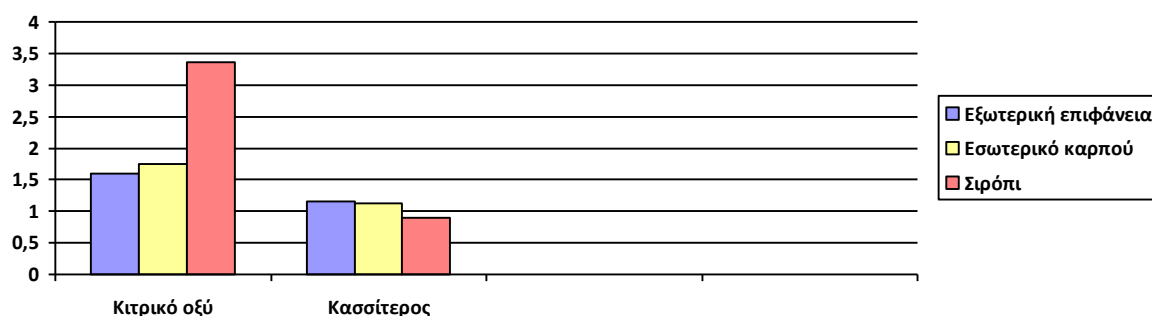
1. Ομογενοποίηση 50gr φλούδας και 50gr εσωτερικού καρπού με 50 ml.
2. Διήθηση των δειγμάτων
3. Από το κάθε διήθημα πήραμε 10 ml
4. Τα προσθέσαμε σε 100 ml καθαρού νερού που περιέχονται σε κωνική φιάλη των 250 ml.
5. Προσθέσαμε 2-3 σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης και ογκομετρήσαμε με διάλυμα NaOH 0.1 M που περιέχεται σε προχοΐδα των 10 ml. Το τελικό σημείο είναι ροζ.
6. Έγιναν 3 επαναλήψεις.

Πίνακας 9 Κατανομή κιτρικού οξέος στα μελετούμενα σημεία της κονσέρβας.

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΚΙΤΡΙΚΟ ΟΞΥ (mg/kg)
ΕΞΩΤΕΡΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ	1,6
ΕΣΩΤΕΡΙΚΟ ΚΑΡΠΟΥ	1,75
ΣΙΡΟΠΙ	3,36

Πίνακας 10: Κατανομή του κασσίτερου στα μελετούμενα σημεία της κονσέρβας.

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΣ (mg/kg)
Εξωτερική Επιφάνεια	1,15
Εσωτερικό Καρπού	1,12
Σιρόπι	0,89



Σχήμα 32: Γραφική απεικόνιση της παρουσίας του κιτρικού οξέος στα σημεία μελέτης της κομπόστας σε σχέση με την αντίστοιχη συγκέντρωση του κασσίτερου.

### 10.5 Προσδιορισμός ολικών στερεών (Brix).

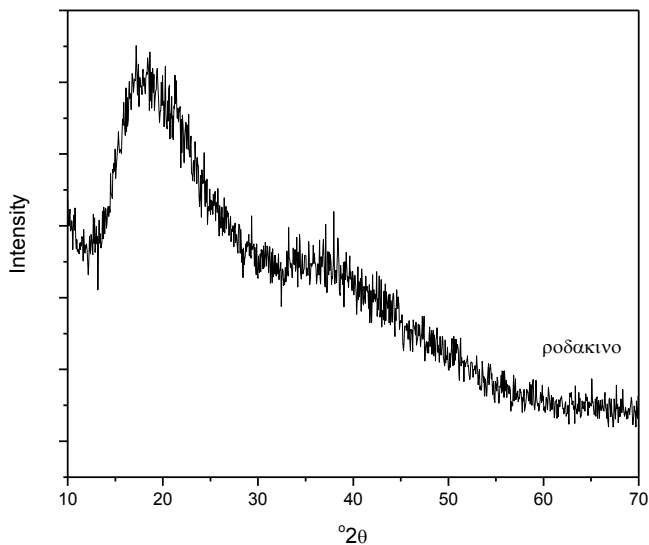
Η μέτρηση των ολικών στερεών (Brix) έγινε και στα τρία μέρη του φρούτου, δηλαδή στην εξωτερική του επιφάνεια, στο κέντρο του καρπού και στο σιρόπι του. Στα δύο πρώτα οι μετρήσεις πάγησαν αφού πρώτα το δείγμα είχε πολτοποιηθεί.

Πίνακας 11: Κατανομή των Brix στα μελετούμενα σημεία.

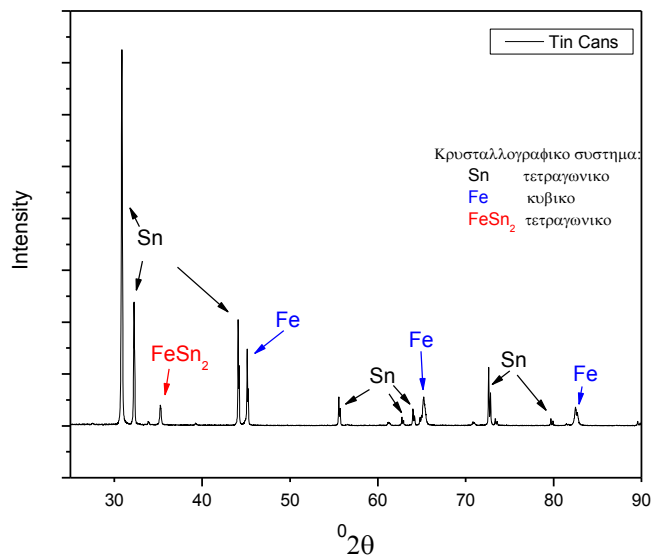
ΠΕΡΙΟΧΗ	° Brix
Εξωτερική επιφάνεια	19,3
Εσωτερικό καρπού	19,4
Σιρόπι	19,1

## 10.6. Μελέτη του ροδάκινου με την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ.

Η μελέτη του ροδάκινου με την μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ έγινε σε φρούτο (εξωτερική επιφάνεια και καρπός) το οποίο αρχικά πολτοποιήθηκε και στη συνέχεια λυοφιλώθηκε προκειμένου να μελετηθεί με την παραπάνω μέθοδο. Επίσης έγινε προσπάθεια μελέτης στον καρπό του ροδάκινου χωρίς να γίνει η λυοφιλίωση αλλά μόνο η πολτοποίηση. Επειδή η παρουσία του κασιτέρου είναι πολύ μικρή, κάτω από το σημείο ανίχνευσής του, όπως φαίνεται και από το ακτινόγραμμα που πάρθηκε (σχήμα 33) δεν μπορούσαν να αξιοποιηθούν τα αποτελέσματα αυτής της προσπάθειας. Μια αντίστοιχη προσπάθεια έγινε και με την μέθοδο της στοιχειακής μικροανάλυσης (EDS), όπου τα αποτελέσματα επίσης δεν μπορούν να αξιοποιηθούν. Αυτές οι τεχνικές (XRD, EDS) μπορούν να εφαρμοστούν για την μελέτη του περιέκτη αλλά όχι του περιεχομένου τροφίμου (σχήμα 34) όπως φάνηκε και από προηγούμενες μελέτες.



Σχήμα 33: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ της εξωτερικής επιφάνειας του καρπού του ροδάκινου



Σχήμα 34: Διάγραμμα περίθλασης ακτινών Χ της απορρόφησης του περιέκτη.

Συμπέρασμα: όπως παρατηρήθηκε από τα ακτινογράμματα η απορρόφηση του κασσίτερου στο ροδάκινο δεν παρουσιάζει κάποια κορυφή λόγω του άμορφου σχήματος του, ενώ στον περιέκτη παρατηρήθηκε ότι υπάρχει απορρόφηση του κασσίτερου, άρα προκύπτει ότι το ροδάκινο έχει πολύ μικρή περιεκτικότητα κασσίτερου ώστε να μην μπορεί να ανιχνευτεί με το XRD.

## 11. Συμπεράσματα

Κατά την κονσερβοποίηση του ροδάκινου χρησιμοποιούνται αλακάριστοι λευκοσιδηροί περιέκτες και ο λόγος είναι ότι το ροδάκινο ανήκει στα λευκά φρούτα και κατά την παραμονή του μέσα στον περιέκτη, ακόμη και όταν αυτός είναι απαερωμένος, οξειδώνεται από το υπάρχον υπολειμματικό οξυγόνο και το χρώμα του σκουραίνει. Οπότε όταν συσκευάζεται σε αλακάριστο περιέκτη ο κασσίτερος που βαθμιαία διαλύεται από το τοίχωμα του περιέκτη δρα αναγωγικά και δεσμεύει το υπολειμματικό οξυγόνο με αποτέλεσμα αυτό να μην μπορεί να οξειδώσει το ροδάκινο και αυτό διατηρεί το αρχικό του χρώμα.

Το νερό που χρησιμοποιείτε για την παρασκευή του σιροπιού με σκοπό την πλήρωση των περιεκτών είναι ελεύθερο νιτρικών για να μειωθεί ο κίνδυνος της αποκασιτέρωσης. Επιπλέον στο σιρόπι προστίθεται κιτρικό οξύ και ο λόγος της προσθήκης του στην κομπόστα είναι ότι το κιτρικό οξύ δεσμεύει ιόντα μετάλλων όπως είναι μεταξύ άλλων και ο κασσίτερος, δημιουργώντας χηλικά σύμπλοκα. Επομένως τα ιόντα αυτά δεν μπορούν να δράσουν ως φορείς οξυγόνου που απαιτείται για την λειτουργία των διαφόρων βιοχημικών διεργασιών για την αλλοίωση στο περιεχόμενο της κονσέρβας. Αν όμως το κιτρικό προστεθεί σε πολύ μεγάλη ποσότητα μπορεί να οδηγήσει στην πλήρη αποκασιτέρωση του περιέκτη. Όσον αφορά την κατανομή του κιτρικού οξέος διαπιστώνουμε ότι είναι περισσότερο στο σιρόπι ( M.O. = 3,36 mg/kg) από ότι στον καρπό (M.O. = 1,75 mg/kg) και στην εξωτερική επιφάνεια (M.O. = 1,6 mg/kg) και αυτό ίσως οφείλεται στο φαινόμενο της προσρόφησης. Ακολουθεί μια αντίστροφη πορεία σε σχέση με τα Brix τα οποία είναι παντού κατανεμημένα.

Η σημαντική διαφορά στη συγκέντρωση του Sn στην επιφάνεια του φρούτου (M.O. = 10,25 mg/kg) και στο εσωτερικό του καρπού (M.O. = 2,03 mg/kg), συγκριτικά με το σιρόπι (M.O. = 0,6 mg/kg), μπορεί να ερμηνευθεί με τη θεώρηση ότι ο Sn, που μεταφέρεται ως χηλικό σύμπλοκο στην επιφάνεια του φρούτου, δεσμεύεται από τα ελεύθερα καρβοξύλια μορίων πηκτίνης που βρίσκονται στην επιφάνεια του φρούτου. Κατά συνέπεια, η συγκέντρωση των ιόντων κασσιτέρου στην επιφάνεια του φρούτου αυξάνεται δυσανάλογα σε σχέση με εκείνη στο σιρόπι. Στην βιβλιογραφική ανασκόπηση αναφέρθηκε ότι κατά την αποφλοιώση του ροδάκινου με σκοπό την κονσερβοποίηση του χρησιμοποιήθηκε ζέον διάλυμα καυστικού νατρίου, έτσι η φλούδα αποκολλάται από την σάρκα του φρούτου λόγω της υδρόλυσης της πηκτίνης που βρίσκεται μεταξύ της φλούδας και της σάρκας του φρούτου. Επιπλέον, λόγω της υδρόλυσης πιθανώς διασπώνται και εστερικοί δεσμοί μεταξύ του καρβοξυλίου και της μεθυλομάδας των δομικών μορίων της πηκτίνης, που είναι γαλακτουρονικά οξέα. Έτσι, τα καρβοξύλια που απελευθερώνεται πιθανόν να αντιδρούν με τα ιόντα κασσιτέρου κατ'αναλογία της αντίδρασης της πηκτίνης με ιόντα ασβεστίου που είναι γνωστό ότι συμβαίνει. Ως αναφορά στην αυξημένη συγκέντρωση κασσιτέρου στο γεωμετρικό κέντρο του

φρούτου, οφείλεται κατά πόσα πιθανότητα στον μηχανισμό της διάχυσης. Αυτό συμβαίνει με κινούσα δύναμη την διαφορά συγκέντρωσης ιόντων κασσιτέρου μεταξύ της επιφάνειας και του γεωμετρικού κέντρου του φρούτου.

Αναφορικά με την παράμετρο "ποικιλία" ροδάκινο που εξετάστηκε για το αν η ποικιλία του φρούτου επηρεάζει διαφορετικά η μια από την άλλη την αποκασσιτέρωση των περιεκτών αυτό δεν συμβαίνει. Πιο συγκεκριμένα η περιεκτικότητα του κασσιτέρου στην εξωτερική επιφάνεια του καρπού σε σχέση με τις 3 ποικιλίες ροδάκινου δεν παρουσίασε στατιστικά σημαντικές διαφορές στην συγκέντρωση του όπως και η περιεκτικότητα του στο εσωτερικό του καρπού. Το ίδιο συμπέρασμα βγάζουμε και στο σιρόπι. Επιπλέον το σημείο δειγματοληψίας τόσο για το φρούτο, όσο και για το σιρόπι δεν επηρεάζει την μέτρηση της συγκέντρωσης κασσιτέρου. Τελικά σε όλες της περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις κασσιτέρου είναι πολύ μικρότερες από τα επιτρεπόμενα όρια ασφαλούς κατανάλωσης όπως αυτά ορίζονται από την οδηγία 1881/2006 της Ε.Ε.

Από την προσπάθεια που έγινε να εφαρμόσουμε άλλες τεχνικές μελέτης στο φρούτο, όπως η περίθλαση των ακτινών Χ και η στοιχειακή μικροανάλυση διαπιστώθηκε ότι τα αποτελέσματα δεν μπορούν να αξιοποιηθούν γιατί βρίσκονται κάτω από το όριο ανίχνευσης. Αντίθετα οι τεχνικές αυτές αποδίδουν πολύ καλά στη μελέτη της αποκασσιτέρωσης του περιέκτη.

## 12. Βιβλιογραφία

### Ελληνική:

1. Αντωνόπουλος Γ. (1991). Μέταλλα και άλλα υλικά. 230-240. Εκδόσεις University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
2. Αρβανιτογιάννης Ι.Σ.(2001). Στοιχεία τεχνολογίας, μεταποίησης και συσκευασίας τροφίμων. University studio press, Θεσσαλονίκη. pp 182-184.
3. Γερασιμίδου Θ. (2009) Η επίδραση του ασκορβικού οξέος και των συνθηκών συντήρησης στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του μεταποιημένου ροδάκινου. Μεταπτυχιακή διατριβή Α.Π.Θ. Θεσσαλονίκη.
4. Γεωργιάδης Ν. (2002). Τεχνολογία και έλεγχος ποιότητας φρούτων – λαχανικών (εργαστηριακές ασκήσεις), pp 48-49, 96. Σημειώσεις για το τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, Α.Τ.Ε.Ι.Θ.
5. Καρακασίδης Ν. Γ. (1989). Μεταλλικά κουτιά κονσερβών «Διάβρωση και προστασία». pp 13-24, 51-54. Τρόφιμα και ποτά, Αθήνα.
6. Κάτσαρης Ε. και Χουσιάδα Π. (2009). Επίδραση των νιτρικών ιόντων στην διάβρωση αλουμινένιων περιεκτών για αναψυκτικά. Πτυχιακή εργασία για Α.Τ.Ε.Ι.Θ. Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων.
7. Κηλεπούρης Γ. (2010). Μέθοδοι επεξεργασίας και τυποποίησης σε ποικιλίες ροδάκινων για την βιομηχανία τροφίμων. Πτυχιακή μελέτη Α.Τ.Ε.Ι. Κρήτης. Τμήμα φυτικής παραγωγής.
8. Κωνσταντέλης Ι. (2012). Μελέτη της πορείας αποκασιπέρωσης κονσέρβας ροδάκινου με τη χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη. Μεταπτυχιακή διατριβή για Α.Τ.Ε.Ι.Θ. Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων.
9. Μπλούκας Ι. (2004) Συσκευασία τροφίμων. pp 153-162, 184-204, Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα.
10. Παναγιωτόγλου Μ. (2006).Θερμοκρασιακή σταθερότητα του εξαφθοριούχου θείου. Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα.
11. Παπαστεργιάδης Ε. (1996). Μελέτη της αντοχής στη διάβρωση ανοδικά οξειδωμένων σε διάφορες συνθήκες ελασμάτων αλουμινίου. pp267. Διδακτορική διατριβή, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.
12. Ραφαηλίδης Σ. Ν. (2004). Υλικά συσκευασίας τροφίμων, pp 22-23, 38-52. Σημειώσεις για το τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, Α.Τ.Ε.Ι.Θ.
13. Υφαντής Δ. Κ. (1999). Εγχειρίδιο των φυσικών και χημικών μεθόδων ανάλυσης. pp.82-83. Επιστημονικές εκδόσεις Γρ. Παρισσιανού, Αθήνα.

## Ξενόγλωσση:

1. Ahmad Z. (2006). Principal of corrosion engineering and corrosion control. 1st edition, pp 352- 360, 413-414, Springer Publishers.
2. Chiba M., Iyengar V., Greenberg R.R. and Gills T.(1994). Determination of tin in biological materials by atomic absorption spectrophotometry and neutron activation analysis. *The science of the Total Environment*, **148**, 39-44.
3. FAO/WHO (2005).A model for establishing upper levels of intake for nutrients and related substances: Report of a Joint FAO/WHO. Technical Workshop on Food Nutrient Risk Assessment, WHO Headquarters, Geneva, Switzerland.
4. Jafarian M., Gobal F., Danaee I., Biabani R., Mahjani M.G. (2008). Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid.
5. Gray J.I., Bruce R.H., Miltz J. (1987). Food product – package compatibility: proceedings. Technomic Publ., Lancaster.
6. Mino Y. (2006). Determination of Tin in Canned Foods by X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Journal of Health Science*, **52**(1), 67-72.
7. Milan Ihnat Sample preparation for food analysis Chapter 25
8. Robertson G.L.(1998). Food packaging: Principles and practice. pp.144-145, 174-181. Dekker Marcel, New York.
9. Schroeder H.A., Balassa J.J. and Tipton I. (1964). ABNORMAL TRACE METALS IN MAN: TIN. *J. chron. Dis.* Vol. 17, pp. 483-502. Pergamon Press Ltd. Printed in Great Britain
10. Seow C.C., Abdul Rahman Z. and Abdul Aziz N.A. (1984). Iron and Tin Content of Canned Fruit Juices and Nectars. *Food Chemistry*, **14**, 125-134.
11. Skoog D.A., Holler J.F., & Nieman T.A. (2005). “Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης (5<sup>η</sup> έκδοση μετάφρασης)” Μετάφραση: Καραγιάννης Μ., Ευσταθίου Κ., Χανιωτάκης Ν.
12. Tian F., Zhang F., N. Sandler , Gordon K.C., McGoverin C.M., Strachan C.J., Saville D.J. and Rades T. (2007). Influence of sample characteristics on quantification of carbamazepine hydrate formation by X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **66**, 466-474.
13. Tsarouhas Panagiotis H. and Arvanitoyannis Ioannis S. (2011). Quantitative analysis for peach production line management. *Journal of Food Engineering*, **105**, 28–35
14. Turner T.A. (1998). Canmaking: the technology of metal protection and decoration. 1<sup>st</sup> edition, Blackie A. and London P.
15. [www.europeanpeachesfc.com](http://www.europeanpeachesfc.com)
16. [www.laosver.gr](http://www.laosver.gr)
17. [www.food-info.net](http://www.food-info.net)



