

ΕΓΚΛΕΙΣΜΟΣ Ω-3 ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ ΜΕΣΩ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΜΕ ΨΕΚΑΣΜΟ ΚΑΙ ΞΗΡΑΝΣΗΣ ΥΠΟ ΚΑΤΑΨΥΞΗ ΑΞΙΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΤΑ ΠΑΡΑΠΡΟΪΟΝΤΑ ΤΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΙΧΘΥΗΡΩΝ

Μ. Κατσούλη¹, Ι. Σεμένογλου^{1,*}, Π. Ταούκης¹

¹Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Τροφίμων, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

(*isemen@chemeng.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ιχθυέλαια αποτελούν το 2% των συνολικών λιπών και ελαίων που καταναλώνονται παγκοσμίως, λόγω της σημαντικής περιεκτικότητάς τους σε ω-3 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (PUFA), κυρίως σε εικοσιδυεξενοϊκό (DHA) και εικοσιπεντενοϊκό οξύ (EPA). Τα παραπροϊόντα ιχθυηρών αποτελούν σημαντικές πηγές PUFA τα οποία μπορούν να ανακτηθούν, αποτελώντας μία εναλλακτική αξιοποίησης αυτών των υλικών στο πλαίσιο της κυκλικής οικονομίας^[1]. Ωστόσο, τα PUFA είναι ιδιαίτερα ευοξειδωτά οδηγώντας στην παραγωγή πτητικών ενώσεων με ανεπιθύμητα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά. Προτείνεται ο εγκλεισμός τους σε νανογαλακτώματα ελαίου-σε-νερό (ε/ν) με στόχο την ταυτόχρονη προστασία από την οξείδωση, και τη διευκόλυνση της ενσωμάτωσής τους σε διάφορα συστήματα, ελέγχοντας την έντονη/ανεπιθύμητη οσμή και γεύση τους. Ωστόσο, τα νανογαλακτώματα ε/ν εμφανίζουν περιορισμένη χρήση σε τρόφιμα. Συνεπώς, προτείνεται η ανάπτυξη αφυδατωμένων ε/ν νανογαλακτωμάτων ενισχύοντας το χρόνο ζωής και την εφαρμοσιμότητά τους στη βιομηχανία τροφίμων^[2]. Σκοπός της εργασίας είναι η σύγκριση των διεργασιών ξήρανσης με ψεκασμό και υπό κατάψυξη ως προς την απόδοση εγκλεισμού και τη σταθερότητα ενάντια στην οξείδωση.

Γαλακτώματα ε/ν παρασκευάστηκαν μέσω ομογενοποίησης δύο σταδίων, συνδυάζοντας ομογενοποιητές υψηλής ταχύτητας και πίεσης, και αποτελούνταν από 10% κ.β. ιχθυέλαιο εκχυλισμένο από παραπροϊόντα ιχθυηρών και 10% κ.β. Tween80 ή/και καζεϊνικό νάτριο ως γαλακτωματοποιητή. Ως φορείς εγκλεισμού αξιολογήθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις μαλτοδεξτρίνης (0-30% κ.β) με την προσθήκη 1% κ.β. αλγινικού νατρίου ή 10% κ.β. Αραβικού κόμμεος. Έπειτα τα γαλακτώματα ιχθυελαίου ξηράνθηκαν είτε με ψεκασμό είτε υπό κατάψυξη. Η αξιολόγηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των συστημάτων εγκλεισμού προέκυψε μέσω των αναλύσεων DLS, FTIR και SEM. Επιπλέον, προσδιορίστηκε η απόδοση εγκλεισμού και η οξείδωση του εγκλεισμένου ιχθυελαίου κατά την αποθήκευση στους 25°C και 43-75% RH.

Τα νανογαλακτώματα ε/ν εμφάνισαν ικανοποιητικό μέγεθος και φορτίο σταγονιδίων (<350 nm, <-10 mV). Η ξήρανση με ψεκασμό παρουσίασε μεγαλύτερη απόδοση εγκλεισμού (≤93%) και σφαιρικά σωματίδια σε σύγκριση με την ξήρανση υπό κατάψυξη που παρήχθησαν ανομοιόμορφες σκόνες, με μικρότερη απόδοση (≤82%). Ο συνδυασμός αλγινικού νατρίου και 20% κ.β. μαλτοδεξτρίνης πέτυχε τις μέγιστες αποδόσεις και επέκτεινε τη διάρκεια ζωής κατά 35 ημέρες σε σύγκριση με τα μη εγκλεισμένα ιχθυέλαια.

Συμπερασματικά, και οι δύο διεργασίες ξήρανσης αποδείχθηκαν αποτελεσματικές για την προστασία των ευοξειδωτών ιχθυελαίων, υποστηρίζοντας την εφαρμοσιμότητα αφυδατωμένων νανογαλακτωμάτων στη βιομηχανία τροφίμων.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Παραπροϊόντα ιχθυηρών, ω-3 λιπαρά, νανογαλακτώματα ε/ν, ξήρανση υπό κατάψυξη, ξήρανση με ψεκασμό.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι βιομηχανίες ιχθυηρών αποτελούν έναν από τους σημαντικότερους κλάδους της ελληνικής βιομηχανίας τροφίμων, με την τσιπούρα (*Sparus aurata*) και το λαβράκι (*Dicentrarchus labrax*) να αποτελούν τα κύρια εκτρεφόμενα είδη ιχθυηρών στις ελληνικές ιχθυοκαλλιέργειες καλύπτοντας

το 71% της συνολικής παραγωγής ιχθύων (στοιχεία 2022). Η ανάπτυξη των ιχθυοκαλλιεργειών, η αυξημένη καταναλωτική τάση για προϊόντα ιχθύων σε συνδυασμό με τα διάφορα στάδια επεξεργασίας που ακολουθούν την αλίευση (φιλετοποίηση, απεντέρωση, κλπ), έχει συμβάλει στην παραγωγή σημαντικών ποσοτήτων παραπροϊόντων. Σε παγκόσμια κλίμακα παράγονται ετησίως περίπου 9.1 εκατομμύρια τόνοι παραπροϊόντων ιχθύων, ενώ στη χώρα μας ανέρχονται σε περίπου 27,5 χιλιάδες τόνους. Η συγκεκριμένη βιομάζα απορρίπτεται ή αξιοποιείται για την παραγωγή προϊόντων χαμηλής προστιθέμενης αξίας. Ωστόσο, τα παραπροϊόντα είναι πλούσιες πηγές βιοδραστικών συστατικών και ιδιαίτερα ω-3 πολυακόρεστων λιπαρών οξέων (PUFA), τα οποία θα μπορούσαν να απομονωθούν και να αξιοποιηθούν ως συστατικά τροφίμων, σε συμπληρώματα διατροφής, σε ζωοτροφές, σε βιομηχανίες φαρμάκων και σε άλλες εφαρμογές^[1,3,4].

Τα ιχθυέλαια αποτελούν το 2% των συνολικών ελαίων και λιπών που καταναλώνονται παγκοσμίως, με το 48% της παραγωγής τους να προέρχεται από παραπροϊόντα ιχθυηρών. Τα λιπαρά των ιχθύων χαρακτηρίζονται ως πλούσιες πηγές PUFA, και ιδιαίτερα σε DHA και EPA, τα οποία είναι τα σημαντικότερα ω-3 λιπαρά^[4]. Ωστόσο, τα PUFA είναι ιδιαίτερα ευοξειδωτά, με τα παραγόμενα προϊόντα οξειδωσης να αποτελούνται από πτητικές ενώσεις με ανεπιθύμητα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (άρωμα και γεύση). Επομένως, για την ενσωμάτωσή τους σε άλλες εφαρμογές, έχει προταθεί ο εγκλεισμός των ιχθυελαίων σε νανογαλακτώματα ελαίου-σε-νερό (ε/ν) καθώς μπορεί ταυτόχρονα να προστατέψει από την οξείδωση των λιπαρών και να διευκολύνει την ενσωμάτωσή τους σε διάφορα συστήματα, ελέγχοντας την έντονη/χαρακτηριστική οσμή και γεύση τους. Με ελεγχόμενο και προσεκτικό σχεδιασμό τα νανογαλακτώματα μπορούν να έχουν μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες (διαυγή εμφάνιση, χαμηλό ιξώδες, μεγάλη χημική και κινητική σταθερότητα) καθιστώντας τα κατάλληλα ως συστήματα χορήγησης/μεταφοράς. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη κριτήρια όπως η ευκολία αποθήκευσης και μεταφοράς, και η παρατεταμένη διάρκεια ζωής, προτείνεται η ξήρανση των εμπλουτισμένων με ω-3 λιπαρά νανογαλακτωμάτων είτε με ψεκασμό είτε με λυοφιλίωση. Η ξήρανση με ψεκασμό είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη διαδικασία ενθυλάκωσης στη βιομηχανία τροφίμων, καθώς είναι αποτελεσματική και προσιτή διαδικασία που μπορεί να παράγει άμορφες (μη κρυσταλλικές) σκόνες, οι οποίες μπορούν να βελτιώσουν τη διαλυτότητα και τη βιοδιαθεσιμότητα των ενθυλακωμένων υλικών. Ωστόσο, ορισμένα θερμοευαίσθητα λιπόφιλα βιοδραστικά συστατικά όπως το ιχθυέλαιο, ενδέχεται να μην είναι κατάλληλα για ξήρανση με ψεκασμό λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που εμπλέκονται στη διαδικασία. Η λυοφιλίωση είναι μια εξαιρετική εναλλακτική λύση για την ενθυλάκωση τέτοιων συστατικών, καθώς το υλικό προς ξήρανση δεν εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, η πορώδης μικροδομή που δημιουργείται κατά την λυοφιλίωση παρέχει ελεγχόμενες ιδιότητες απελευθέρωσης, επιτρέποντας τη σταδιακή απελευθέρωση του ενθυλακωμένου υλικού. Η επιλογή των κατάλληλων συνθηκών ομογενοποίησης και ξήρανσης, καθώς και του κατάλληλου γαλακτωματοποιητή και υλικών μήτρας, αποτελούν απαραίτητα βήματα που πρέπει να ληφθούν υπόψη για τη διεργασία της μικροενθυλάκωσης. Ο συνδυασμός πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών αποτελεί ιδανική επιλογή τόσο ως γαλακτωματοποιητής όσο και ως στερεή μήτρα για την παραγωγή νανογαλακτωμάτων ιχθυελαίου. Επιπλέον, είναι σημαντικό το ε/ν νανογαλακτώμα να έχει κατάλληλες φυσικοχημικές ιδιότητες όπως μικρό μέγεθος σταγονιδίων, στενή κατανομή μεγέθους και υψηλό ιξώδες για το διάλυμα τροφοδοσίας ξήρανσης με ψεκασμό και χαμηλό ιξώδες για λυοφιλίωση, προκειμένου να παραχθούν σκόνες με υψηλή απόδοση ενθυλάκωσης και χημικής σταθερότητας^[5].

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν ο εγκλεισμός ω-3 λιπαρών οξέων, ανακτημένων από παραπροϊόντα λαβρακιού της βιομηχανίας ιχθυηρών, με διαφορετικούς γαλακτωματοποιητές και εγκλειστικά μέσα και η σύγκριση των διεργασιών ξήρανσης με ψεκασμό και υπό κατάψυξη ως προς την απόδοση εγκλεισμού και τη σταθερότητα των τελικών προϊόντων ενάντια στην οξείδωση.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Για τον εγκλεισμό των ιχθυελαίων παρασκευάστηκαν γαλακτώματα μέσω ομογενοποίησης δύο σταδίων, συνδυάζοντας τους ομογενοποιητές υψηλής ταχύτητας (CAT Unidrive 1000, CAT) και πίεσης (HPH) και στη συνέχεια έλαβε χώρα ξήρανση υπό κατάψυξη (freeze drying) είτε με ψεκασμό (spray drying). Προσδιορίστηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες τόσο των ε/ν γαλακτωμάτων, όσο και των τελικών ξηρών προϊόντων για τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών. Στο δεύτερο μέρος της εργασίας, σε επιλεγμένες συνθήκες πραγματοποιήθηκε μελέτη διατηρησιμότητας και σταθερότητας των εγκλεισμένων προϊόντων.

10% κ.β. ιχθυέλαιο εκχυλισμένο από παραπροϊόντα απεντέρωσης λαβρακιού ομογενοποιήθηκε με την υδατική φάση που περιείχε 10% κ.β. καζεϊνικό νάτριο ή/και Tween80 ως γαλακτωματοποιητή. Η ομογενοποίηση υψηλής ταχύτητας πραγματοποιήθηκε στα 10000 rpm για 10 min, ενώ στην ομογενοποίηση υψηλής πίεσης η πίεση ορίστηκε στα 600 bar και πραγματοποιήθηκαν 4 περάσματα. Τα νανογαλακτώματα αναμείχθηκαν σε αναλογία 1:1 με τα διαλύματα του φορέα εγκλεισμού. Ως φορείς εγκλεισμού αξιολογήθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις μαλτοδεξτρίνης (0, 5, 10, 20 και 30% κ.β) με την προσθήκη 1% κ.β. αλγινικού νατρίου ή 10% κ.β. Αραβικού κόμμεος. Ακολούθησε ξήρανση των προϊόντων υπό κατάψυξη ($P=0,017$ mbar, $T=-57^{\circ}\text{C}$ για 72 h) ή με ψεκασμό (θερμοκρασία εισόδου: 130°C και εξόδου: $100-110^{\circ}\text{C}$, τροφοδοσία δείγματος στους 25°C , ροή αέρα: 500 L/h και πίεση εκνέφωσης: 5 bar). Στα νανογαλακτώματα ε/ν προσδιορίστηκε το ζ-δυναμικό, το μέγεθος των σωματιδίων μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός (DLS). Στα τελικά ξηρά προϊόντα προσδιορίστηκε η απόδοση εγκλεισμού (EE), η οξειδωση μέσω του προσδιορισμού της π-ανισιδίνης (p-AV) και των συζυγών διενίων (K_{232}) και τριενίων (K_{270}), το χρώμα και η ενεργότητα νερού, ενώ σε επιλεγμένες συνθήκες ο εγκλεισμός απεικονίστηκε με φασματοφωτομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR) και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Η απόδοση εγκλεισμού υπολογίστηκε από την Εξίσωση 1. Για τον προσδιορισμό του επιφανειακού ελαίου, οι σκόνες αναμείχθηκαν με πετρελαϊκό αιθέρα σε αναλογία 1:10 και αναδεύτηκαν για 1 min, ενώ για το συνολικό έλαιο, η αναλογία στερεού προς πετρελαϊκό αιθέρα ήταν ίση με 1:40 και η εκχύλιση χρειάστηκε 60 min για να ολοκληρωθεί.

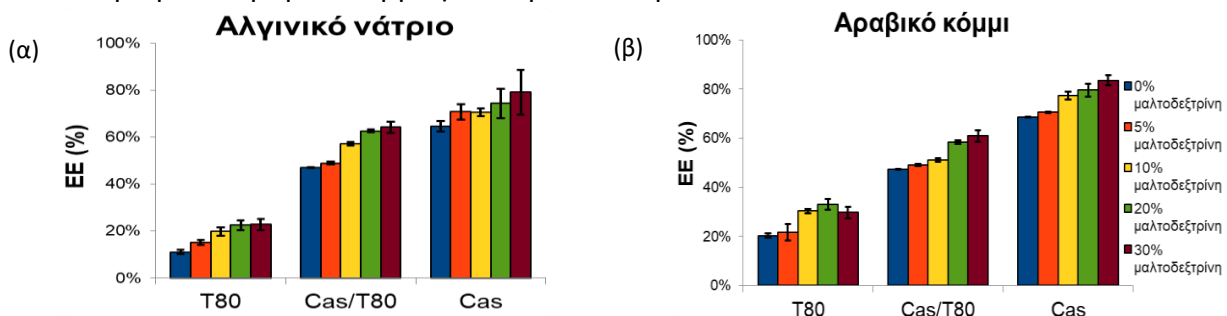
$$EE(\%) = \frac{\text{Συνολικό έλαιο (g)} - \text{Επιφανειακό έλαιο (g)}}{\text{Συνολικό έλαιο (g)}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Στις βέλτιστες συνθήκες, με βάση την παραπάνω μελέτη, έλαβε χώρα μελέτη διατηρησιμότητας των εγκλεισμένων ιχθυελαίων κατά την αποθήκευση των δειγμάτων στους 25°C και σε τιμές σταθερής σχετικής υγρασίας 43-75% RH. Σε κάθε χρονική στιγμή προσδιορίστηκε η απόδοση εγκλεισμού, η οξειδωση των λιπαρών και η μεταβολή του χρώματος κατά την αποθήκευση. Τα προαναφερθέντα δείγματα συγκρίθηκαν με μη εγκλεισμένο ιχθυέλαιο και ενθυλακωμένο ιχθυέλαιο μόνο με καζεϊνικό νάτριο και Tween80.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Η τιμή του ζ-δυναμικού καθορίζεται τόσο από τον γαλακτωματοποιητή, όσο και από το εγκλειστικό μέσο, εκφράζοντας το επιφανειακό φορτίο των γαλακτωμάτων και σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν τα δείγματα εμφάνισαν αρνητικό φορτίο. Όσον αφορά τους διαφορετικούς γαλακτωματοποιητές που μελετήθηκαν (χωρίς το εγκλειστικό μέσο), το καζεϊνικό νάτριο εμφάνισε μεγαλύτερη απόλυτη τιμή δυναμικού (-23,1 mV) σε σύγκριση με το Tween80 (-0,35 mV), το οποίο είναι ένας μη ιονικός γαλακτωματοποιητής και δεν εμφανίζει φορτίο. Μετά την προσθήκη των εγκλειστικών μέσων, οι τιμές του ζ-δυναμικού των γαλακτωμάτων κυμάνθηκαν από -1,63 mV έως -26,4 mV. Η προσθήκη αλγινικού νατρίου στη μαλτοδεξτρίνη παρουσίασε τις πιο ισχυρά αρνητικές τιμές δυναμικού, ενώ η προσθήκη αραβικού κόμμεος εμφάνισε μικρότερες (κατ' απόλυτη τιμή) τιμές δυναμικού και από τα γαλακτώματα με τη σκέτη μαλτοδεξτρίνη. Επιπλέον, η αύξηση της συγκέντρωσης της μαλτοδεξτρίνης σταδιακά μείωσε το ζ-δυναμικό (κατ' απόλυτη τιμή). Γενικά όλα τα δείγματα εμφάνισαν ικανοποιητικές τιμές ζ-δυναμικού, οδηγώντας σε υψηλή ηλεκτροστατική απώθηση ανάμεσα στα σωματίδια με αποτέλεσμα την αποφυγή συσσωμάτωσής τους. Όσον αφορά το μέγεθος των σωματιδίων, όλα τα γαλακτώματα εμφάνισαν μέγεθος σωματιδίων

μικρότερο από 350 nm. Το καζεϊνικό νάτριο οδήγησε σε μικρότερου μεγέθους σωματίδια (μέση διάμετρος 211 nm) σε σύγκριση με το Tween80 (252 nm), ενώ και η αύξηση της συγκέντρωσης της μαλτοδεξτρίνης αύξησε το μέγεθος των σταγονιδίων (300–350 nm). Τα αποτελέσματα για την απόδοση του εγκλεισμού μεταξύ των δειγμάτων που φτιάχτηκαν με διαφορετικό γαλακτωματοποιητή (Tween80, καζεϊνικό νάτριο ή μίγματος αυτών) και διαφορετικά μίγματα εγκλειστικών μέσων παρουσιάζονται στο Σχήμα 1. Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη καζεϊνικού νατρίου επηρέασε σημαντικά τις αποδόσεις εγκλεισμού, καθώς εμφάνισε σημαντικά υψηλότερες τιμές συγκριτικά με τα δείγματα που φτιάχτηκαν με Tween80, δίνοντας μέγιστη απόδοση 33%, για τα εγκλεισμένα προϊόντα με αραβικό κόμμι. Ωστόσο, ενώ τόσο το αλγινικό νάτριο όσο το αραβικό κόμμι οδήγησαν σε υψηλές αποδόσεις εγκλεισμού για τα δείγματα με μίγμα καζεϊνικού νατρίου και Tween80, τα ποσοστά ήταν μικρότερα σε σύγκριση με τα δείγματα που είχαν μόνο καζεϊνικό νάτριο ως γαλακτωματοποιητή. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης οδήγησε σε σταδιακή αύξηση της απόδοσης εγκλεισμού, αλλά δεν καταγράφηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των δειγμάτων με 20% και 30% μαλτοδεξτρίνη. Γενικά, η προσθήκη 1% αλγινικού νατρίου ή 10% Αραβικού κόμμιος επέφερε παρόμοιες αποδόσεις εγκλεισμού με μέγιστες αποδόσεις 80 και 84%, αντίστοιχα, ύστερα από ξήρανση υπό κατάψυξη. Τα αποτελέσματα της απόδοσης εγκλεισμού έρχονται σε συμφωνία με το μέγεθος των σταγονιδίων των νανογαλακτωμάτων, καθώς τα δείγματα με την μικρότερη μέση διάμετρο σταγονιδίων εμφάνισαν και τις υψηλότερες ΕΕ%. Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, επιλέχθηκε το καζεϊνικό νάτριο ως βέλτιστος γαλακτωματοποιητής και η μαλτοδεξτρίνη σε συγκέντρωση 20% ως βέλτιστη σε συνδυασμό με το Αραβικό κόμμι ή το αλγινικό νάτριο.



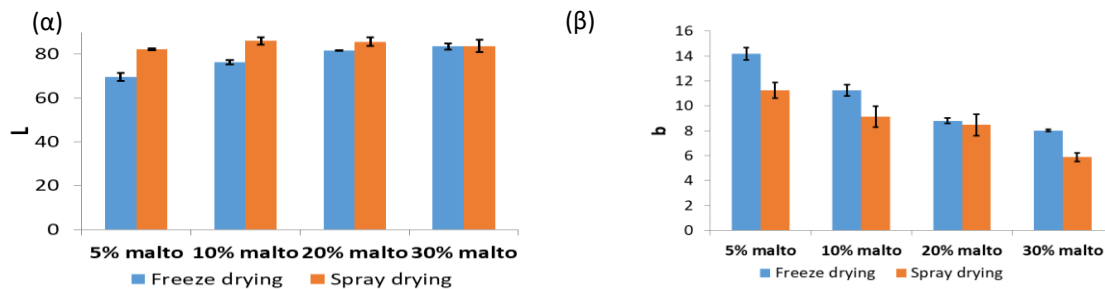
Σχήμα 1. Απόδοση εγκλεισμού (ΕΕ%) ιχθυελαίων εγκλεισμένων με 0-30% μαλτοδεξτρίνη και (α) 1% αλγινικό νάτριο είτε (β) 10% Αραβικό κόμμι ως εγκλειστικά μέσα και με χρήση Tween80 (T80) ή καζεϊνικού νατρίου (Cas) ή μίγματος των 2 (Cas/T80) σε αναλογία 1:1.

Στην συνέχεια μελετήθηκαν, οι δύο διαφορετικές τεχνικές ξήρανσης, υπό κατάψυξη και με ψεκασμό, χρησιμοποιώντας μαλτοδεξτρίνη (σε συγκεντρώσεις 5-30% κ.β.) ή αλγινικό νάτριο (1% κ.β.) ή Αραβικό κόμμι (10% κ.β) ως εγκλειστικά μέσα. Παρατηρήθηκε ότι η ξήρανση με ψεκασμό έδωσε έως και 35% μεγαλύτερη απόδοση εγκλεισμού (Πίνακας 1). Κατά την ξήρανση με ψεκασμό, η υγρασία εξατμίζεται ταχύτατα σε υψηλή θερμοκρασία, σχηματίζοντας ένα πυκνό φιλμ γύρω από τα εγκλεισμένα ω-3 λιπαρά. Αντιθέτως κατά τη λυοφιλίωση, ο σχηματισμός του πάγου είναι πιθανόν να καταστρέφει μερικώς το πλέγμα των εγκλειστικών μέσων και μέρος των εγκλεισμένων συστατικών να εκτίθεται.

Πίνακας 1. Επίδραση της ξήρανσης υπό κατάψυξη (freeze drying) και της ξήρανσης με ψεκασμό (spray drying) στην απόδοση εγκλεισμού εγκλεισμένων ιχθυελαίων με διαφορετικά εγκλειστικά μέσα.

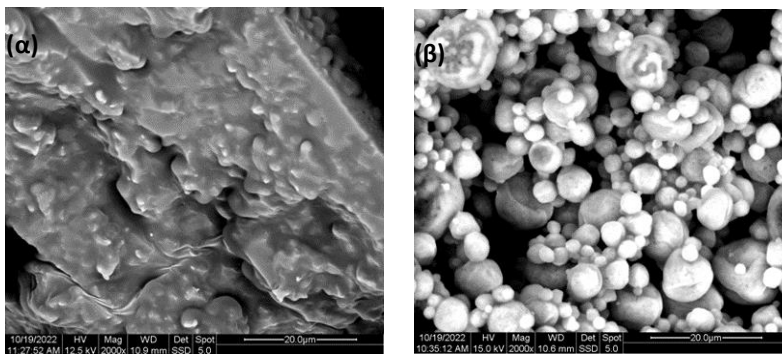
Τεχνολογία	5%				10%				20%				30%							
	μαλτοδεξτρίνη		μαλτοδεξτρίνη		μαλτοδεξτρίνη		μαλτοδεξτρίνη		μαλτοδεξτρίνη		μαλτοδεξτρίνη		μαλτοδεξτρίνη		μαλτοδεξτρίνη					
Ξήρανσης	μαλτοδεξτρίνη				μαλτοδεξτρίνη				μαλτοδεξτρίνη				μαλτοδεξτρίνη							
Freeze drying	29,9 ± 2,7				48,4 ± 0,6				53,3 ± 1,9				50,2 ± 4,0				Αλγινικό νάτριο		Αραβικό κόμμι	
Spray drying	39,3 ± 4,3				54,5 ± 2,8				70,0 ± 0,7				65,4 ± 1,6				74,1 ± 1,0		90,9 ± 3,6	

Οι δυο τεχνολογίες ξήρανσης επηρέασαν σημαντικά το χρώμα των παραγόμενων εγκλεισμένων προϊόντων (σκόνη). Το χρώμα των εγκλεισμένων ιχθυελαίων εκφράστηκε μέσω των παραμέτρων L^* , a^* και b^* του χρώματος και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 2. Όπως ήταν αναμενόμενο, οι τιμές του χρώματος συσχετίζονται με την απόδοση εγκλεισμού. Τα δείγματα που ξηράθηκαν με ψεκασμό και η αύξηση της μαλτοδεξτρίνης παρήγαγαν σκόνες με υψηλότερες τιμές L^* (φωτεινότητα) και χαμηλότερες τιμές b^* , δηλαδή σε πιο φωτεινά δείγματα και με λιγότερο έντονα κίτρινο χρώμα. Τα ιχθυέλαια χαρακτηρίζονται από κίτρινο χρώμα και επομένως, ο μη επαρκής εγκλεισμός τους συνδέεται με την παρουσία ιχθυελαίου στην επιφάνεια των τελικών ξηραμένων προϊόντων.



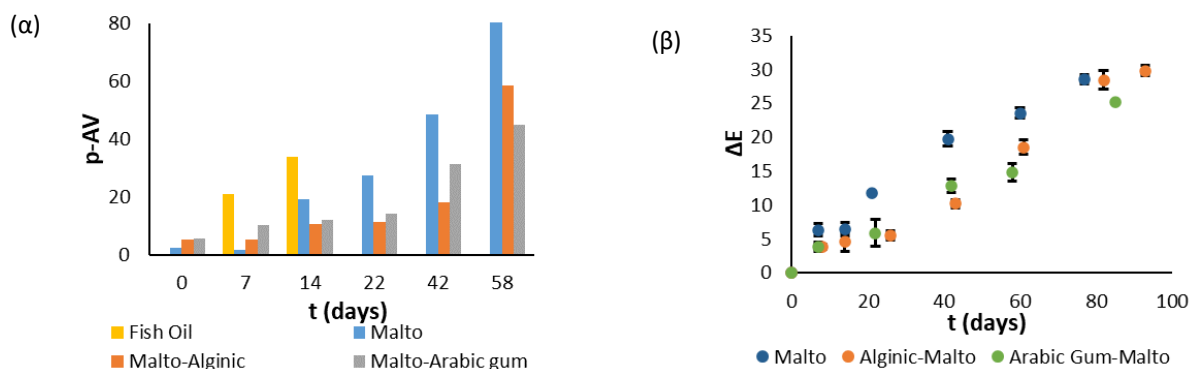
Σχήμα 2. Τιμές των παραμέτρων (α) L^* και (β) b^* του χρώματος εγκλεισμένων ιχθυελαίων με διαφορετικές τεχνικές ξήρανσης και για διαφορετικές συγκεντρώσεις μαλτοδεξτρίνης.

Διαφορές μεταξύ των δύο τεχνολογιών ξήρανσης παρατηρήθηκαν και στη δομή των εγκλεισμένων ιχθυελαίων μέσω της ανάλυσης SEM (Σχήμα 3). Η ξήρανση υπό κατάψυξη παρήγαγε σκόνες ακανόνιστου σχήματος και με μεγάλο πορώδες, ενώ η ξήρανση υπό κατάψυξη οδήγησε σε πιο ομοιόμορφα σφαιρικά σωματίδια. Συνεπώς επιλέχθηκαν ως βέλτιστες συνθήκες το καζεϊνικό νάτριο ως γαλακτωματοποιητής και 20% κ.β. μαλτοδεξτρίνη για τη μελέτη διατηρησιμότητας των εγκλεισμένων ιχθυελαίων, με ή χωρίς Αραβικό κόμμι ή αλγινικό νάτριο και συγκρίθηκαν με το μη εγκλεισμένο ιχθυέλαιο. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζεται η μεταβολή του αριθμού p-AV και του συνολικού χρώματος ($\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$) σε συνάρτηση της υγρασίας περιβάλλοντος. Η προσθήκη Αραβικού κόμμιος ή αλγινικού νατρίου ως εγκλειστικό μέσο ανέστειλε σημαντικά την πρωτογενή και δευτερογενή οξείδωση των ιχθυελαίων.



Σχήμα 3. Εικόνες που ελήφθησαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε μεγέθυνση $\times 2000$ εγκλεισμένων ιχθυελαίων με ξήρανση (α) υπό κατάψυξη και (β) με ψεκασμό.

Με βάση όρια που έχουν τεθεί για τα ιχθυέλαια κατάλληλα που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση (Codex Alimentarius, p-AV < 20)^[6], ο εγκλεισμός των ιχθυελαίων αποδείχθηκε απαραίτητος καθώς τα μη εγκλεισμένα ιχθυέλαια έφτασαν το όριο σε 7 ημέρες, ενώ τα εγκλεισμένα με μαλτοδεξτρίνη, σε 14 ημέρες. Η προσθήκη Αραβικού κόμμιος επέκτεινε το χρόνο ζωής των ιχθυελαίων έως και 11 και 18 ημέρες σε σύγκριση με τα εγκλεισμένα με μαλτοδεξτρίνη και τα μη εγκλεισμένα, αντίστοιχα, και για το αλγινικό νάτριο, η αντίστοιχη επέκταση της διατηρησιμότητας ήταν ίση με 20 και 35 ημέρες, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της οξείδωσης των λιπαρών συσχετίστηκαν ικανοποιητικά και με τα αποτελέσματα της μεταβολής του ΔE .



Σχήμα 4. (α) Μεταβολή αριθμού π-ανισιδίνης και (β) συνολικού χρώματος (ΔE) εγκλεισμένων ιχθυελαίων με 20% μαλτοδεξτρίνη μόνο (Malto), με προσθήκη αλγινικού νατρίου (Malto-Alginic), ή Αραβικού κόμμεος (Malto-Arabic Gum), σε σύγκριση με μη εγκλεισμένο ιχθυέλαιο.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο πρώτο μέρος της παρούσας μελέτης διερευνήθηκε η επίδραση του γαλακτωματοποιητή, του εγκλειστικού μέσου και της τεχνολογίας ξήρανσης στον εγκλεισμό ιχθυελαίου ανακτημένου από παραπροϊόντα της βιομηχανίας ιχθυηρών. Τα αποτελέσματα ανέδειξαν ότι και οι δύο διεργασίες ξήρανσης είναι κατάλληλες για την προστασία των ευοξειδωτών ιχθυελαίων. Στο δεύτερο μέρος ακολούθησε μελέτη σταθερότητας των βέλτιστων εγκλειστικών συστημάτων και αποδείχτηκε η θετική συνεισφορά τους στην προστασία από την οξείδωση των ω -3 λιπαρών οξέων σε σύγκριση με τα μη εγκλεισμένα ιχθυέλαια. Συμπερασματικά προέκυψε ότι μπορούν να παραχθούν κατάλληλα εγκλειστικά, με υψηλή σταθερότητα κατά την αποθήκευσή τους, ανοίγοντας το δρόμο για την χρήση των ξηραμένων νανογαλακτωμάτων στη βιομηχανία τροφίμων.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ



Το ερευνητικό έργο υποστηρίχτηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.) στο πλαίσιο της Δράσης «2^η Προκήρυξη ερευνητικών έργων ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. για ενίσχυση των μελών ΔΕΠ και Ερευνητών/τριών» (BAC2FOOD Αρ. Έργου: 3591).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] FAO. (2020). GLOBEFISH Highlights, A quarterly update on world seafood markets, January 2020 ISSUE, with Jan. Sep. 2019 Statistics. Rome.
- [2] El-Messery, T. M., Altuntas, U., Altin, G., & Özçelik, B. (2020). The effect of spray-drying and freeze-drying on encapsulation efficiency, in vitro bioaccessibility and oxidative stability of krill oil nanoemulsion system. *Food Hydrocolloids*, 106, 105890.
- [3] ΕΛΟΠΥ. (2023). Ελληνική υδατοκαλλιέργεια - Ετήσια Έκθεση 2023
- [4] Semenoglou, I., Katsouli, M., Giannakourou M., Taoukis P. (2024). Recovery of Omega-3-Rich Lipids: toward the Sustainable Valorization of Sea-bass Industry Side Streams. *Separations*, 11(4), 101.
- [5] Nejadmansouri, M., Hosseini, S. M. H., Niakosari, M., Yousefi, G. H., & Golmakani, M. T. (2016). Physicochemical properties and oxidative stability of fish oil nanoemulsions as affected by hydrophilic lipophilic balance, surfactant to oil ratio and storage temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506, 821-832.
- [6] FAO/WHO Codex Alimentarius Commission. (2017). Standard for fish oils (CXS 329-2017) Adopted in 2017