

ΕΔΩΔΙΜΕΣ ΜΕΜΒΡΑΜΕΣ ΑΠΟ

ΠΡΩΤΕΙΝΕΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

ΚΑΙ ΤΥΡΟΓΑΛΑΚΤΟΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑΣ ΒΛΑΧΟΔΗΜΗΤΡΟΠΟΥΛΟΥ

Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων

Σχολή Περβάλλοντος

ΙΟΝΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ



Αργοστόλι Κεφαλληνίας

Μάρτιος, 2022

ΕΔΩΔΙΜΕΣ ΜΕΜΒΡΑΜΕΣ ΑΠΟ

ΠΡΩΤΕΙΝΕΣ ΓΑΛΑΚΤΟΣ

ΚΑΙ ΤΥΡΟΓΑΛΑΚΤΟΣ

Η πτυχιακή εργασία εγκρίθηκε από:

Δήμητρα Δημητρέλλου

Το όνομα του επιβλέποντος εδώ

Έλένη Σακαντάνη

Το όνομα μέλους της επιτροπής εδώ

Αικατερίνη Παπαδάκη

Το όνομα μέλους της επιτροπής εδώ

«Δηλώνω υπεύθυνα ότι η διπλωματική εργασία είναι εξ' ολοκλήρου δικό μου έργο και κανένα μέρος της δεν είναι αντιγραμμένο από έντυπες ή ηλεκτρονικές πηγές, μετάφραση από ξενόγλωσσες πηγές και αναπαραγωγή από εργασίες άλλων ερευνητών ή φοιτητών. Όπου έχω βασιστεί σε ιδέες ή κείμενα άλλων, έχω προσπαθήσει με όλες μου τις δυνάμεις να τα προσδιορίσω σαφώς μέσα από την καλή χρήση αναφορών ακολουθώντας την ακαδημαϊκή δεοντολογία και την αποφυγή λογοκλοπής».

Περιεχόμενα

Περίληψη	5
Abstract	6
1. Εισαγωγή	7
2. Γάλα και τυρόγαλα	8
2.1 Γάλα	8
2.2 Τυρόγαλα	9
2.2.1 Η θρεπτική αξία του τυρογάλακτος	9
2.2.2 Το τυρόγαλα ως ρύπος	11
2.2.3 Αξιοποίηση Τυρογάλακτος-Διάφορα υποπροϊόντα	12
3. Εδώδιμες μεμβράνες	15
3.1 Πρωτεΐνες ορού γάλακτος ως υλικά επικάλυψης	17
3.2 Σχηματισμός Μembrανών/Επικαλύψεων με βάση WP	18
3.3 Τεχνολογίες στην Επεξεργασία Μembrανών/Επικαλύψεων WP	21
3.3.1 Υγρή διεργασία/Χύτευση με διαλύτη	22
3.3.2 Εξώθηση και Χύτευση με Συμπύεση	23
3.4 Τροποποίηση/Βελτίωση βρώσιμων μεμβρανών και επιστρώσεων WP	25
3.4.1 Τύπος και συγκέντρωση πρωτεΐνης	25
3.4.2 Δομικοί παράγοντες	25
3.4.3 Πλαστικοποιητές	26
3.4.4 Πολυσακχαρίτες	27
3.4.5 Λιπίδια	28
3.5 Διασύνδεση	29
3.6 Ενεργά συστατικά	31
3.6.1. Αντιμικροβιακή δράση	31
3.6.2 Προβιοτικά/Πρεβιοτικά	34
3.7 Τεχνολογικές ιδιότητες βρώσιμων μεμβρανών/επικαλύψεων πρωτεΐνης ορού γάλακτος	35
3.7.1 Ιδιότητες φραγμού	35
3.7.2 Δραστικότητα του νερού	36
3.7.3 Διαπερατότητα αερίου	37
3.7.4 Διαπερατότητα γεύσης/αρώματος	38

<u>3.7.5 Μηχανικές ιδιότητες</u>	39
<u>3.7.6 Ιδιότητες Επιφανείας</u>	41
<u>3.7.7 Οπτικές ιδιότητες</u>	42
<u>3.8 Πιθανή εφαρμογή βρώσιμων μεμβρανών/επικαλύψεων με βάση το WP σε τρόφιμα</u> ..	43
<u>3.8.1 Γαλακτοκομικά προϊόντα</u>	43
<u>3.8.2 Αυγό και κρέας</u>	44
<u>3.8.3 Θαλάσσινα</u>	46
<u>3.8.4 Φρούτα και λαχανικά</u>	47
<u>3.8.5 Ξηροί καρποί</u>	48
<u>3.9 Ρυθμιστικές πτυχές που σχετίζονται με βρώσιμες μεμβράνες/επικαλύψεις WP</u>	49
<u>4. Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές</u>	50
<u>5. Βιβλιογραφία</u>	52

Περίληψη

Η παρούσα πτυχιακή εργασία είναι ένα πόνημα που στόχο έχει τη διερεύνηση των σύγχρονων τάσεων που κυριαρχούν στην συσκευασία τροφίμων και πιο συγκεκριμένα στις εδώδιμες μεμβράνες γάλακτος και τυρογάλακτος. Μελετώνται τόσο οι ιδιότητες των μεμβρανών, οι διάφορες εφαρμογές τους, όσο και η σύσταση αυτών και οι παράγοντες που επιδρούν στην ποιότητα και τη λειτουργία των εδώδιμων μεμβρανών. Τέλος, γίνεται αναφορά στους τρόπους που μπορούν να βελτιωθούν οι εδώδιμες μεμβράνες και το μέλλον αυτών στην αγορά των τροφίμων. Καταλήγει η παρούσα εργασία στο συμπέρασμα ότι είναι ένας πολύ καλός και οικονομικός τρόπος συσκευασίας και θα πρέπει ευρέως να χρησιμοποιηθεί, αφού εκτός των άλλων ενισχύει και την κυκλική οικονομία βοηθώντας στη μείωση της μόλυνσης του περιβάλλοντος, καθώς το τυρόγαλα είναι ένας σημαντικός μολυντής που σε πολλές περιπτώσεις απορρίπτεται ανεξέλεγκτα στο περιβάλλον.

Λέξεις κλειδιά: γάλα, ορός γάλακτος, εδώδιμες μεμβράνες, ιδιότητες εδώδιμων μεμβρανών, εφαρμογές, σύνθεση, επίδραση αλάτων, αντιμικροβιακές βρώσιμες μεμβράνες, μέθοδοι παραγωγής, μέθοδοι αξιολόγησης, μέθοδοι επικάλυψης.

Abstract

The present study is a work that aims to investigate the current trends that prevail in food packaging and more specifically in edible milk and whey membranes. The properties of membranes, their various applications, as well as their composition and the factors that affect the quality and function of edible membranes are studied. Finally, reference is made to the ways in which edible membranes can be improved and their future in the food market. This study concludes that it is a very good and economical way of packaging and should be widely used, since among other things it strengthens the circular economy by helping to reduce the pollution of the environment, as whey is a major contaminant that in many cases is discarded uncontrollably to the environment.

Keywords: milk, whey, edible membranes, properties of edible membranes, applications, composition, effect of salts, antimicrobial edible membranes, production methods, evaluation methods, coating methods.

1. Εισαγωγή

Η αποθήκευση τροφίμων είναι μία από τις πρωταρχικές ανησυχίες της ανθρωπότητας, από τα παλιά χρόνια μέχρι και σήμερα. Αρχικά τα τρόφιμα τα αποθήκευαν σε κιούπια ή βάζα, αργότερα σε κουτιά χρησιμοποιώντας συγκεκριμένες τεχνικές όπως για παράδειγμα την ξήρανση-αφυδάτωση, την αλιπάστωση, τη συντήρηση με ζάχαρη ή μέλι ή επίσης με πηκτικούς παράγοντες π.χ. το κρέας στη φυσική του ζελατίνη. Χρησιμοποιήθηκε επίσης η αλκοόλη, το κάπνισμα (ψάρια, κρέας ή προϊόντα κρέατος), η ζύμωση (γιαούρτι, σαλάμι, κρασί, μύρα, ψωμί, τυρί). Με την ανακάλυψη του ψυγείου τα τρόφιμα άρχισαν να αποθηκεύονται εκεί. Από την ανακάλυψη των πλαστικών συσκευασιών οι άνθρωποι ξεκίνησαν να αποθηκεύουν τα τρόφιμα τους σε πλαστικές συσκευασίες και ζελατίνες. Αυτό βέβαια είχε και κάποιες αρνητικές επιπτώσεις στα τρόφιμα διότι η υγρασία που παραγόταν από αυτά δεν έβρισκε διέξοδο διαφυγής και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλλοίωση της γεύσης. Επιπλέον, μη γνωρίζοντας αυτά που ξέρουμε σήμερα, περί περιβαλλοντικής καταστροφής, οι άνθρωποι ασύστολα και χωρίς κανέναν ενδιασμό απέρριπταν όπου επιθυμούσαν τα πλαστικά τους απόβλητα. Αυτό έχει ως συνέπεια, πλέον, την «ασφυξία» του πλανήτη από όλων των ειδών τα πλαστικά και κυρίως πλαστικά περιτυλίγματα και ζελατίνες. Συνεπώς, για να μπορέσουμε να βοηθήσουμε το περιβάλλον, οι ερευνητές αποφάσισαν να διερευνήσουν καινούργιους τρόπους με τους οποίους θα μπορέσουν να αντικαταστήσουν τα πλαστικά περιτυλίγματα που χρησιμοποιούνται ασυστόλως και χωρίς κανέναν φραγμό στα τρόφιμα που υπερκαταναλώνονται. Μία λύση που βρέθηκε είναι η παραγωγή εδώδιμων μεμβρανών, οι οποίες θα παράγονται από το τυρόγαλα και ανάλογα το τρόφιμο θα προσθέτονται διάφορα υλικά ή πρωτεΐνες. Αυτή η μέθοδος βοηθάει τα τρόφιμα να «αναπνεύσουν» όσο χρειάζεται για να μπορέσουν να διατηρήσουν την φρεσκάδα τους, επιπλέον εκτός του ότι είναι πιο οικονομική από την παραγωγή πλαστικών είναι πιο ασφαλής και για το περιβάλλον, διότι οι εδώδιμες μεμβράνες επειδή παράγονται από φυσικά συστατικά μπορούν να «απορροφηθούν» από την φύση. Στην παρούσα εργασία μέσα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση θα μελετηθούν οι εδώδιμες μεμβράνες. Στο δεύτερο κεφάλαιο θα αναφερθούν γενικές πληροφορίες για το γάλα και το τυρόγαλα και θα γίνει μία ιστορική αναδρομή. Στη συνέχεια στο τρίτο κεφάλαιο θα γίνει μια διεξοδική ανάλυση των εδώδιμων μεμβρανών. Συγκεκριμένα

θα αναλυθούν οι ιδιότητες των μεμβρανών, που μπορούν να εφαρμοστούν, η σύστασή τους, η επίδραση των αλάτων σε αυτές, οι αντιμικροβιακές μεμβράνες, ποιοι είναι οι τρόποι παραγωγής τους, οι μέθοδοι αξιολόγησης και μέθοδοι επικάλυψης των εδωδιμων μεμβρανών και στο τέλος θα γίνει μια αναφορά σχετικά με το μέλλον των εδωδιμων μεμβρανών.

2. Γάλα και τυρόγαλα

2.1 Γάλα

Βρετανοί ερευνητές, το 2008 ανακάλυψαν ότι το γάλα ήταν γνωστό σε άποικους που ζούσαν την 7η χιλιετία π.Χ. Αυτό υποδεικνύει ότι η κατανάλωση του γάλακτος από τους ανθρώπους ξεκίνησε πριν από 9.000 χρόνια. Το γάλα συνήθως είναι λευκό και σε κάποιες περιπτώσεις ελαφρώς κίτρινο. Προέρχεται από τους μαστούς των θηλαστικών και προορίζεται ως τροφή για τα παιδιά τους. Το γάλα δεν είναι ομοιογενές αλλά αποτελείται από πολλές διαφορετικές οργανικές ουσίες. Αυτές είναι το νερό (87,34 %), λιπαρές ουσίες (3,75%) οι οποίες αποτελούνται από ένα μίγμα γλυκεριδίων που συνοδεύονται από μια μικρή ποσότητα χοληστερόλης, ελεύθερων λιπαρών οξέων και ιχνών στερολών και φωσφορολιπιδίων, υδατάνθρακες (4,7%) οι οποίοι αποτελούνται από λακτόζη και γαλακτοσάκχαρα, πρωτεΐνες (3,5%) και αέρια.

Το γάλα περιέχει πολύ σημαντικά ενδογενή ένζυμα που προέρχονται από το αίμα και τα κύτταρα του ζώου, όπως γαλακτοϋπεροξειδάση, πλασμίνη, λιπάση, αλκαλική φωσφατάση, ξανθίνη-οξειδάση κ.ά. Ακόμη, το γάλα περιέχει καροτενοειδή, τα οποία είναι χρωστικές που προσδίδουν το κίτρινο χρώμα στο αγελαδινό γάλα και μετατρέπονται σε βιταμίνη A. Οι βιταμίνες σύμφωνα με τον Rosemberg (1942), είναι οργανικές ουσίες που είναι απαραίτητες για τη φυσιολογική λειτουργία, την ανάπτυξη και τη συντήρηση των κυττάρων. Χρησιμοποιούνται κυρίως για την παροχή ενέργειας και τη ρύθμιση του μεταβολισμού. Οι βιταμίνες χωρίζονται σε λιποδιαλυτές και υδατοδιαλυτές. Λιποδιαλυτές: Βιταμίνη A (ρετινόλη), Βιταμίνη D (καλσιφερόλη), Βιταμίνη E (τοκοφερόλη), Βιταμίνη K (φυλλοκινόνη). Υδατοδιαλυτές: Βιταμίνες συμπλέγματος B, Βιταμίνη C (ασκορβικό οξύ).

Το γάλα θεωρείται πλήρες ως τροφή, είναι εύπεπτο, έχει υψηλή βιολογική αξία και είναι πλούσιο σε υδατάνθρακες. Φυσικά, αν το γάλα έχει υποστεί φυσικές ή χημικές αλλαγές ή μολύνσεις, τότε η κατανάλωσή του μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στους καταναλωτές.

2.2 Τυρόγαλα

Η παραγωγή τυριού πιθανών να ξεκίνησε στη Μεσοποταμία πριν από περίπου 8.000 χρόνια, αφοτου παρατηρήθηκε ότι στην όξινη πήξη, το γάλα χωρίζεται σε τυρόπηγμα και ορό γάλακτος. Αυτή η παρατήρηση οδήγησε στην παρασκευή του πρώτου τυριού, όπου η αρχική καλλιέργεια μπορεί να περιλαμβάνει μέρος του ορού γάλακτος που παρασκευάστηκε από το τυρί της προηγούμενης ημέρας. Οι παραγωγοί τυριών GranaPadano, Parmigiano-Reggiano και διαφόρων τυριών υψηλής θερμοκρασίας συνεχίζουν να χρησιμοποιούν αυτήν τη μέθοδο μέχρι και σήμερα. Με την αναθέρμανση του τυρογάλακτος και την ανάκτηση των στερεών που παράγονται από αυτήν τη διαδικασία οδηγούμαστε στην παραγωγή τυριών, όπως για παράδειγμα η Μυζήθρα, ο Ανθότυρος και το τυρί ιταλικής προέλευσης Ricotta. Το τυρόγαλα είναι ένα υγρό που δημιουργείται σε αρκετά μεγάλες ποσότητες κατά τη διάρκεια πύξης του γάλακτος. Το «γλυκό» τυρόγαλα έχει pH μέχρι και 5,6 και η προέλευση του είναι από την παραγωγή τυριού με την προσθήκη πυτιάς.

Το «ξινό» τυρόγαλα έχει τιμή pH όχι μεγαλύτερη από 5,1 και κατασκευάζεται ύστερα από την όξινη πύξη που γίνεται ενώ παρασκευάζεται το τυρί κρέμα (για παράδειγμα το κότατζ). Γύρω στα 9 λίτρα τυρογάλακτος μπορούν να παραχθούν με την παραγωγή ενός kg τυριού. Ένα μεγάλο τυροκομείο είναι ικανό να παράξει περισσότερα από 1 εκατομμύριο λίτρα τυρόγαλα την ημέρα (Jelen et al., 2011).

2.2.1 Η θρεπτική αξία του τυρογάλακτος

Το τυρόγαλα χρησιμοποιήθηκε ως θεραπεία από την εποχή που ζούσε ο Ιπποκράτης. Την περίοδο του σκοταδισμού, το τυρόγαλα ήταν αρκετά γνωστό στις βρετανικές

πόλεις (17^{ος} αιώνας), με αποτέλεσμα να ανοίξουν καταστήματα που πουλούσαν τυρόγαλα ως ρόφημα, παρόμοια με τα σημερινά καφενεία. Τα προϊόντα τυρογάλακτος είναι ένας ζωμός (whey-borse), βούτυρο ορού γάλακτος, χυλός από ορό γάλακτος και αναψυκτικό από τυρόγαλα (whey-whig) (Trelogan, 1970). Τα λουτρά τυρογάλακτος ήταν δημοφιλή τον 19^ο αιώνα μιας και ήταν πιο οικονομικά από τα λουτρά γάλακτος μέχρι και τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, θεωρούμενα ως λουτρά υγείας (Trelogan, 1970). Το Central European Spa παρείχε έως και 1,5 κιλά τυρόγαλα την ημέρα σε ανθρώπους που έπασχαν κυρίως από δερματικές παθήσεις (Holsinger et al., 1974).

Η έρευνα για την θρεπτική αξία που έχει το τυρόγαλα ξεκίνησε τον 19^ο αιώνα. Πριν από αυτό, η πρωτεΐνη γάλακτος ταξινομήθηκε ως καζεΐνη ή πρωτεΐνη τυρογάλακτος και το στερεό που περνάμε από την θέρμανση του ορού γάλακτος λεγόταν λακταλβουμίνη. Γύρω στα 1890, η έρευνα έδειξε ότι η προσθήκη θειικού μαγνησίου ή θειικού αμμωνίου σε χαμηλές τιμές pH σχημάτισε ένα ίζημα που ονομάζεται λακτοσφαιρίνη (Creamer & Sawyer, 2003). Το κλάσμα πρωτεΐνης τυρογάλακτος κρυσταλλώθηκε τη δεκαετία του 1930 (Palmer, 1934) και οι βασικές πρωτεΐνες εν τέλει διαχωρίστηκαν ονομάζονται β-γαλακτοσφαιρίνη (β-Lg) και α-γαλακταλβουμίνη (α-La) και αυτές ουσιαστικά θεωρούνται ως πολύτιμα συστατικά του τυρογάλακτος. Στην Κίνα αργότερα, ανακαλύφθηκαν και άλλες πρωτεΐνες τυρογάλακτος, συμπεριλαμβανομένης της λευκωματίνης (BSA), της λακτοφερρίνης (LF), της λακτοϋπεροξειδάσης και διαφόρων τύπων ανοσοσφαιρινών (Igs) καθώς επίσης και άλλες δευτερεύουσες πρωτεΐνες. Το τυρόγαλα έχει εξαιρετικά σημαντική θρεπτική αξία και αυτό έχει οδηγήσει στην αύξηση της παραγωγής του, καθώς επίσης και στην παραγωγή υποπροϊόντων. Τέτοια υποπροϊόντα είναι τα διαφορετικά είδη σκόνης τυρογάλακτος (μερικώς ή πλήρως αφυδατωμένα, χωρίς λακτόζη, χωρίς πρωτεΐνη και λίπος) και συμπύκνωμα πρωτεΐνης τυρογάλακτος (WPC).

Η τυπική σύνθεση των διαφόρων ορών γάλακτος και προϊόντων ορού γάλακτος φαίνεται στον Πίνακα 1.1 (Jelen et al., 2003).

Πινάκας 1.1 Τυπική σύσταση τυρογάλακτος και προϊόντων τυρογάλακτος (Jelen, 2003).

Προϊόν	Πρωτεΐνη	Λακτόζη	Τέφρα
<i>g/L τυρογάλακτος</i>			
Τυρόγαλα	6-10	46-52	2,5-1,7
Όξινο τυρόγαλα	6-8	44-46	4,3-7,2
UF Τυρόγαλα (Διήθημα)	1	90	9
<i>g/100g σκόνης</i>			
WPC (whey protein concentrate)	65-80	4-21	3-5
WPC-35	35	50	7.2
WPI (whey protein isolate)	88-92	<1	2-3

Το τυρόγαλα που δεν χρησιμοποιείται για ανθρώπινη κατανάλωση χρησιμοποιείται είτε ως ζωοτροφή για χοίρους ή άλλα ζώα, είτε ως λίπασμα. Με την ανάπτυξη συστημάτων τροφοδοσίας, οι σύγχρονες χοιροτροφικές μονάδες προσθέτουν τυρόγαλα σε υγρή τροφή για χοιρίδια που απογαλακτίζονται από τις χοιρομητέρες (Meat and Livestock Commission, 2003).

Μια έρευνα που έγινε την δεκαετία του '70 παρουσίασε το αποτέλεσμα της μελέτης που συσχέτισε τον ψεκασμό τυρογάλακτος σε βάθος 25 mm στο έδαφος με την αύξηση της παραγωγής του καλαμποκιού και του σανό χωρίς την αύξηση της ρύπανσης των υπόγειων νερών (Watson et al., 1977).

2.2.2 Το τυρόγαλα ως ρύπος

Το τυρόγαλα είναι ένας ρύπος που δημιουργείται κυρίως από τις γαλακτοβιομηχανίες. Συσχετικά, 4.000 L ορού γάλακτος (μέγεθος που παράγει μια μικρή τυροκομική βιομηχανία), είναι ίση με την επιβάρυνση των απορριμμάτων λυμάτων από 1.900 άτομα (Marwaha& Kennedy, 1988). Πριν οι διάφορες χώρες θεσπίσουν περιβαλλοντικούς κανονισμούς, η απόρριψη τυρογάλακτος στα ποτάμια ήταν συνηθισμένη στις Ηνωμένες Πολιτείες (Cryan, 2001). Η ίδια κατάσταση γινόταν και στην Ελλάδα με τον ποταμό Πηνειό στην περιοχή της Θεσσαλίας (Εικόνα 1.1) (Δημόπουλος, 2013) να αποτελεί αξιοσημείωτο παράδειγμα επιβάρυνσης από την ρύψη τυρογάλακτος των τοπικών βιομηχανιών.

Εικόνα 1.1. Αποβολή τυρογάλακτος στο Ποταμό Πηνειό

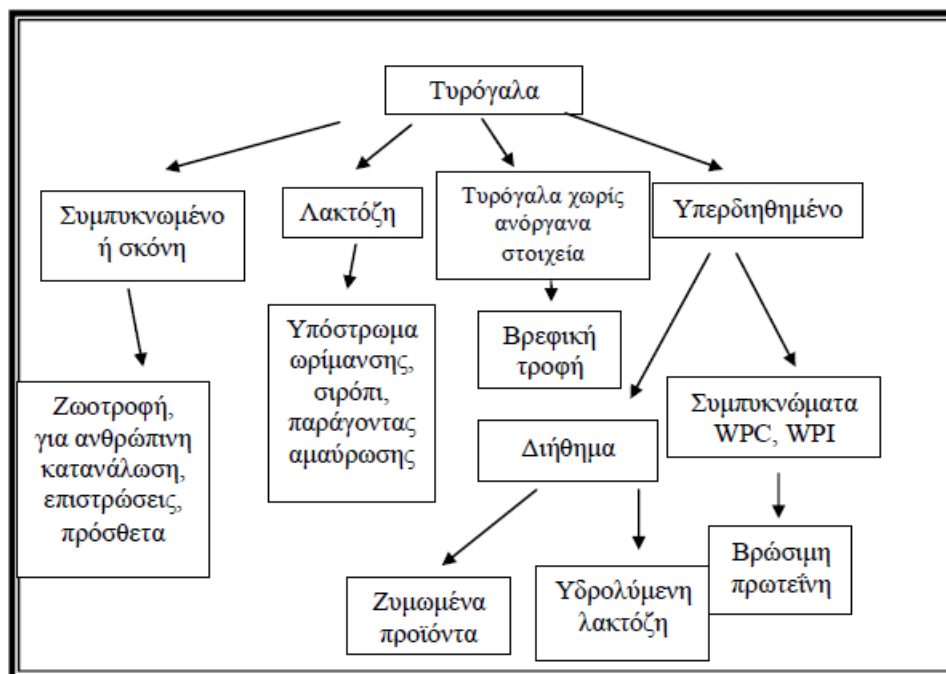


Κανονισμοί για την απόρριψη των υγρών αποβλήτων (εκ των οποίων είναι και το τυρόγαλα) έχουν θεσπιστεί ανά καιρούς και έχουν εφαρμοστεί αυστηρά τα τελευταία χρόνια. Οι έρευνες των Marshall & Harper (1984), Siso (1996) και Durham & Hourigan (2007) παρέχουν χρήσιμα δεδομένα για την περιβαλλοντική διαχείριση του τυρογάλακτος. Οι Ηνωμένες Πολιτείες, η Αυστραλία, ο Καναδάς, η Νέα Ζηλανδία και η Ευρωπαϊκή Ένωση έχουν θεσπίσει αυστηρή περιβαλλοντική νομοθεσία για τη μείωση των παραγόμενων ρύπων από την αποδέσμευση του τυρογάλακτος. Οι κανονισμοί υποχρεώνουν τις γαλακτοβιομηχανίες να διερευνήσουν τις μεθόδους διαχείρισής τους. Μάλιστα, η χρήση του τυρογάλακτος έχει αναπτυχθεί ραγδαία τα τελευταία χρόνια, όπως αποδεικνύεται από την παραγωγή διαφόρων προϊόντων τυρογάλακτος με διαφορετικούς τρόπους. Επιπλέον, η παραγωγή τυριού αναπτύσσεται με ταχείς ρυθμούς παγκοσμίως και η ποσότητα του αχρησιμοποίητου τυρογάλακτος αυξάνεται ραγδαία. Είναι άξιο παρατήρησης ότι η ετήσια παραγωγή τυρογάλακτος σε όλο τον κόσμο έφτασε περίπου τους 120 εκατομμύρια τόνους το 2012 (Stiles, 2012).

2.2.3 Αξιοποίηση Τυρογάλακτος-Διάφορα υποπροϊόντα

Τον τελευταίο μισό αιώνα, το τυρόγαλα έχει εξελιχθεί σε περιζήτητο υποπροϊόν εξαιτίας μερικών συστατικών που περιέχει, όπως λακτόζη, μέταλλα και πρωτεΐνες, καθώς και για τις λειτουργικές ιδιότητες που προσδίδει στις τροφές που προστίθεται (Onwulata & Tomasula, 2004). Πολλά προϊόντα που παράγονται από το σημερινό

τυρόγαλα είναι αρκετά ακριβά. Με την εφαρμογή νέων προηγμένων τεχνολογιών, ο αριθμός και οι χρήσεις αυτών των προϊόντων συνεχίζουν να αυξάνονται. Το επόμενο σχεδιάγραμμα (Σχήμα 1.1) (Siso, 1996) συνοψίζει τα διαφορετικά υποπροϊόντα ορού γάλακτος.



Σχήμα 1.1 Αξιοποίηση τυρογάλακτος, διάφορα υποπροϊόντα (Siso, 1996)

Η πρώτη βιομηχανική προσπάθεια παραγωγής σκόνης τυρογάλακτος έγινε το 1920 και αφορούσε τη συμπύκνωση και αφυδάτωση του τυρογάλακτος μέσω τεσσάρων διαφορετικών μεθόδων:

- Ξήρανση με τύμπανα
- Με θέρμανση έως ότου ληφθεί ένα συμπυκνωμένο υγρό, μετά ψύξη για να στερεοποιηθεί το προϊόν και στη συνέχεια εξώθησή του στη σήραγγα
- Ατμοθέρμανση δύο σταδίων και
- Συνδυασμός ξήρανσης με ψεκασμό και ξήρανσης με τύμπανο (Gillies, 1974).

Αυτή η διαδικασία όμως είχε μεγάλο κόστος και η απορρόφηση της υγρασίας από τη λακτόζη στο αποξηραμένο προϊόν εμποδίζαν τη βελτίωση της τεχνολογίας ξήρανσης. Η ξήρανση με τύμπανο, όπου το τυρόγαλα ξηραίνεται στην επιφάνεια ενός ζεστού τυμπάνου και αφαιρείται με μια σπάτουλα, συνεχίζει να βρίσκει εφαρμογή στην

παραγωγή ορού γάλακτος σε μορφή σκόνης. Η ανάπτυξη της επεξεργασίας τυρογάλακτος τα τελευταία χρόνια έχει επικεντρωθεί σε εξελιγμένες τεχνολογίες που διαχειρίζονται υγρά με στόχο την καλυτέρευση της ποιότητας όπως επίσης και της ασφάλειας, καθώς και σε πολύπλοκες μεθόδους κλασματοποίησης για τη λήψη διαφόρων συστατικών ορού γάλακτος (Huffman & Harper, 1999; De Silva et al., 2003; Etzel, 2004). Η συμβολή της τεχνολογίας μεμβράνης είναι ιδιαίτερα πολύτιμη. Η αντίστροφη ώσμωση, η υπερδιήθηση και η νανοδιήθηση είναι κάποιοι τρόποι που χρησιμοποιούνται ευρέως σήμερα για την παραγωγή νέων προϊόντων τυρογάλακτος. Η διαδικασία που επεξεργάζεται το τυρόγαλα περιέχει πρώτα τη φυγοκέντρηση του ορού γάλακτος για να διαχωριστεί το υπόλοιπο λίπος και η γέλη από τη διαδικασία παρασκευής τυριού και έπειτα η παστερίωση μέχρι τους 72-75 °C για 15-20 δευτερόλεπτα για να μειωθεί ο πληθυσμός των μικροοργανισμών και να γίνει αδρανοποίηση της φωσφατάσης. Το τυρόγαλα στη συνέχεια ψύχεται και αποθηκεύεται. Εάν ο στόχος είναι να αποκτηθεί σε μορφή σκόνης ή συμπύκνωμα, τότε η επόμενη φάση που θα επέλθει είναι η συμπύκνωση. Η συμπύκνωση του ορού γάλακτος είναι δυνατόν να επιτευχθεί αν εξατμιστεί υπό κενό ή σε συνδυασμό αντίστροφης ώσμωσης και εξατμίσης υπό κενό (Ανυφαντάκης, 2004). Εάν ο σκοπός είναι η παραλαβή μεμονωμένων συστατικών, ακολουθούνται άλλες τεχνικές. Για την ανάκτηση πρωτεΐνης, η εστίαση είναι στο κόστος και στη διατήρηση της λειτουργίας της πρωτεΐνης όσο το δυνατόν περισσότερο. Μία από αυτές τις τεχνικές είναι η χρωματογραφία συνεχούς διαχωρισμού (CSEP), η οποία συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της παραδοσιακής χρωματογραφίας, αλλά απορροφά και τις ελλείψεις τους (κόστος, πολυπλοκότητα, ευελιξία κ.λπ.). Τα παραγόμενα από αυτή την τεχνολογία είναι μοναδικά WPIs (πλούσια σε β-Lg και γλυκομακροπεπτίδιο), λακτοφερρίνη και βιοενεργά συστατικά τυρογάλακτος (De Silva et al., 2003). Με την πρόοδο της τεχνολογίας των μεμβρανών, έχουν αναπτυχθεί ειδικές μεμβράνες (όπως μεμβράνες ανταλλαγής ιόντων) για το διαχωρισμό και την κλασματοποίηση της πρωτεΐνης ορού γάλακτος (Kim & Row, 2003). Αυτές και άλλες προηγμένες τεχνολογίες επεξεργασίας προωθούν την παραγωγή τροφίμων ή συμπληρωμάτων υψηλής προστιθέμενης αξίας, όπως WPIs δεύτερης γενιάς, καθαρών πρωτεϊνών (ανοσοσφαιρίνη, λακτουπεροξειδάση, αυξητικοί παράγοντες κ.λπ.) (De Silva et al., 2003; Korhonen & Pihlanto, 2003; Rowney et al., 2005; Chatterton et al., 2006).

Η συνεχής αξία των προϊόντων τυρογάλακτος, ιδιαίτερα η πρωτεΐνη τυρογάλακτος, είναι πολύ σημαντική. Αν ληφθεί υπόψιν ότι η πρώτη παρτίδα σκόνης τυρογάλακτος που παρήχθη το 1960 άξιζε \$1/kg, η πρώτη παρτίδα συμπυκνώματος πρωτεΐνης τυρογάλακτος (WPC-35), το 1970 το κόστος του WPC ήταν 3 US\$/kg. Το 1980, το WPC με περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη 75-80% άξιζε 6 US\$/kg. Το 1990, ένα συμπύκνωμα πρωτεΐνης με περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη 90% ήταν περίπου 10 US\$/kg. Τη δεκαετία του 2000, ήταν με περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη λιγότερο από 90% και το % κόστος WPI ήταν 12 USD/kg και τα μεμονωμένα συστατικά κυμαίνονταν από 15 έως 600 USD/kg (Smithers, 2008).

3. Εδώδιμες μεμβράνες

Είναι γνωστό ότι η γαλακτοβιομηχανία παράγει μεγάλους όγκους υγρών αποβλήτων ως υποπροϊόν κατά τη διαδικασία πήξης της καζεΐνης. Αυτό το υγρό, που ονομάζεται ορός γάλακτος (DW) είναι ένα κιτρινοπράσινο, υδατοδιαλυτό υποπροϊόν πρωτεΐνης που προέρχεται από την εκχύλιση καζεΐνης στην επεξεργασία του τυριού (Yadav et al., 2015). Ο DW προέρχεται από όλους τους τύπους γάλακτος (αγελαδινό, κατσικίσιο, πρόβειο και καμήλας), αν και ο αγελαδινός DW είναι πιο συνηθισμένος στις δυτικές χώρες, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 85-95% του όγκου προέλευσης γάλακτος και περιέχει περίπου το 55% των συνολικών θρεπτικών συστατικών στο γάλα (Di Pierro et al., 2018). Υπάρχουν επί του παρόντος διαθέσιμες αρκετές καινοτόμες τεχνολογίες για τη μετατροπή ενός μεγάλου κλάσματος DW σε πολύτιμα προϊόντα. Ένας πιθανός τρόπος ανακύκλωσης του DW είναι η εκμετάλλευση της περιεκτικότητάς του σε πρωτεΐνη ως πηγή βιοπολυμερούς για τη δημιουργία βρώσιμων μεμβρανών/επικαλύψεων στα τρόφιμα (Yadav et al., 2015).

Ο DW λειτουργεί ως εξαιρετική πηγή για την παραγωγή βρώσιμων βιοπολυμερών στη βιομηχανία συσκευασίας. Το κύριο οργανικό κλάσμα του ορού γάλακτος είναι οι υδατάνθρακες (λακτόζη), ακολουθούμενο από πρωτεΐνες, μέταλλα, γαλακτικό οξύ και λιπίδια (Karaca et al., 2019). Οι πρωτεΐνες ορού γάλακτος (WP) αντιπροσωπεύουν σχεδόν το 15-20% των συνολικών πρωτεϊνών γάλακτος και είναι το πιο ενδιαφέρον οικονομικά και τεχνολογικά κλάσμα στον ορό γάλακτος. Γενικά, οι

WP περιλαμβάνουν πέντε κύρια κλάσματα, συμπεριλαμβανομένου 50% β-λακτοσφαιρίνης (β-Lg), 20% α-λακταλβουμίνη (α-La), 15% γλυκοπεπτίδιο (GMP), 10% ανοσοσφαιρίνη (Ig) και 8% αλβουμίνη ορού βοοειδών (BSA). Εκτός από αυτά, οι WP περιλαμβάνουν ορισμένα μικρότερου ποσοστού κλάσματα (περίπου 10%): λακτοφερρίνη (LF), λακτοϋπεροξειδάση (LP), πεπτόνες πρωτεόζης (PP), οστεοποντίνη (OPN) και λυσοζύμη (LZ) (Schmid& Müller, 2019). Η σύνθεση των WP ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του τυριού, τη διαδικασία παραγωγής, τη μέθοδο πήξης (όξινη ή χρήση ενζύμου), την προέλευση του γάλακτος (αγελαδινό, πρόβειο ή αιγοπρόβειο), τη διατροφή και το στάδιο γαλουχίας. Αυτές οι παραλλαγές επηρεάζουν σημαντικά τη γαλακτωματοποίηση και άλλες λειτουργικές ιδιότητες (Yadav et al., 2015).

Οι WP είναι συμπαγή δευτερογενή, τριτογενή ή τεταρτοταγή σφαιρικά μόρια με διάφορους συνδυασμούς διασταυρούμενων θειούχων δεσμών και είναι θερμικά ασταθή, αποφωσφορυλιωμένα και λιγότερο ευαίσθητα στο ασβέστιο. Το μονομερές β-Lg είναι μια μικρή σφαιρική πρωτεΐνη με καθορισμένη δευτεροταγή και τριτοταγή δομή που περιέχει 162 αμινοξέα, συμπεριλαμβανομένων πέντε υπολειμμάτων κυστεΐνης, από τα οποία τέσσερις κυστεΐνες σχηματίζουν δύο δεσμούς S-S. Το υπόλοιπο (Cys 121) διατηρεί μια ελεύθερη ομάδα θειόλης που βρίσκεται στο κέντρο της δομής β-Lg και είναι καθοριστική για το σχηματισμό μεμβρανών (Schmid& Müller, 2019).

Ως το πιο άφθονο κλάσμα στον ορό γάλακτος, το β-Lg είναι υπεύθυνο για το σχηματισμό γέλης και τη συμπεριφορά συσσωμάτωσης στο σκεύασμα WP. Το α-La είναι το δεύτερο πιο άφθονο κλάσμα στον ορό γάλακτος και είναι μια μικρή όξινη πρωτεΐνη που περιέχει τέσσερις δεσμούς S-S και ιόντα ασβεστίου για τη διατήρηση της τριτοταγούς δομής και την παροχή σταθεροποίησης έναντι της μετουσίωσης (Jovanović et al., 2005). Το BSA είναι το μεγαλύτερο κλάσμα πρωτεΐνης με α-ελικοειδές δομή που περιέχει 17 δισουλφιδικούς δεσμούς και μία ελεύθερη θειόλη (Khair& Gogate, 2019).

Οι WP διατηρούν πολλές λειτουργικές αξίες για την ανθρώπινη υγεία. Οι WP ονομάζονται επίσης «γρήγορες» πρωτεΐνες, καθώς μεταναστεύουν γρήγορα από το στομάχι στο λεπτό έντερο, αποτέλεσμα που οφείλεται λόγω των υψηλών ποσοτήτων περιεκτικότητας σε αμινοξέα διακλαδισμένης αλυσίδας (BCAA) (ισολευκίνη,

λευκίνη και βαλίνη) που υπάρχουν στο β-Lg. Η κατανάλωση WP αποδεικνύει αρκετά οφέλη που δεν είναι διαθέσιμα σε άλλες πηγές πρωτεΐνης (σόγια και αυγό). Τόσο οι μελέτες σε ζώα όσο και σε ανθρώπους έχουν συστήσει το WP και τα συστατικά του για διατήρηση της χωρίς λίπος μάζας σώματος σε δίαιτες περιορισμένης ενέργειας, παρέχοντας οφέλη για την καρδιαγγειακή υγεία, αντιοξειδωτικές, αντιμικροβιακές και αντικές ιδιότητες, ανοσοτροποποιητική και αντικαρκινική δραστηριότητα (Yadav et al., 2015).

3.1 Πρωτεΐνες ορού γάλακτος ως υλικό επικάλυψης

Η παγκόσμια παραγωγή του WP έχει αυξηθεί δραστικά λόγω των εξελίξεων στις τεχνικές ανταλλαγής μεμβρανών και ιόντων, καθιστώντας ευκολότερη την ανάκτηση του WP με προτιμώμενες και κατάλληλες λειτουργικές ιδιότητες (σταθερότητα οξέος, ζελατινοποίηση, απόδοση σχηματισμού φιλμ και αερισμός) και χαρακτηριστικά γαλακτωματοποίησης (Krochta, 2002). Ο ορός γάλακτος παράγεται στο εμπόριο είτε ως φρέσκο παστεριωμένο υγρό είτε σε συμπυκνωμένη μορφή (ανάλογα με τη συγκέντρωσή του): συμπυκνώματα πρωτεϊνών ορού γάλακτος (WPC, 35–80% πρωτεΐνη), απομονώσεις πρωτεϊνών ορού γάλακτος (WPI, > 90% πρωτεΐνη), υδρολύματα ορού γάλακτος και ορός γάλακτος με μείωση της λακτόζης. Η σύνθεση των πρωτεϊνικών κλασμάτων και ο βαθμός καθαρότητας ποικίλλει ανάλογα με το στάδιο της προεπεξεργασίας και τις τεχνικές διήθησης. Γενικά, οι διαδικασίες υπερδιήθησης, διαδιήθησης, ηλεκτροδιάλυσης, διήθησης γέλης, χρωματογραφίας ανταλλαγής ιόντων και αντίστροφης όσμωσης εφαρμόζονται συνήθως στην ανάκτηση WP. Το WPC παράγεται μέσω της διαδικασίας υπερδιήθησης με την επιλεκτική απομάκρυνση υλικών υψηλού μοριακού βάρους από το διήθημα ορού γάλακτος. Το WPC περιέχει ελάχιστες ποσότητες λιπών και χοληστερόλης, αλλά είναι πλούσιο σε βιοδραστικές ενώσεις σε σύγκριση με άλλες εμπορικές συνθέσεις ορού γάλακτος. Οι WPI παρασκευάζονται με επεξεργασία των WPC χρησιμοποιώντας μια πρόσθετη ανταλλαγή ιόντων, την αφαίρεση λακτόζης (Khwaldia et al., 2004).

Οι WPI είναι πλούσιες σε περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες αλλά έχουν λιγότερες βιοδραστικές ενώσεις. Τόσο τα κλάσματα WPC όσο και τα κλάσματα WPI μπορούν να μετατραπούν σε ξηρή μορφή χρησιμοποιώντας τη διαδικασία ξήρανσης με ψεκασμό. Και τα δύο αυτά κλάσματα πληρούν κατάλληλα χαρακτηριστικά για εφαρμογή σε τρόφιμα, π.χ. υψηλή περιεκτικότητα σε αμινοξέα και πρωτεΐνες, χαμηλή περιεκτικότητα σε θερμίδες, λιπαρά και νάτριο, έλλειψη παθογόνων και τοξικών μεταβολιτών, βιοσυμβατότητα και γενικά αναγνωρισμένη κατάσταση ασφάλειας, έτοιμη διαθεσιμότητα και χαμηλή τιμή (Yadav et al., 2015). Από τα συμπυκνωμένα προϊόντα ορού γάλακτος, τα WPC και WPI είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ως υλικά επικάλυψης.

3.2 Σχηματισμός Μεμβρανών/Επικαλύψεων με βάση WP

Οι εδωδόμενες μεμβράνες με WP είναι κυρίως ξηρά δίκτυα πολυμερών υψηλής αλληλεπίδρασης με τρισδιάστατη δομή τύπου γέλης (gel). Ανεξάρτητα από τις τεχνικές σχηματισμού, οι τελικές μεμβράνες μπορούν να οδηγήσουν σε μια χωρικά αναδιοργανωμένη διάταξη γέλης που περιλαμβάνει όλους τους πρόσθετους παράγοντες σχηματισμού τους (Henriques et al., 2019).

Οι μεμβράνες με βάση την WP επιτυγχάνονται μέσω της μεθόδου κατά την οποία το διάλυμα μεμβράνης χύνεται στις επίπεδες επιφάνειες για να παραχθεί ένα αποξηραμένο πήκτωμα και στη συνέχεια εφαρμόζεται ως περιτύλιγμα στα προϊόντα διατροφής.

Ενώ για τις επικαλύψεις με WP, τα προϊόντα διατροφής συνήθως βυθίζονται στο διάλυμα που σχηματίζει φιλμ μέχρι μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο (30 δευτερόλεπτα ή 1 λεπτό) για να διασφαλιστεί η πλήρης έκθεση της επιφάνειας του τροφίμου με καλή πρόσφυση και τέλεια ακεραιότητα και τελικά στεγνώνουν στον αέρα (Fernandes et al., 2020). Τόσο οι μεμβράνες όσο και οι επικαλύψεις που βασίζονται σε WP είναι εύκαμπτες, άχρωμες, άοσμες και διαφανείς. Σε σύγκριση με άλλα πολυμερή που σχηματίζουν μεμβράνες, η WP περιέχει ορισμένα διακριτικά χαρακτηριστικά, π.χ., αμφιφιλική φύση, μετουσίωση και ηλεκτροστατικά φορτία. Παράγοντες που περιλαμβάνουν την πυκνότητα φορτίου και την υδρόφιλη-υδρόφοβη ισορροπία μπορούν να τροποποιήσουν τη διαμόρφωση WP, καθώς αυτοί οι

παράγοντες θα καθορίσουν τελικά τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών/επικαλύψεων (Karaca et al., 2019).

Οι εγγενείς (native) WP δεν μπορούν να θεωρηθούν ως καλό υποψήφιο πολυμερές λόγω της συμπαγούς σφαιρικής δομής και του σχετικά μικρού μοριακού τους μεγέθους. Ωστόσο, η σφαιρική δομή μπορεί να αναμορφωθεί σε σχετικά γραμμικές δομές και αργότερα σε μη αναστρέψιμα συσσωματώματα μέσω μιας ανταλλαγής θειόλης-δισουλφιδίου υπό ορισμένες συνθήκες. Η εγγενής WP μπορεί επίσης να παράγει συνεκτικές μεμβράνες, όπου ο σχηματισμός τους εξαρτάται από δεσμούς χαμηλής ενέργειας όπως ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, δεσμούς υδρογόνου ή δυνάμεις vanderWaals (Schmid & Müller, 2019).

Ο σχηματισμός μεμβρανών και επικαλύψεων με βάση τον WP μπορεί γενικά να χωριστεί σε διάφορα στάδια, συμπεριλαμβανομένης της διάλυσης του WPC ή του WPI (5–12%) σε απεσταγμένο νερό και της ρύθμισης του pH του διαλύματος (είτε 7 είτε 8) ή χωρίς ρύθμιση και επακόλουθη θέρμανση (80–90 °C, 10–30 λεπτά) για μετουσίωση πρωτεΐνης (Krochta, 2002). Άλλα συστατικά μπορούν να προστεθούν πριν ή μετά την θέρμανση, με βάση τις μεταξύ τους συμβατότητες. Τα συστατικά που μπορούν να ανεχθούν τη θερμότητα (πρεβιοτικά, άμυλα και μείγματα) περιλαμβάνονται σε πρώιμο στάδιο της διαδικασίας, ενώ τα ευαίσθητα στη θερμότητα συστατικά (αντιοξειδωτικά, αντιμικροβιακές ενώσεις και προβιοτικά) περιλαμβάνονται μετά τη θέρμανση (Fernandes et al., 2020).

Παρόλο που πολλές μέθοδοι θερμικής επεξεργασίας είναι εφικτές για το σχηματισμό γέλης, η μετουσίωση είναι η πιο εφαρμοσμένη τεχνική για το σχηματισμό συνεκτικών μεμβρανών. Στην εγγενή WP, οι περισσότερες από τις υδρόφοβες ομάδες και τις ομάδες SH βρίσκονται στο κέντρο του μορίου πρωτεΐνης. Η μετουσίωση εκθέτει τις λειτουργικές και υδρόφοβες ομάδες του WP για να σχηματίσουν ένα τρισδιάστατο χημικό δίκτυο που προάγει τους διαμοριακούς δεσμούς S-S και τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις κατά την ξήρανση. Οι μεμβράνες WP που παράγονται χωρίς θερμική επεξεργασία σπάνε εύκολα σε μικροσκοπικά μέρη κατά την ξήρανση λόγω των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων των τροφίμων.

Η διαδικασία θερμικής μετουσίωσης λαμβάνει χώρα σε μια μετάβαση δύο σταδίων σε pH 6,0. Το πρώτο βήμα ξεκινά σε πάνω από 40 °C, όπου τα διμερή β-Lg διασπώνται σε μονομερή. Η μετουσίωση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 65 °C ξεδιπλώνει το

μόριο β -Lg και εκθέτει υδρόφοβες και θειολικές ομάδες, οι οποίες σχετίζονται με τη συσσώρευση μικρότερων συσσωματωμάτων είτε με β -Lg είτε με άλλες πρωτεΐνες που περιέχουν θειόλη. Σε ένα δεύτερο βήμα, αυτά τα μικρότερα συσσωματώματα αλληλεπιδρούν για να παράγουν μη αναστρέψιμα συσσωματώματα υψηλού μοριακού βάρους (Khwaldia et al., 2004; Schmid & Müller, 2019).

Επιπλέον, οι ελεύθερες σουλφυδρυλικές ομάδες προάγουν τη διαδικασία μετουσίωσης διασπώντας τους ενδομοριακούς δισουλφιδικούς δεσμούς στο α -La και σε άλλες WP (Karaca et al., 2019). Το β -Lg παίζει βασικό ρόλο στον πολυμερισμό του WP, ο οποίος καθορίζει τον βαθμό μετουσίωσης στον WP. Επιπλέον, ο ρυθμός συσσωμάτωσης επηρεάζεται επίσης από τις ελεύθερες σουλφυδρυλικές ομάδες που υπάρχουν μόνο στο β -Lg. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπόψη η επίδραση των επιπέδων pH, αλατιού, σακχάρου και πρωτεΐνης στη θερμική συμπεριφορά του β -Lg (Jovanović et al., 2005). Η θερμοσταθερότητα του β -Lg μονομερούς ήταν υψηλότερη σε pH 3,0 και χαμηλότερη σε pH 7,5 λόγω της αυξημένης αντιδραστικότητας των ομάδων θειόλης που παρήχθησαν με διάσπαση υπό αλκαλικές συνθήκες (Schmid & Müller, 2019).

Οι μεμβράνες WP προέρχονται τελικά από γέλες μέσω αφυδάτωσης μετά το σχηματισμό γέλης θερμικής ή ψυχρής πήξης. Μια συμβατική μέθοδος αφυδάτωσης είναι η ξήρανση υπό συνθήκες περιβάλλοντος, συνήθως μεταξύ 21–23 °C και σχετικής υγρασίας 50% (RH). Ωστόσο, η διαδικασία της ξήρανσης είναι κρίσιμη κατά την εφαρμογή βρώσιμων επικαλύψεων σε τρόφιμα, καθώς η γρήγορη ξήρανση μεταβάλλει τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης ώστε να είναι πιο λεπτή και λιγότερο εύκαμπτη. Η αλλαγή του ρυθμού ξήρανσης, της θερμοκρασίας και της υγρασίας επηρεάζει σημαντικά τη μέθοδο ξήρανσης και τις ιδιότητες της τελικής μεμβράνης. Μειωμένη θερμοκρασία ξήρανσης από 25 σε 5 °C σε μεμβράνες WP που περιέχουν κερύ μέλισσας αύξησε τη διαλυτότητα και μείωσε τη διαπερατότητα υδρατμών (WVP) (Soazo et al., 2011). Ομοίως, η ξήρανση στους 95 °C και 30% RH είχε ως αποτέλεσμα λεπτές, άκαμπτες και λιγότερο εκτεινόμενες μεμβράνες με σημαντική μείωση των WVP σε σύγκριση με τις μεμβράνες που ξηράθηκαν στους 21 °C και 50% RH. Οι μεμβράνες WP που ξηράθηκαν στο φούρνο μικροκυμάτων για 5 λεπτά έδειξαν σημαντική βελτίωση των τιμών επιμήκυνσης και αντοχής σε εφελκυσμό σε μικρότερη περίοδο, ενώ οι WVP παρέμειναν παρόμοιες με τις μεμβράνες που ξηράθηκαν στον αέρα (Kaya & Kaya, 2000).

Επί του παρόντος, πολλές μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή εδώδιμων μεμβρανών/επικαλύψεων WP, π.χ. εμφάνιση, εξώθηση, ρευστοποίηση, αφρισμός, ψεκασμός και πολυμερισμός UV. Η παρακολούθηση των συνθηκών επεξεργασίας είναι ζωτικής σημασίας, καθώς οι τροποποιήσεις στα περιβάλλοντα χειρισμού μπορούν να διαφοροποιήσουν την κινητική και τους μηχανισμούς αντίδρασης που περιλαμβάνονται στο σχηματισμό μεμβράνης. Για να θεωρηθούν βρώσιμες, οι μέθοδοι σχηματισμού μεμβράνης με WP πρέπει να παραμείνουν κατάλληλες για τη συγκράτηση των τροφίμων όσον αφορά τις αλλαγές στο pH, τα επίπεδα άλατος, τη θερμότητα, την ενζυμική διακύμανση, την ξήρανση, τη χρήση διαλυτών και άλλες χημικές ουσίες. Επιπλέον, οι πλαστικοποιητές και άλλα πρόσθετα πρέπει επίσης να συνδυάζονται καλά με το πολυμερές (Henriques et al., 2019).

3.3 Τεχνολογίες στην Επεξεργασία Μεμβρανών/Επικαλύψεων WP

Η πρόσφυση (αλληλεπίδραση πολυμερούς και υποστρώματος) και η συνοχή (αλληλεπίδραση μεταξύ πολυμερών) είναι οι δύο κύριες αλληλεπιδράσεις που επηρεάζουν το σχηματισμό μεμβρανών και των ιδιοτήτων τους. Η συνοχή σχετίζεται με τις ιδιότητες πολυμερούς, όπως η μοριακή μάζα, η πολικότητα και η δομή της αλυσίδας (Khwaldia et al., 2004; Sothornvit & Krochta, 2005). Οι βρώσιμες πρωτεϊνικές μεμβράνες μπορούν να σχηματιστούν μέσω δύο διακριτών μεθόδων, την υγρή και την ξηρή επεξεργασία. Η υγρή διαδικασία είναι η πιο κοινή και παραδοσιακή μέθοδος, που ονομάζεται επίσης επεξεργασία με διαλύτη. Αυτή η μέθοδος είναι ιδανική για την εφαρμογή επικαλύψεων σε ρευστή λειτουργία με πλήρες βούρτσισμα, εμφάνιση ή ψεκασμό σε προϊόντα διατροφής. Στη μέθοδο ξηρής επεξεργασίας, η οποία έχει κερδίσει περισσότερη προσοχή επί του παρόντος, οι μεμβράνες που παράγονται με εξώθηση και με συμπίεση σε χαμηλότερη περιεκτικότητα σε νερό χρησιμοποιούν τις θερμοπλαστικές ιδιότητες των πολυμερών (Henriques et al., 2019).

3.3.1 Υγρή διεργασία/Επεξεργασία με διαλύτη

Η υγρή επεξεργασία ή η επεξεργασία με διαλύτη χρησιμοποιείται συνήθως ως μέθοδος για την κατασκευή μεμβρανών λεπτής στιβάδας. Χρησιμοποιείται ευρέως σε επιστημονικές εργασίες που αφορούν την αξιολόγηση των σκευασμάτων, καθώς χρησιμεύει ως ένας αποτελεσματικός και οικονομικά αποδοτικός τρόπος για να εξακριβωθούν οι ιδιότητες του σχηματισμού της μεμβράνης (Schmid& Müller, 2019). Για την παραγωγή μεμβρανών με επεξεργασία με διαλύτη, αρχικά οι πρωτεΐνες διαλύονται χρησιμοποιώντας έναν διαλύτη που μπορεί να είναι νερό, αλκοόλη ή ένα μείγμα διαφορετικών διαλυτών. Η ενσωμάτωση πλαστικοποιητών, πολυσακχαριτών, λιπιδίων ή γαλακτωματοποιητών και η ομογενοποίησή τους συμβαίνει σε αυτή τη φάση (Henriques et al., 2016). Η προσθήκη πλαστικοποιητών είναι υποχρεωτική για την αποφυγή ευθραυστότητας των πρωτεϊνικών μεμβρανών στο πρωτεϊνικό δίκτυο. Ωστόσο, η συμβατότητα μεταξύ όλων των συστατικών πρέπει να υπολογίζεται καθώς ελέγχουν πλήρως τις ιδιότητες της τελικής μεμβράνης (Sothornvit& Krochta, 2005).

Το προηγούμενο βήμα ακολουθείται από προσαρμογή του pH εάν ήταν υποχρεωτικό, ή έναρξη διασύνδεσης σε πρωτεΐνη, ιδιαίτερα με θέρμανση για τη βελτίωση του σχηματισμού μεμβράνης. Η θερμική επεξεργασία μπορεί να γίνει νωρίτερα, αργότερα ή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας επίστρωσης. Η πρωτεϊνική μεμβράνη φτιάχνεται τελικά απλώνοντας το διάλυμα μεμβράνης σε μια πλάκα τεφλόν ή επιφάνεια τρυβλίου Petri και αφήνοντας τον διαλύτη να εξατμιστεί. Η επικάλυψη σχηματίζεται στην επιφάνεια του τροφίμου με εμφάνιση, ψεκασμό ή επένδυση του διαλύματος μεμβράνης πριν από την ξήρανση του διαλύτη (Henriques et al., 2016; Wang et al., 2019). Σε επίπεδο μεγαλύτερης κλίμακας, οι μεμβράνες WP με σταθερό πάχος παράγονται μηχανικά σε επιστρώσεις παρτίδας ή συνεχούς (Kandasamy et al., 2021).

Οι ιδιότητες της τελικής μεμβράνης επηρεάζονται από τη σύνθεση και τη διαδικασία που χρησιμοποιείται σε κάθε στάδιο της προετοιμασίας της μεμβράνης. Κατά συνέπεια, τα υλικά που παράγονται μέσω υγρής επεξεργασίας εμφανίζουν διάφορα λειτουργικά χαρακτηριστικά, όπως τα επίπεδα πρωτεΐνης και το pH του διαλύματος, τον τύπο των προσθέτων και των διαλυτών που χρησιμοποιούνται και τις προδιαγραφές ξήρανσης, όπως η θερμοκρασία και ο ρυθμός ξήρανσης. Επιπλέον, η επιλογή των διαδικασιών ξήρανσης από τις συνθήκες περιβάλλοντος έως την παραδοσιακή ξήρανση μέσω θερμού αέρα, υπέρυθρων ή μικροκυμάτων επηρεάζει επίσης τις ιδιότητες της τελικής μεμβράνης (Schmid& Müller, 2019).

Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι η διατήρηση των μεμβρανών/επικαλύψεων WP κατά την αποθήκευση. Οι Schmid et al. (2015) δήλωσαν ότι οι αλλαγές στις μοριακές αλληλεπιδράσεις στις μεμβράνες WP εμφανίζονται ακόμη και μετά το σχηματισμό μεμβράνης και την ξήρανση. Μια σημαντική μείωση στη διαπερατότητα οξυγόνου (OP) έχει επηρεαστεί από τις αλλοιώσεις των ομοιοπολικών και μη ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των πολυπεπτιδικών αλυσίδων κατά την αποθήκευση. Η διασύνδεση με δισουλφιδικούς δεσμούς και δεσμούς υδρογόνου είναι οι κύριες αλληλεπιδράσεις στην αποθήκευση που μειώνουν τη OP σε χαμηλότερα επίπεδα μετά τον αρχικό σχηματισμό μεμβράνης πρωτεΐνης.

3.3.2 Εξώθηση και Επεξεργασία με Συμπίεση

Η εξώθηση και η επεξεργασία με συμπίεση είναι γνωστές εμπορικές μέθοδοι που εφαρμόζονται για την ανάπτυξη μεμβρανών και πλαστικών κόκκων. Πριν από την εξώθηση, οι διαφανείς, εύκαμπτες βρώσιμες μεμβράνες WP υποβάλλονται σε επεξεργασία με θερμική συμπίεση, ένα σημαντικό βήμα λιγότερο δαπανηρό και χρονοβόρο. Οι εξωθημένες μεμβράνες WP μπορούν να παραχθούν σε μαζική κλίμακα ως θήκες για να σερβίρουν διάφορα τρόφιμα και ξηρά συστατικά (Henriques et al., 2016).

Στην επεξεργασία με διαλύτη, η αφαίρεση του διαλύτη είναι ένα χρονοβόρο και ενεργοβόρο βήμα, λόγω της τιμής και της συντήρησης του φούρνου ξήρανσης. Αντίθετα, η εξώθηση είναι μια ταχύτερη και ενεργειακά αποδοτική διαδικασία που μειώνει το κόστος παραγωγής των βιοπολυμερών για τον ανταγωνισμό των συνθετικών πολυμερών. Η θερμοπλαστική εξώθηση είναι ένας ενδιαφέρον τρόπος για την κατασκευή περιβλημάτων και μεμβρανών πρωτεΐνης χωρίς προσθήκη και αφαίρεση διαλύτη. Κατά τη συνεχή εξώθηση, η παροχή θερμότητας και η εισροή ενέργειας λιώνουν τη μάζα της πρώτης ύλης, τη μετατρέπουν σε διαμορφώσιμη και τη σπρώχνουν κατά μήκος του καλουπιού του εξωθητή σε μια προτιμώμενη μορφή (Schmid & Müller, 2019).

Η θερμοπλαστική συμπεριφορά ορισμένων πρωτεϊνών δεν έχει διερευνηθεί ευρέως στην παραγωγή μεμβρανών. Ωστόσο, η διαδικασία εξώθησης συνεπάγεται τη

θερμοπλαστική συμπεριφορά της πρώτης ύλης. Καθώς οι πρωτεΐνες δεν μπορούν να επιδείξουν θερμοπλαστική συμπεριφορά από τη φύση τους, η αλλαγή στη σύνθεση μέσω της προσθήκης πλαστικοποιητών και χημικών προσθέτων φαίνεται απαραίτητη για την εξώθηση πρωτεΐνης και έχει διερευνηθεί εκτενώς για τη WP (Schmid & Müller, 2019; Hernandez-Izquierdo, & Krochta, 2008). Οι Hernandez-Izquierdo et al. (2008) χρησιμοποίησαν γλυκερίνη (46–52% σε ξηρή βάση) ως πλαστικοποιητή για να αναπτύξουν διαυγή, εύκαμπτα, εξωθημένα και συνεπή φύλλα WP.

Σε σύγκριση με τα θερμικά μετουσιωμένα φιλμ στη χύτευση με διαλύτη, οι συνθήκες διαμόρφωσης και λειτουργίας του εξωθητή επέτρεψαν τη θερμική μετουσίωση και τη διασταύρωση των φύλλων WP που σχηματίστηκαν με παρόμοιες ή βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Η ποσότητα του πλαστικοποιητή δεν επηρέασε την επιμήκυνση των εξωθημένων μεμβρανών και οι τιμές συγκράτησης ήταν μεγαλύτερες από τις μεμβράνες επεξεργασίας με διαλύτη. Επιτεύχθηκε επίσης υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό (Henriques et al., 2016).

Η θερμοπλαστική συμπεριφορά των εξωθημένων φύλλων WP τα βοήθησε στην επεξεργασία με συμπίεση για να παράγουν θερμοσυγκολλημένες ή λεπτές μεμβράνες. Οι μεμβράνες WP με επεξεργασία με συμπίεση πλαστικοποιημένες με νερό ήταν αδιάλυτες και πιο εύθραυστες από τις πλαστικοποιημένες με γλυκερόλη μεμβράνες. Επιπλέον, τα επίπεδα γλυκερίνης (40% έως 50%) βελτίωσαν την επιμήκυνση από 85% σε 94%, ενώ η αντοχή εφελκυσμού μειώθηκε στο 4 από 8 MPa. Παρά τα ευνοϊκά αποτελέσματα, τα χαρακτηριστικά της εξωθημένης και συμπιεσμένης μεμβράνης WP πρέπει να διερευνηθούν περαιτέρω (Kandasamy et al., 2021).

Εκτεταμένη έρευνα για την επεξεργασία με διαλύτη και τον πολυμερισμό ξήρανσης μαζί με τον αντίκτυπο των συνθηκών επεξεργασίας (πίεση, θερμοκρασία και χρόνος) έχει διεξαχθεί λόγω της άμεσης επίδρασής τους στη μετουσίωση των πρωτεϊνών μέσω του ξεδιπλώματος της σφαιρικής δομής τους που διεγείρει την αλληλεπίδραση και την εμπλοκή μεταξύ των αλυσίδων πρωτεΐνης. Από την άλλη πλευρά, διαφορετικές μέθοδοι διασύνδεσης, όπως η χημική, η ενζυμική ή η ακτινοβολία, αναφέρονται επίσης ότι ενισχύουν το σχηματισμό μεμβράνης (Henriques et al., 2016).

3.4 Τροποποίηση/Βελτίωση βρώσιμων μεμβρανών και επιστρώσεων WP

3.4.1 Τύπος και συγκέντρωση πρωτεΐνης

Οι μετουσιωμένες WP χρησιμοποιούνται ευρέως ως βάση μεμβρανών. Σε μεμβράνες/επικαλύψεις που παράγονται με μετουσιωμένες WP, τόσο οι δεσμοί υδρογόνου όσο και οι δισουλφιδικοί δεσμοί παίζουν πρωταρχικό ρόλο, ενώ με τις φυσικές WP, οι δεσμοί υδρογόνου συμβάλλουν στην ανάπτυξη μεμβράνης/επικάλυψης. Οι μετουσιωμένες μεμβράνες WP είναι φυσικά αδιάλυτες, ενώ οι εγγενείς μεμβράνες WP είναι πλήρως υδατοδιαλυτές. Η διαλυτότητα των μετουσιωμένων μεμβρανών WP μειώνεται υπό αυξημένη θερμοκρασία και διάρκεια θέρμανσης (Krochta, 2002). Οι μετουσιωμένες μεμβράνες WP παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές εφελκυσμού από τις εγγενείς μεμβράνες. Ο αυξημένος χρόνος και η θερμοκρασία των διαλυμάτων που σχηματίζουν τις μεμβράνες παράγει μεμβράνες που είναι πιο σταθερές, στιβαρές και πιο εκτεινόμενες. Η OP στις μετουσιωμένες μεμβράνες WP ήταν χαμηλότερη από ότι για τις εγγενείς μεμβράνες WP με αποτέλεσμα να είναι υπεύθυνη για αδιαλυτότητα, αυξημένη μηχανική αντίσταση και ιδιότητες φραγμού O₂ της μεμβράνης (Krochta et al., 2002; Wang et al., 2019).

3.4.2 Δομικοί παράγοντες

Όσον αφορά την πιθανή εφαρμογή καθαρών μεμβρανών/επικαλύψεων WP, οι μηχανικές ιδιότητες και οι ιδιότητες φραγμού των διαφανών μεμβρανών είναι ανώτερες από τις μεμβράνες πολυσακχαρίτη. Ωστόσο, οι καθαρές μεμβράνες που βασίζονται σε WP έχουν ορισμένα όρια όσον αφορά τα μηχανικά τους χαρακτηριστικά. Το μοριακό βάρος του WPI σε μετουσιωμένα φιλμ WP έχει ισχυρή επίδραση στην ιδιότητα ευθραυστότητας. Οι βρώσιμες μεμβράνες που παράγονται με χρήση WPI έχουν επιδείξει εξαιρετικούς φραγμούς οξυγόνου και αρώματος και κακές μηχανικές ιδιότητες. Ως αποτέλεσμα, η σύνθεση μεμβρανών/επικαλύψεων που βασίζονται σε WP απαιτεί κυρίως ορισμένους πρόσθετους δομικούς παράγοντες σε χαμηλότερο επίπεδο, π.χ. πλαστικοποιητές για την αποφυγή ευθραυστότητας, γαλακτωματοποιητές για τη σταθεροποίηση του γαλακτώματος, λιπίδια για την

αύξηση της WVP και πολυσακχαρίτες για τη βελτίωση των ιδιοτήτων φραγμού (Karaca et al., 2019).

3.4.3 Πλαστικοποιητές

Ως πλαστικοποιητής ορίζεται ένας μη πτητικός παράγοντας χαμηλής μοριακής μάζας που προστίθεται με πολυμερή για να αλλάξει τις φυσικές ή/και μηχανικές ιδιότητες αυτού του υλικού. Οι πιο συχνοί πλαστικοποιητές ποιότητας τροφίμων είναι μονοσακχαρίτες ή δισακχαρίτες, πολυόλες, λιπίδια και νερό. Οι πλαστικοποιητές περιλαμβάνονται συνήθως στο σχηματισμό βρώσιμων μεμβρανών/επικαλύψεων WP, καθώς οι καθαρές μεμβράνες WP είναι συνήθως εύθραυστες και άκαμπτες λόγω των εκτεταμένων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πολυμερών (Krochta et al., 2002). Η προσθήκη πλαστικοποιητών είναι απαραίτητη για τις μεμβράνες με βάση τις πρωτεΐνες για τη μείωση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των πρωτεϊνικών πολυμερών, ενισχύοντας έτσι την ευκαμψία, την επιμήκυνση, τη σκληρότητα και την αντοχή σε σχίσσιμο της μεμβράνης (Khwalidia et al., 2004). Ανάλογα με τον τύπο και τη συγκέντρωση των πλαστικοποιητών, η αυξημένη ευελιξία της μεμβράνης σχετίζεται επίσης με αυξημένη WVP, η οποία είναι ανεπιθύμητη για διαιτητικές εφαρμογές (Sothornvit & Krochta, 2005; Wang et al., 2019; Krochta et al., 2002).

Οι εδώδιμες μεμβράνες/επικαλύψεις που βασίζονται σε WP (κυρίως από το WPI) περιλαμβάνουν ως επί το πλείστον περιεχόμενο πλαστικοποιητή συνήθως σε επίπεδα από 10% έως 60% της μεμβράνης και στον τύπο πλαστικοποιητή. Η αναλογία πλαστικοποιητών σε φιλμ που παράγονται χρησιμοποιώντας WPC ως πηγή πρωτεΐνης απαιτείται σε χαμηλότερες ποσότητες, καθώς τα μη πρωτεϊνικά συστατικά (λίπος και λακτόζη) μπορούν να συμπεριφέρονται ως πλαστικοποιητές στη σύνθεση της μεμβράνης (Sothornvit & Krochta, 2005). Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, η γλυκερόλη, η ξυλιτόλη, η σορβιτόλη, η σακχαρόζη, η προπυλενογλυκόλη (PG), η πολυαιθυλενογλυκόλη 200 (PEG 200) και η πολυαιθυλενογλυκόλη 400 (PEG 400) είναι κοινοί πλαστικοποιητές που χρησιμοποιούνται σε μεμβράνες WP.

Η διακύμανση στη μοριακή μάζα, τις χημικές δομές και πολλές ομάδες υδροξυλίου ευθύνονται για τη διαφορά στη διαλυτότητα των μεμβρανών, στις μηχανικές

ιδιότητες και στις ιδιότητες φραγμού (Henriques et al., 2016). Η ενσωμάτωση γλυκερόλης σε μεμβράνες WP βελτίωσε την περιεκτικότητα σε υγρασία και στη διαλυτότητα (Kim & Ustunol, 2001). Τα υψηλότερα επίπεδα γλυκερίνης βελτίωσαν τη διαλυτότητα και τη WVP των μεμβρανών WP, αν και η μηχανική αντίσταση μειώθηκε (Sothornvit & Krochta, 2005). Παρόμοιες μελέτες σχετικά με την ένταξη της σορβιτόλης σε μεμβράνες WPI βελτίωσαν τους φραγμούς υγρασίας και οξυγόνου έναντι των πλαστικοποιημένων με γλυκερίνη μεμβρανών (Krochta, 2002). Οι Pérez et al. (2016), δήλωσαν ότι οι μεμβράνες WPC πλαστικοποιημένες με τρεχαλόζη είχαν υψηλή αδιαλυτότητα στο νερό σε σύγκριση με τις μεμβράνες WPC/γλυκερόλης, γεγονός που σημαίνει μεγαλύτερη καταλληλότητα σε εφαρμογές τροφίμων.

3.4.4 Πολυσακχαρίτες

Οι πολυσακχαρίτες γενικά αναμιγνύονται με πρωτεΐνες για να ενισχύσουν τις μηχανικές ιδιότητες και τις ιδιότητες φραγμού των μεμβρανών και των επικαλύψεων. Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ πρωτεϊνών και πολυσακχαριτών (αλγινικό, καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη) βελτιώνει τη συνοχή μεταξύ του πρωτεϊνικού πολυπεπτιδίου με διασταυρούμενη σύνδεση πρωτεϊνών (Sabato et al., 2001). Αρκετοί πολυσακχαρίτες και τα παράγωγά τους, που περιλαμβάνουν άμυλο, άγαρ κυτταρίνης, αλγινικό, καραγενάνη, χιτοζάνη, πηκτίνη, πουλουλάνη και κόμμεα (αραβικό κόμμι, κόμμιγκουάρ, κόμμιξανθάνης, κ.λπ.), ενσωματώνονται συνήθως σε πρωτεϊνικές μεμβράνες (Henriques et al., 2016).

Οι Yoo & Krochta (2011) βρήκαν ότι οι μεμβράνες WP σε συνδυασμό με υδροξυπροπυλομεθυλοκυτταρίνη (HPMC) ήταν πιο ανθεκτικές από τις καθαρές μεμβράνες WP. Η OP στις μεμβράνες WP + HPMC ήταν επίσης χαμηλότερη από τις καθαρές μεμβράνες WP. Επιπλέον, οι μεμβράνες WP + HPMC αποκάλυψαν ένα σημαντικό αποτέλεσμα στην ευκαμψία, στη σκληρότητα, στην επιμήκυνση και στη διαλυτότητα στο νερό. Οι Muñoz et al. (2012) παρήγαγαν μεμβράνες αναμειγμένες με WPC και *Salvia hispanica* (διακλαδισμένος πολυσακχαρίτης). Τα φιλμ κατασκευασμένα με υψηλότερες ποσότητες πολυσακχαριτών και pH 10 παρουσίασαν ανώτερες μηχανικές ιδιότητες και ιδιότητες φραγμού, μαζί με υψηλή αντοχή και ευελιξία. Το φράγμα υδρατμών αυτών των μεμβρανών ήταν υψηλότερο από ότι στις

μεμβράνες που έγιναν σε pH 7. Σε μια μελέτη των Basiak et al. (2017) σχετικά με την ενσωμάτωση αμύλου σε μεμβράνες WPI, παρατηρήθηκε διακύμανση στις επιφανειακές ιδιότητες που αντιστοιχούν στην αναλογία WP/άμυλο. Οι μεμβράνες που έγιναν με 20% WP + 80% άμυλο εμφάνισαν περισσότερες υδρόφοβες επιφάνειες από τις άλλες λόγω συγκεκριμένων αλληλεπιδράσεων.

3.4.5 Λιπίδια

Αν και οι πλαστικοποιημένες μεμβράνες WP είναι ήπιες, εύκαμπτες και διαφανείς με εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού αρώματος, οξυγόνου και ελαίου, η υδρόφιλη φύση τους τις καθιστά λιγότερο αποτελεσματικές ως φραγμούς υγρασίας. Η συμπερίληψη λιπιδίων σε μεμβράνες που βασίζονται σε WP μπορεί επίσης να προσφέρει ένα αποτέλεσμα πλαστικοποίησης και να βελτιώσει αυτές τις ιδιότητες (Reinoso et al., 2008). Τα λιπίδια που συνήθως περιλαμβάνονται στις μεμβράνες WP περιλαμβάνουν κεριά (κερί μέλισσας, κεριά καρνιού, κεριά καντελίλιας κ.λπ.), έλαια (φυτικά και ορυκτέλαια), ακετυλιωμένα μονογλυκερίδια, λιπαρά οξέα, τριγλυκερίδια (άνυδρα κλάσματα λίπους γάλακτος) και επιφανειοδραστικές ουσίες (Henriques et al., 2016). Σε θερμοκρασίες πέρα από το σημείο τήξης των λιπιδίων, τα λιπίδια ομογενοποιούνται σε διαλύματα μεμβράνης που περιέχουν θερμικά μετουσιωμένο WP και πλαστικοποιητές. Η ιδιότητα φραγμού των φιλμ που προκύπτουν εξαρτάται σταθερά από την πολικότητα των συστατικών του και τη διασπορά του λιπιδικού υλικού πάνω στη μήτρα του.

Οι Soazo et al. (2011) δήλωσαν ότι η ενσωμάτωση κεριού μέλισσας σε μεμβράνες WP βελτίωσε αποτελεσματικά τις ιδιότητες φραγμού υγρασίας. Οι Janjarasskul et al. (2014) δήλωσαν ότι η ενσωμάτωση κεριού καντελίλιας σε μεμβράνες WPI αύξησε την υδροφοβικότητα, βελτιώνοντας έτσι τις ιδιότητες φραγμού υγρασίας. Οι μεμβράνες ήταν ελαφρώς γλυκές και κολλώδεις χωρίς μυρωδιά γάλακτος. Επιπλέον, οι μεμβράνες χωρίς κεριά εμφανίστηκαν διαφανείς, ενώ οι μεμβράνες που κατασκευάζονταν με κεριά ήταν αδιαφανείς (Kim & Ustunol, 2001). Μελέτες για την προσθήκη ελαίων αμυγδάλου και καρυδιού σε μεμβράνες WPI έδειξαν μειωμένη διαπερατότητα υδρατμών και εξασθενημένη μηχανική αντίσταση. Επιπλέον, το αμυγδαλέλαιο προσέφερε βελτιωμένο πλαστικοποιητικό αποτέλεσμα στις μεμβράνες

WPI σε σχέση με το λάδι καρυδιάς (Galus& Kadzińska, 2016). Όλα τα διαλύματα πρωτεΐνης-πλαστικοποιητή, είτε μόνα τους είτε γαλακτωματοποιημένα με ένα λιπίδιο, απαερώθηκαν έως ότου δεν εμφανίστηκε φυσαλίδα αέρα για να επιβεβαιωθούν ακριβείς τιμές διαπερατότητας.

3.5 Διασύνδεση

Σε προσπάθειες ενίσχυσης των ιδιοτήτων των εδώδιμων μεμβρανών WP, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες μέθοδοι διασύνδεσης. Ειδικότερα, η επιθυμητή διασύνδεση στις μεμβράνες WP μπορεί να επιτευχθεί με ακτινοβολία. Η ιονίζουσα ακτινοβολία, όπως η γ-ακτινοβολία, προκαλεί μη αναστρέψιμες τροποποιήσεις της διαμόρφωσης των πρωτεϊνών μέσω οξειδωσης αμινοξέων, σχηματισμού ελεύθερων ριζών πρωτεΐνης, θραύσης ομοιοπολικού δεσμού και αντιδράσεων ανασυνδυασμού και πολυμερισμού (Schmid& Müller, 2019). Κυρίως, η γ-ακτινοβολία παράγει ρίζες υδροξυλίου από το νερό για να αλληλεπιδράσουν με υπολείμματα αμινοξέων, από τα οποία επιλέγονται τα αρωματικά αμινοξέα έναντι των αλειφατικών αμινοξέων (Sabato et al., 2001). Στο WP, η γ-ακτινοβολία δημιουργεί γέφυρες μεταξύ των πρωτεϊνικών αλυσίδων με αποτέλεσμα αδιάλυτα και αποστειρωμένα φιλμ.

Ωστόσο, οι γέφυρες στα φιλμ WP είναι ανεπαρκείς στη φύση τους λόγω των λιγότερων υπολειμμάτων τυροσίνης στο β-Lg. Διασταυρούμενη σύνδεση πρωτεϊνών DW με θερμότητα ή γ-ακτινοβολία και η παγίδευση στην κυτταρίνη παρήγαγε αδιάλυτες μεμβράνες με καλές μηχανικές ιδιότητες, μειωμένη WVP και μεγαλύτερη αντοχή στα πρωτεολυτικά ένζυμα (Di Pierro et al., 2018).

Η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στον σχηματισμό φιλμ μέσω της δημιουργίας ομοιοπολικής διασταύρωσης WP. Κάτω από επεξεργασία με υπεριώδη ακτινοβολία, διπλοί δεσμοί και αρωματικοί δακτύλιοι έχουν ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ελεύθερων ριζών υπολειμμάτων αμινοξέων που δημιουργούν νέες διασταυρώσεις για την παραγωγή ενός δικτύου μεμβράνης πρωτεΐνης. Καθώς τα υψηλότερα ποσά ακτινοβολίας επιφέρουν βελτιωμένες αλληλεπιδράσεις, τα φιλμ WP που ακτινοβολούνται με υπεριώδη ακτινοβολία

εμφανίζουν καλύτερη αντοχή, αν και οι ιδιότητες φραγμού δεν επηρεάζονται σημαντικά (Schmid& Müller, 2019; Ustunol& Mert, 2004).

Επιπλέον, η προσθήκη ενός χημικού παράγοντα διασύνδεσης, όπως η φορμαλδεΰδη, θα μπορούσε να ενισχύσει την αδιαλυτότητα και τις μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης. Η επεξεργασία των διαλυμάτων που σχηματίζουν μεμβράνη WPI με χημικούς παράγοντες διασύνδεσης όπως η γλουταραλδεΰδη, το άμυλο διαλδεΰδης και η καρβονυλοδιιμιδαζόλη βελτίωσε σημαντικά την αδιαλυτότητα και την αντοχή σε εφελκυσμό των μεμβρανών (Ustunol& Mert, 2004).

Ο κύριος περιορισμός της χρήσης χημικών παραγόντων διασύνδεσης σχετίζεται με την τοξικότητα των υπολειμμάτων αλδεΰδης μέσα στο πρωτεϊνικό δίκτυο και ως επί το πλείστον δεν είναι αποδεκτά για εφαρμογές τροφίμων. Αντίθετα, οι μέθοδοι ενζυμικής διασύνδεσης μέσω υπεροξειδάσης και κυρίως τρανσγλουταμινάσης (TGase) έχουν κερδίσει μεγάλη προσοχή. Η TGase χρησιμοποιείται κυρίως για τη διασύνδεση των μεμβρανών WP. Η TGase είναι ένα εξαρτώμενο από Ca^{2+} ένζυμο που σχηματίζει διασυνδέσεις σε πρωτεΐνες καταλύοντας την αντίδραση μεταφοράς ακυλίου. Αυτή η αντίδραση έχει ομοιοπολικές διασυνδέσεις μεταξύ των WP και μεταξύ πεπτιδίων και πρωτοταγόνων αμινών, για να παρέχει καλύτερη μηχανική σταθερότητα που ενισχύει την αντοχή των μεμβρανών που βασίζονται σε πρωτεΐνες (Schmid& Müller, 2019).

Η ενσωμάτωση της TGase στο διάλυμα φιλμ βελτίωσε τη μηχανική αντοχή και τις ιδιότητες φραγμού οξυγόνου της μεμβράνης, ενώ μείωσε την WVP. Προφανώς, πολύ παρόμοια εύκαμπτα, διαφανή και ελαφρά κιτρινωπά φιλμ με λείες επιφάνειες σχηματίστηκαν με εμβολιασμό αποξηραμένου με ψεκασμό ορού γάλακτος από βόειο γάλα με χιτοζάνη απουσία και παρουσία TGase (Schmid& Müller, 2019). Οι μεμβράνες με σταυροειδείς δεσμούς TGase εμφάνισαν κακή διαλυτότητα σε μεγάλο εύρος pH, χαμηλό βαθμό διόγκωσης και εξαιρετική βιοδιασπασιμότητα μετά από θεραπείες με πρωτεάση (Di Pierro et al., 2018). Οι Marquez et al. (2014) δήλωσε ότι η προσθήκη TGase σε βρώσιμες επικαλύψεις WP/πηκτικής ντόνατς και τηγανιτές πατάτες μείωσε την απώλεια υγρασίας και βελτίωσε την WVP λόγω ενός πυκνού δικτύου πρωτεϊνών.

3.6 Ενεργά συστατικά

3.6.1. Αντιμικροβιακή δράση

Η αντιμικροβιακή συσκευασία είναι ένας τύπος ενεργής συσκευασίας για την επιμήκυνση της διάρκειας ζωής των προϊόντων διατροφής και την παροχή μικροβιακής ασφάλειας για τους καταναλωτές. Οι αντιμικροβιακές ουσίες περιλαμβάνονται παραδοσιακά στα τρόφιμα μέσω της σύνθεσης μήτρας. Ωστόσο, η δραστηριότητά τους μπορεί να παρεμποδιστεί χρησιμοποιώντας αρκετές ενώσεις στη μήτρα, μειώνοντας έτσι την απόδοση. Κάτω από τέτοιες συνθήκες, η ενσωμάτωση αντιμικροβιακών ενώσεων σε μεμβράνες/επικαλύψεις μπορεί να είναι αποτελεσματική, καθώς αυτές οι ενώσεις μεταφέρονται εκλεκτικά και σταθερά από το υλικό συσκευασίας στην επιφάνεια του τροφίμου και στη συνέχεια διασκορπίζονται σε αυτό, διατηρώντας έτσι αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις στην επιφάνειά του για πιο εκτεταμένες περιόδους (Wang et al., 2019; Han, 2002).

Οι αντιμικροβιακές μεμβράνες/επικαλύψεις είναι, στην πραγματικότητα, αρκετά καινοτόμες στο παγκόσμιο εύρος της ενεργής συσκευασίας, που καθυστερούν, μειώνουν ή εμποδίζουν περαιτέρω την ανάπτυξη παθογόνων και αλλοιογόνων μικροοργανισμών στη συσκευασία των τροφίμων. Η μικροβιακή ανάπτυξη συνήθως ξεκινά στην επιφάνεια μετά την επεξεργασία και τον χειρισμό (Henriques et al., 2019).

Διάφοροι παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου του αποτελέσματος των αντιμικροβιακών παραγόντων στις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των επικαλύψεων, το εύρος των ανταγωνιστών μικροοργανισμών, ο αντιμικροβιακός μηχανισμός, η μετανάστευση στο τρόφιμο και η επικινδυνότητα αυτής, μαζί με την επίδρασή τους στη σύνθεση των προϊόντων διατροφής, χρειάζονται να μετρηθούν κατά την ανάπτυξη αντιμικροβιακών μεμβρανών/επικαλύψεων. Για παράδειγμα, ο ψεκασμός προστατευτικών ενώσεων, όπως οργανικών οξέων, στις επιφάνειες των τροφίμων μετακινείται γρήγορα στο εσωτερικό των τροφίμων, καθιστώντας την επιφάνεια πιο επιρρεπή σε μικροβιακή μόλυνση (Ramos et al., 2012; Henriques et al., 2019; Wang et al., 2019).

Τα πιο συνηθισμένα αντιμικροβιακά μέσα που χρησιμοποιούνται για βρώσιμες επικαλύψεις περιλαμβάνουν βακτηριοσίνες (νισίνη), ένζυμα (λυσοζύμη), ανόργανα

αέρια (διοξειδίο του άνθρακα), οργανικά οξέα, πολυσακχαρίτες (χιτοζάνη), λιπαρά οξέα, μυκητοκτόνα (ναταμυκίνη), φυτικά εκχυλίσματα (αιθέρια έλαια) και μπαχαρικά (σκόρδο) (Henriques et al., 2016; Han, 2002). Τα δεδομένα σχετικά με τις χρησιμοποιούμενες συγκεντρώσεις και τις αντιμικροβιακές ιδιότητές τους για τον περιορισμό πολλών παθογόνων που μεταφέρονται από τα τρόφιμα παρουσιάζονται εκτενώς στη βιβλιογραφία (Ramos et al., 2012). Τα στοιχεία για την αντιμικροβιακή δράση των βιοδραστικών παραγόντων που περιλαμβάνονται στις μεμβράνες WP είναι ελλιπή και έχουν αξιολογηθεί ως επί το πλείστον σε εργαστηριακή κλίμακα αναφορικά με τον τρόπο διάχυσης σε άγαρ (Ko et al., 2001; Seydim& Sarikus, 2006). Λίγες μελέτες έχουν καταφέρει να ενσωματώσουν αντιμικροβιακούς παράγοντες, όπως sorβικό κάλιο και ναταμυκίνη (Krochta, 2003), λακτοφερρίνη, λακτοϋπεροξειδάση και λυσοζύμη (Krochta, 2003), π-αμινοβενζοϊκά και sorβικά οξέα, κιτρικό, γαλακτικό, μηλικό και τρυγικό οξύ και νισίνη (Eswaranandam et al., 2004) και αιθέρια έλαια από ρίγανη, δεντρολίβανο και σκόρδο (Seydim& Sarikus, 2006), σε μεμβράνες/επικαλύψεις WP.

Φυτικά εκχυλίσματα, κυρίως αιθέρια έλαια από ρίγανη, κανέλα, δεντρολίβανο και σκόρδο, κ.λπ. χρησιμοποιούνται συνήθως ως αντιμικροβιακά μέσα στη σύνθεση μεμβράνης. Το αιθέριο έλαιο ρίγανης είναι το πιο μελετημένο αιθέριο έλαιο σε εφαρμογές τροφίμων για τις αντιμικροβιακές και αντιοξειδωτικές του ιδιότητες. Τα φιλμ WP που περιείχαν 1,5% έλαιο ρίγανης εμφάνισαν υψηλότερη αντιμικροβιακή δράση με ζώνες αναστολής που κυμαίνονταν από 0 έως 1,7 cm σε άγαρ (Oliveira et al., 2017). Οι Seydim& Sarikus (2006) παρατήρησαν ότι μεμβράνη WP με αιθέριο έλαιο ρίγανης και σκόρδου ήταν πιο αποτελεσματικό έναντι των *Escherichiacoli* O157:H7, *Listeriamonocytogenes*, *Lactobacillusplantarum*, *Staphylococcus aureus* και *Salmonellaenteritidis*, σε σύγκριση με τη χρήση ελαίου δεντρολίβανου.

Επιπλέον, το φρέσκο στήθος κοτόπουλου χωρίς πέτσα επικαλυμμένο με μεμβράνες WPI με αιθέριο έλαιο ρίγανης παρουσίασε μεγαλύτερη αναστολή έναντι των *Listeriainnocua*, *Pseudomonasfragi*, *S. aureus* και *S. enteritidis* σε σύγκριση με το έλαιο από γαρύφαλλο, κόλιανδρο, δάφνη, θυμάρι μαστίχας, δεντρολίβανο, φασκόμηλο και τσάι (Fernández-Pan, 2012). Οι μεμβράνες WP που αναπτύχθηκαν με έλαιο κανέλας έδειξαν σημαντικές αντιβακτηριακές και αντιμυκητιακές δράσεις κατά των *Bacillussubtilis*, *Candidaalbicans*, *E. coli*, *Lactobacilluslactis*, *L. monocytogenes*, *Pseudomonasputida* και *Streptococcusagalactiae* (Bahram et al., 2014).

Ενώσεις όπως η νισίνη και η λυσοζύμη είναι αποτελεσματικά συντηρητικά τροφίμων σε βρώσιμες μεμβράνες και αξιόπιστα για ανθρώπινη κατανάλωση (Min et al., 2002). Οι μεμβράνες WPI που ενσωματώθηκαν με νισίνη έδειξαν μείωση του αριθμού των *L. monocytogenes* σε pH 3 και 6000 IU/g (Ko et al., 2001). Οι μεμβράνες WPI που παρασκευάστηκαν με μίγματα λυσοζύμης και λακτοϋπεροξειδάσης παρατείνουν την αποθήκευση καπνιστού σολομού μέσω αναστολής ή μείωσης της ανάπτυξης της *L. monocytogenes* και αερόβιων μικροοργανισμών (ζυμομύκητες και μούχλα) (Min et al., 2002). Η λυσοζύμη υδrolύει δεσμούς στα κυτταρικά τοιχώματα της πεπτιδογλυκάνης προκαλώντας κυτταρική λύση και η λακτοϋπεροξειδάση οξειδώνει το θειοκυανικό σε υποθειοκυανικό, το οποίο οξειδώνεται περαιτέρω σε σουλφυδρυλικές ομάδες από μικροβιακά ένζυμα (Kandasamy et al., 2021). Οι επικαλύψεις WPI αναμειγνύονται με μείγματα νισίνης, μηλικού οξέος, εκχυλίσματος σπόρων σταφυλιού και αιθυλενοδιαμινοτετραοξικού οξέος με μείωση των *L. monocytogenes*, *Salmonellatyphimurium* και *E. coli* O157:H7 σε δείγματα γαλοπούλας Φρανκφούρτης που αποθηκεύτηκαν για 28 ημέρες στους 4 °C (Gadang et al., 2008). Οι Boyacı et al. (2016) ανέπτυξαν ένα αντιμικροβιακό φιλμ WP αποτελούμενο από ελαϊκό οξύ, κερί μέλισσας και λυσοζύμη για τη συντήρηση μη συσκευασμένων τροφίμων στο σπίτι. Αυτές οι μεμβράνες αύξησαν τα επίπεδα των απελευθερωμένων ενζύμων και εμφάνισαν αντιμικροβιακή δράση έναντι της *Listeria innocua* σε pH κάτω από 5 σε φέτες καπνιστού σολομού. Οι μεμβράνες με WPI, που περιλαμβάνουν 1,5% π-αμινοβενζοϊκό οξύ και σορβικό οξύ, παρήγαγαν αναστολή έναντι των *L. monocytogenes*, *E. coli* O157:H7 και *S. typhimurium*, αντίστοιχα (Cagri et al., 2002).

Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα αντιμικροβιακά μέσα όχι μόνο περιόρισαν τη μικροβιακή ανάπτυξη αλλά και άλλαξαν τις φυσικές ιδιότητες των ενεργών μεμβρανών. Η αύξηση της συγκέντρωσης ελαίου ρίγανης (0,5–1,5%, v/v) στις μεμβράνες WP είχε ως αποτέλεσμα υψηλότερη ευελιξία και WVP ενώ μείωσε τη διαλυτότητα στο νερό. Το έλαιο ρίγανης σε ποσοστό 1% βελτίωσε την αντοχή σε εφελκυσμό και την αντοχή στο νερό των μεμβρανών (Oliveira et al., 2017). Παρομοίως, η ενσωμάτωση π-αμινοβενζοϊκού οξέος και σορβικού οξέος βελτίωσε την εκατοστιαία επιμήκυνση, ενώ μείωσε την αντοχή σε εφελκυσμό. Το WVP παρέμεινε ανεπηρέαστο σε 0,5% και 0,75% σορβικού οξέος ενώ, το π-αμινοβενζοϊκό οξύ βελτίωσε το WVP (Cagri et al., 2002).

Η αντιμικροβιακή αξιολόγηση των ενεργών επικαλύψεων WP σε πραγματικές εφαρμογές τροφίμων είναι πολύ χαμηλότερη. Μικρός αριθμός μελετών είναι διαθέσιμες για το τυρί, το κρέας ή τα προϊόντα ψαριών (Min et al., 2002; Zinoviadou et al., 2010). Στα χοτντογκ (60% βοδινό + 40% χοιρινό), η αναστολή του *L. monocytogenes* ήταν πιο αποτελεσματική με τη χρήση WPI με π-αμινοβενζοϊκό οξύ παρά με σορβικό οξύ. Από την άλλη πλευρά, οι παρατηρήσεις για κομμένα σε φέτες Bologna και λουκάνικα κατά των *L. monocytogenes*, *E. coli* και *S. typhimurium* ήταν αντίθετες, κάτι που μπορεί να οφείλεται στο φυσικό pH κάθε προϊόντος. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι τα οργανικά οξέα είναι πιο αποτελεσματικά στην αδιάσπαστη μορφή τους (σε pH 5,2) και μπορούν να είναι ελκυστικά ως αντιμικροβιακά μέσα για εφαρμογή σε επικαλυμμένα τρόφιμα, όπως τυριά ή ζυμωμένο κρέας με όξινο pH (Cagri et al., 2002). Οι Zinoviadou et al. (2010) αξιολόγησαν την επίδραση των αντιμικροβιακών μεμβρανών που παρασκευάστηκαν με γαλακτικό νάτριο και 3-πολυλυσίνη σε πλαστικοποιημένες με σορβιτόλη μεμβράνες WPI έναντι του φρέσκου βόειου κρέατος που αποθηκεύτηκε στους 5 °C. Ο ολικός πληθυσμός και οι ψευδομονάδες μειώθηκαν σημαντικά σε μεμβράνες που έγιναν με γαλακτικό νάτριο 2%. Οι μεμβράνες WP αναμεμειγμένες με αιθέριο έλαιο θυμαριού 1–2,5% έδειξαν υψηλότερη αντιμικροβιακή δράση και διπλασίασαν τη διάρκεια ζωής του φρέσκου βόειου κρέατος που αποθηκεύτηκε για 12 ημέρες στους 5 °C σε σύγκριση με τα έλαια κανέλας και/κύμινου. Επιπλέον, ο συνολικός αριθμός βακτηρίων μειώθηκε σημαντικά σε όλες τις μεμβράνες WP που παρασκευάστηκαν με 2,5% αιθέρια έλαια.

3.6.2 Προβιοτικά/Πρεβιοτικά

Πρόσφατα, η συμπερίληψη προβιοτικών και πρεβιοτικών σε προϊόντα διατροφής μέσω πλαστικοποιημένων υδροκολλοειδών λεπτής στιβάδας (plasticized thin-layered hydrocolloids) απέδειξε την ικανότητα βελτίωσης των ιδιοτήτων υγείας στα επεξεργασμένα τρόφιμα (Fernandes et al., 2020). Οι μεμβράνες WP σε συνδυασμό με προβιοτικά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την αντιμικροβιακή τους δράση. Η ενσωμάτωση του *Lactobacillus sakei* NRRL B-1917 σε μεμβράνες WP μείωσε 1,4 log 10 CFU/g του *L. monocytogenes* μετά από 120 ώρες, ενώ το *E. coli* μειώθηκε 2,3 log 10 CFU/g κατά τη διάρκεια 36 ωρών σε αποθήκευση στο ψυγείο. Οι βρώσιμες

μεμβράνες WPI-kefiran δρουν ως μια νέα εναλλακτική λύση στη μεταφορά προβιοτικών, *Lactobacillusparacasei* και *Kluyveromycesmarxianus* στο έντερο. Οι μεμβράνες παρουσίασαν καλά μηχανικά χαρακτηριστικά και προστάτευσαν τα προβιοτικά κατά το σχηματισμό των μεμβρανών και την προσομοίωση της γαστρεντερικής οδού (Gagliarini et al., 2019).

3.7 Τεχνολογικές ιδιότητες βρώσιμων μεμβρανών/επικαλύψεων πρωτεΐνης ορού γάλακτος

Ο εφικτός ρόλος του WP στη συσκευασία τροφίμων βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στα εγγενή φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους. Τα βρώσιμα υλικά πρέπει να πληρούν τα ίδια πρότυπα που απαιτούνται για τα συνήθη υλικά συσκευασίας τροφίμων. Τα παραπάνω κριτήρια περιλαμβάνουν φραγμό (άρωμα, αέριο, φως και υδρατμοί), οπτικές (διαφάνεια) και μηχανικές ιδιότητες που εξαρτώνται από τον τύπο των συστατικών, τη δομή και τη σύνθεση της μεμβράνης (Khwalidia et al., 2004). Ως εκ τούτου, η σημασία των ακριβών μεθόδων για τον προσδιορισμό της απόδοσης της μεμβράνης είναι υποχρεωτική. Αυτές οι μέθοδοι εξελίχθηκαν από τις συμβατικές προσεγγίσεις που εφαρμόζονται για τα συνθετικά υλικά. Ωστόσο, γίνονται τροποποιήσεις για να πληρούνται οι προδιαγραφές των μεμβρανών ορού γάλακτος, κυρίως λόγω της σημαντικής επίδρασής τους από τη σχετική υγρασία και τη θερμοκρασία στις τελικές παραγόμενες μεμβράνες (Schmid& Müller, 2019).

3.7.1 Ιδιότητες φραγμού

Η διαπερατότητα υδρατμών και αερίων θεωρούνται γενικά ιδιότητες φραγμού για τον καθορισμό της αντοχής των βρώσιμων μεμβρανών/επικαλύψεων για την προστασία των συσκευασμένων τροφίμων έναντι δυσμενών περιβαλλοντικών συνθηκών και συστατικών τροφίμων. Τα υγρά (έλαιο) και η διαπερατότητα του αρώματος είναι τα λιγότερο σημαντικά σε διάφορα τρόφιμα, και έτσι έχουν αποκτήσει πολύ λιγότερη προσοχή. Οι ιδιότητες υψηλού ή χαμηλού φραγμού είναι απαραίτητες για ορισμένα υλικά, ανάλογα με το προϊόν διατροφής. Οι μετρήσεις διαπερατότητας καθιστούν δυνατό τον προσδιορισμό της απόδοσης φραγμού των υλικών συσκευασίας.

Η διαπερατότητα περιγράφει τον ρυθμό με τον οποίο μεταφέρεται αέριο (ή ατμός) μέσω του υλικού συσκευασίας, επηρεασμένος από τη διακύμανση της πίεσης μεταξύ των δύο πλευρών του υλικού σε δηλωμένες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας (Yang& Paulson, 2000). Ο μηχανισμός διείσδυσης σε μια μεμβράνη εξαρτάται κυρίως από την προσρόφιση μεταδιδόμενων ουσιών μέσα/πάνω στο υλικό και τα περιεχόμενα συσκευασίας, μαζί με τη διάχυση στην διεπιφάνεια μεταξύ συσκευασίας και περιεχομένου ή συσκευασίας και ατμόσφαιρας (Schmid& Müller, 2019).

Οι ιδιότητες φραγμού των μεμβρανών/επικαλύψεων WP εξαρτώνται κυρίως από τη σύνθεση του υλικού επικάλυψης, την πυκνότητα και τα διάφορα στρώματα που χρησιμοποιούνται, όπως το υπόστρωμα. Η χαμηλή OP σε μεμβράνες WP πιθανώς προσφέρει την καταλληλότητά τους για επικαλύψεις και χρησιμοποιείται σε προϊόντα ευαίσθητα στο οξυγόνο (Sothornvit& Krochta,2005). Η αλληλεπίδραση με το νερό δημιουργεί φαινόμενα διόγκωσης και εμφανούς πάχους (Schmid& Müller, 2019).

3.7.2 Ενεργότητα νερού

Η ενεργότητα νερού (a_w) είναι ένα από τα βασικά στοιχεία που επηρεάζουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και τη διάρκεια ζωής των τροφίμων και μπορεί να προσδιοριστεί από τα επίπεδα υγρασίας και τις αλληλεπιδράσεις των μορίων του νερού με άλλα μόρια συστατικών. Πολλές χημικές ουσίες και η ενζυμική αποδόμηση (οξείδωση λιπιδίων, αντίδραση Maillard), μαζί με τη μικροβιακή δραστηριότητα στην αποθήκευση, ελέγχονται από την ενεργότητα νερού; Επιπλέον, οι ιδιότητες υφής σε ορισμένα τρόφιμα βασίζονται σε μεγάλο βαθμό στην ενεργότητα νερού. Το WVP λειτουργεί ως βασικό χαρακτηριστικό των βρώσιμων μεμβρανών/επικαλύψεων WP, καθώς ελέγχει τη μεταφορά υδρατμών και την ισορροπία νερού μεταξύ του συστήματος τροφίμων και του περιβάλλοντός του (Khwaldia et al., 2004; Schmid& Müller, 2019).

Η «μέθοδος Κυπέλλου» είναι ο πιο συνηθισμένος τρόπος μέτρησης του WVP. Αυτή η βαρυμετρική τεχνική περιλαμβάνει τη σφράγιση μιας μεμβράνης WP σε ένα πλαστικό κύπελλο μερικώς γεμάτο είτε με απεσταγμένο νερό είτε με ξηραντικό, δίνοντας έτσι έναν χώρο με αέρα κάτω από τη μεμβράνη.

Η ιδέα του WVP βοηθά στην κατανόηση των αλληλεπιδράσεων διαλυμένης ουσίας-πολυμερούς και των μηχανισμών μεταφοράς μάζας σε βρώσιμες μεμβράνες (Yang & Paulson, 2000). Η υδρόφιλη φύση του WP ελέγχει την ικανότητα παραγωγής μεμβρανών με κατάλληλες ιδιότητες φραγμού υγρασίας, υποδεικνύοντας ότι η απώλεια βάρους (λόγω υγρασίας) στο προϊόν διατροφής συμβαίνει μόνο όταν χρησιμοποιούνται συνθετικές μεμβράνες. Οι μεμβράνες WP περιορίζουν αποτελεσματικότερα τη συμπύκνωση υδρατμών στις συσκευασίες φρούτων και λαχανικών, περιορίζοντας έτσι τη μικροβιακή αλλοίωση. Για τους ίδιους λόγους, η RH και ο τύπος πλαστικοποιητή επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες διαπερατότητας υγρασίας των πρωτεϊνικών μεμβρανών (Khwalidia et al., 2004).

3.7.3 Διαπερατότητα αερίου

Η διαπερατότητα οξυγόνου (OP) είναι η επόμενη πιο ευρέως διερευνημένη ιδιότητα σε βρώσιμες μεμβράνες. Καθώς το οξυγόνο περιλαμβάνει πολλές αντιδράσεις αποσύνθεσης των τροφίμων, συμπεριλαμβανομένης της τάγγισης λίπους και ελαίου, της ανάπτυξης μικροοργανισμών, του ενζυμικού μαυρίσματος και της απώλειας βιταμινών. Ως αποτέλεσμα, σε πολλές μέθοδοι συσκευασίας απαιτείται συσκευασία που να προστατεύει από το οξυγόνο (Khwalidia et al., 2004). Ωστόσο, η συσκευασία των φρέσκων φρούτων και λαχανικών απαιτεί ήπιες μεμβράνες/επικαλύψεις φραγμού καθώς η διαπερατότητα OP και διοξειδίου του άνθρακα (CP) είναι απαραίτητη για την αναπνοή. Ακόμα κι αν χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος πλαστικοποιητής και παρόμοιες συνθήκες RH, η OP των μεμβρανών WP είναι φτωχότερη από τα συμβατικά συνθετικά πολυμερή (Krochta, 2002). Αυτό μπορεί να οφείλεται στην πολική φύση και τη γραμμική δομή του τελευταίου, που έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη συνεκτική ενεργειακή πυκνότητα (higher cohesive energy density) και χαμηλότερο ελεύθερο όγκο. Η χαμηλή OP σε μεμβράνες/επικαλύψεις WP βελτιώνει τη χημική ποιότητα αποφεύγοντας την οξειδωτική βλάβη των λιπιδικών συστατικών και την αλλοίωση από την αερόβια μικροχλωρίδα, όπως φαίνεται σε προϊόντα με χρώμα, προϊόντα ζαχαροπλαστικής, τηγανητά προϊόντα, φρέσκα φρούτα και λαχανικά και ξηρούς καρπούς (Khwalidia et al., 2004).

Σε σύγκριση με μεμβράνες που παράγονται από άλλες πηγές πρωτεΐνης, όπως το κολλαγόνο, η γλουτένη σίτου και η πρωτεΐνη σόγιας, οι μεμβράνες/επικαλύψεις WP φαίνεται να έχουν υψηλότερη OP. Αυτές οι ιδιότητες μπορούν να προσφέρουν στα τρόφιμα μια λεία, γυαλιστερή επιφάνεια προστατεύοντάς τα περαιτέρω από την απώλεια αρώματος, τη γήρανση, την αφυδάτωση και τη μετανάστευση υγρασίας. Ωστόσο, η τροποποίηση της δομής του πολυμερούς με ανάμειξη με πλαστικοποιητές μπορεί να επηρεάσει τον όγκο, μειώνοντας έτσι περαιτέρω τη OP (Khwaldia et al., 2004). Διάφοροι παράγοντες, όπως ο τύπος του πλαστικοποιητή (γλυκερόλη/σορβιτόλη), η αναλογία WPI/πλαστικοποιητή και η RH, μπορούν να επηρεάσουν τις τιμές OP στις μεμβράνες WPI.

Η διαπερατότητα αερίων των βρώσιμων μεμβρανών μπορεί να επηρεαστεί από τη RH, τη θερμοκρασία, το πάχος και το WVP. Η διατήρηση της RH είναι ζωτικής σημασίας για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης των βρώσιμων μεμβρανών ως φραγμών αερίων, καθώς μια υψηλότερη RH μπορεί να αυξήσει σημαντικά την OP (Karaka et al., 2019). Οι παχύτερες επικαλύψεις μπορούν να επηρεάσουν αρνητικά τα τρόφιμα μειώνοντας την εσωτερική μερική πίεση οξυγόνου ενώ αυξάνουν τα επίπεδα CO₂, με αποτέλεσμα την αναερόβια ζύμωση. Επιπλέον, οι παχύτερες επικαλύψεις περιορίζουν την ανταλλαγή αερίων του αναπνευστικού και αναπτύσσουν δυσάρεστες γεύσεις στο προϊόν λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης αιθανόλης (Schmid & Müller, 2019).

3.7.4 Διαπερατότητα γεύσης/αρώματος

Εκτός από τις ιδιότητες φραγμού που αποκαλύπτονται από πολλά μόρια σε βρώσιμες μεμβράνες/επικαλύψεις, δίνεται μεγάλη προσοχή στα μόρια που σχετίζονται με τη γεύση και το άρωμα, (i) για τη μείωση της προσρόφησης και της απώλειας τέτοιων μορίων, τα οποία θα μπορούσαν να επιδεινώσουν τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τροφίμων και (ii) για την ακριβή απελευθέρωση μορίων από μεμβράνες με ελεγχόμενο τρόπο (Khwaldia et al., 2004). Ωστόσο, οι πρωτεϊνικές μεμβράνες με ιδιότητες φραγμού αρώματος έχουν κερδίσει λιγότερη προσοχή, εκτός από το γεγονός ότι το WPI είναι ένας εξαιρετικός φραγμός δ-λιμονενίου. Η μεταφορά δ-λιμονενίου σε μεμβράνες WPI αναμεμειγμένα με 25% γλυκερόλη ήταν συγκρίσιμη με μεμβράνες

συμπολυμερούς αιθυλενικής βινυλικής αλκοόλης (EVOH) (Krochta, 2002). Επιπλέον, η διαπερατότητα των μεμβρανών WPI στο δ-λιμονένιο επηρεάστηκε σημαντικά από τη θερμοκρασία και την RH αλλά όχι από τις συγκεντρώσεις διαπερατότητας.

3.7.5 Μηχανικές ιδιότητες

Τα υλικά συσκευασίας πρέπει να έχουν αρκετή μηχανική αντοχή και εκτατότητα για να διατηρούν την ακεραιότητα και να αντέχουν τις εξωτερικές δυνάμεις κατά την επεξεργασία, το χειρισμό και την αποθήκευση. Οι μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών και επικαλύψεων που βασίζονται σε WP καθορίζονται από τη σύνθεση και τις μεθόδους επεξεργασίας που εμπλέκονται στο σχηματισμό μεμβράνης. Επιπλέον, το πάχος της μεμβράνης επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες (Yang & Paulson, 2000; Schmid & Müller, 2019).

Όπως τα συμβατικά υλικά συσκευασίας, οι δοκιμές διάτρησης και εφελκυσμού εφαρμόζονται κυρίως για την αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων των μεμβρανών WP, αν και οι δοκιμές εφελκυσμού αναφέρονται συχνότερα στη βιβλιογραφία. Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες που προσδιορίζονται από τις δοκιμές εφελκυσμού είναι η αντοχή σε εφελκυσμό (TS), η επιμήκυνση (E) και ο συντελεστής Young (Y_m): το TS εκφράζεται ως η μέγιστη τάση/φορτίο που μπορεί να υποστεί ένα υλικό κατά τη δοκιμή εφελκυσμού, E είναι το ποσοστό του αρχικού μήκους του υλικού πριν σπάσει και Y_m μετρά την ακαμψία εφελκυσμού ενός υλικού και υπολογίζεται ως το αρχικό γραμμικό τμήμα της καμπύλης τάσης/παραμόρφωσης.

Δύο παράγοντες επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών που βασίζονται σε WP. Πρώτον, το τρισδιάστατο δίκτυο πρωτεϊνών που αναπτύσσεται στην επεξεργασία των μεμβρανών. Ένα εντατικό διασυνδεδεμένο δίκτυο οδηγεί σε πιο στιβαρά και πιο σταθερά υλικά, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερο συντελεστή και αντοχή. Επιπλέον, το υλικό είναι λιγότερο εύκαμπτο καθώς συνδέεται συνήθως με χαμηλότερες επιμηκύνσεις (Schmid & Müller, 2019). Οι παράγοντες διασύνδεσης, όπως η φορμαλδεΰδη ή η γλουταραλδεΰδη, μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά τη μηχανική αντοχή σε πλαστικοποιημένες με

γλυκερόλη μεμβράνες WPI. Ωστόσο, αυτές οι χημικές ουσίες στερούνται έγκρισης για την ασφάλεια των τροφίμων και συχνά είναι ακατάλληλες σε συσκευασίες τροφίμων (Di Pierro et al., 2018; Ustunol& Mert, 2004).

Δεύτερον είναι η παρουσία πλαστικοποιητών, συμπεριλαμβανομένου του νερού. Συνεπώς, παράγοντες όπως η RH και οι συνθήκες αποθήκευσης της μεμβράνης θα πρέπει να είναι υπό έλεγχο. Όταν η περιεκτικότητα σε νερό σε μεμβράνες/επικαλύψεις αυξάνεται, η RH μεταβάλλει ουσιαστικά τη μηχανική αντοχή μειώνοντας το μέτρο και την αντοχή αυξάνοντας παράλληλα τις τιμές επιμήκυνσης. Ένα παρόμοιο αποτέλεσμα μπορεί να παρατηρηθεί με διάφορους πλαστικοποιητές. Οι μεμβράνες εξελίσσονται σε λιγότερη ακαμψία κατά την αύξηση του περιεχομένου, προκαλώντας χαμηλότερη αντοχή εφελκυσμού και μεγαλύτερη ευκαμψία με τιμές εκτεταμένης επιμήκυνσης (Di Pierro et al., 2018).

Η ενσωμάτωση πλαστικοποιητών επιτρέπει λιγότερες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πρωτεϊνικών αλυσίδων. Η μηχανική απόδοση επηρεάζεται όχι μόνο από την αναλογία αλλά και από τον τύπο πλαστικοποιητή που χρησιμοποιείται. Η πλαστικοποιημένη γλυκερόλη με μεμβράνες β-Lg έδειξε αύξηση στην επιμήκυνση και μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό, ακολουθούμενη από πολυαιθυλενογλυκόλη (200), σακχαρόζη και πολυαιθυλενογλυκόλη (400). Σε σύγκριση με τα φιλμ WPI που έχουν πλαστικοποιηθεί με γλυκερίνη, οι μεμβράνες με σορβιτόλη και ξυλιτόλη έχουν πολύ χαμηλότερη αντοχή εφελκυσμού.

Οι Schmid et al. (2013) δήλωσαν ότι η απομονωμένη πρωτεΐνη ορού γάλακτος (HWPI) θα μπορούσε να χρησιμεύσει ως εσωτερικός πλαστικοποιητής. Η αύξηση των επιπέδων HWPI σε μεμβράνες WP με σταθερή συγκέντρωση γλυκερίνης βελτίωσε σημαντικά την ευελιξία τους παρά τη διατήρηση των ιδιοτήτων φραγμού τους. Ο Schmid (2013) έλαβε αυτά τα δεδομένα υπόψη κατά τη δημιουργία σκευασμάτων για τη βελτίωση της απόδοσης φραγμού με τη διατήρηση της ευελιξίας της μεμβράνης. Σε μεμβράνες που βασίζονται σε WPI, η μερική αντικατάσταση της γλυκερόλης για το HWPI ως εσωτερικό πλαστικοποιητή είχε ως αποτέλεσμα καλύτερες ιδιότητες φραγμού οξυγόνου και υδρατμών διατηρώντας παράλληλα τις μηχανικές ιδιότητες. Σε αυτή τη μέθοδο, η ευελιξία της μεμβράνης διατηρήθηκε ακόμη και σε μειωμένα επίπεδα εξωτερικού πλαστικοποιητή (Schmid et al., 2013; Schmid, 2013).

3.7.6 Ιδιότητες Επιφανείας

Οι επιφανειακές ιδιότητες, όπως η συνοχή και η πρόσφυση είναι κρίσιμες σε μεμβράνες/επικαλύψεις καθώς και σε συστήματα πολλαπλών στρώσεων. Η συνοχή ενός πολυμερούς είναι αποτέλεσμα μιας ισχυρής αλληλεπίδρασης που σχηματίζει αρκετούς μοριακούς δεσμούς μεταξύ των γειτονικών πολυμερών, εμποδίζοντας έτσι το διαχωρισμό τους. Αυτή η ικανότητα εξαρτάται κυρίως από τη δομή του πολυμερούς, η οποία περιλαμβάνει τη γεωμετρία, τη γενική μοριακή αντοχή, την κατανομή της μοριακής μάζας και τον τύπο και τη θέση των πλευρικών λειτουργικών ομάδων (Schmid& Müller, 2019).

Για να επιτευχθεί το πλήρες πλεονέκτημα των βρώσιμων μεμβρανών, η επιφάνεια του φαγητού πρέπει να καλύπτεται εξ ολοκλήρου από το υλικό επικάλυψης. Όπως συμβαίνει με τις περισσότερες υδρόφιλες βρώσιμες επικαλύψεις, η πρόσφυση των μεμβρανών WP είναι κακής φύσης λόγω της διακριτής χημικής σύνθεσης μεταξύ των δύο επιφανειών επαφής.

Επιπλέον, εάν τα υλικά που σχηματίζουν τη μεμβράνη περιλαμβάνουν μικτά συστατικά που δεν είναι συμβατά με το WP, η συνοχή της μεμβράνης που προκύπτει μειώνεται και αποδυναμώνεται η αντοχή της. Ως εκ τούτου, πριν από τη δοκιμή νέων πρόσθετων, η συμβατότητα όλων των συστατικών πρέπει να είναι καλά γνωστή για την επίτευξη ισχυρής συνοχής. Δεδομένου ότι οι πλαστικοποιητές έχουν αποδειχθεί ότι μειώνουν τη συνοχή των πολυμερών που σχηματίζουν τη μεμβράνη, η επιφανειακή πρόσφυση στις επικαλύψεις WP μπορεί να επιτευχθεί με ένα επιφανειοδραστικό (Tween ή λεκιθίνη) που μειώνει την επιφανειακή τάση και ταυτόχρονα ενισχύει την ικανότητα διαβροχής (Karaca et al., 2019). Επιπλέον, η μικροβιακή TGase βελτίωσε την υδροφοβικότητα των μεμβρανών WP εκθέτοντας τις υδρόφοβες ομάδες μέσω διασύνδεσης (Tang& Jiang, 2007).

3.7.7 Οπτικές ιδιότητες

Καθώς οι καταναλωτές γοητεύονται με την εξωτερική άποψη του τροφίμου κατά την αγορά και την κατανάλωση, οι οπτικές ιδιότητες (χρώμα, διαφάνεια και ιδιότητες

φραγμού υπεριώδους ή φωτός) του υλικού είναι βασικά χαρακτηριστικά σε μεμβράνες, ειδικά σχεδιασμένες για χρήση για συσκευασίες τροφίμων. Τα πολυμερή από φυσικούς πόρους όπως το WP περιλαμβάνουν γενικά οργανικά έγχρωμα μόρια. Η ανθρώπινη έγχρωμη όραση δεν είναι φυσικός αριθμός και δεν μπορεί να μετρηθεί χρησιμοποιώντας συμβατικές μαθηματικές μεθόδους (Schmid & Müller, 2019). Ωστόσο, τα χρώματα ποσοτικοποιούνται χρησιμοποιώντας τρεις διακριτές τιμές χρώματος σε έναν τρισδιάστατο χρωματικό χώρο μέσω μεθοδολογιών που περιλαμβάνουν το σύστημα CIE $L^*a^*b^*$, το HunterLab, το CIE LCH ή το CIE XYZ.

Χρησιμοποιείται ένα χρωματόμετρο για τις μετρήσεις και μια απλή αριθμητική τιμή δηλώνει τη διαφορά χρώματος, ΔE^* , που καθορίζει το μέγεθος της διαφοράς χρώματος αλλά όχι την ποιότητα μιας τέτοιας διαφοράς. Τα χρωματόμετρα με τέτοια συστήματα μπορούν να προσδιορίσουν τις χρωματικές διαφορές ΔE^* ανάμεσα σε δύο ή περισσότερες στρώσεις Ένα βαθμονομημένο φασματοφωτόμετρο με επιλεγμένα μήκη κύματος (200–600 nm) μπορεί να μετρήσει τις ιδιότητες φραγμού υπεριώδους και ορατού φωτός μιας μεμβράνης. Οι βρώσιμες μεμβράνες που βασίζονται σε WPI παρουσιάζουν καλύτερη διαφάνεια από λίγες συνθετικές μεμβράνες. Γενικά, εκτός από τις άχρωμες ενώσεις, η προσθήκη πλαστικοποιητή αυξάνει το E^* (Αναγωγικό δυναμικό), (π.χ. γλυκερίνη) λόγω της αραίωσης. Ωστόσο, οι τελικές ιδιότητες εξαρτώνται επίσης από το πάχος του φιλμ (Schmid; Müller, 2019).

3.8 Πιθανή εφαρμογή βρώσιμων μεμβρανών/επικαλύψεων με βάση το WP σε τρόφιμα

Το δυνητικό ενδιαφέρον για την εφαρμογή βρώσιμων μεμβρανών και επικαλύψεων με βάση το WP στις βιομηχανίες συσκευασίας τροφίμων κερδίζει πολύ μεγάλη προσοχή λόγω της υψηλής διατροφικής τους αξίας και της πιθανής παροχής δραστικών συστατικών (αντιμικροβιακά, αντιοξειδωτικά και παράγοντες κατά του μαυρίσματος).

3.8.1 Γαλακτοκομικά προϊόντα

Το τυρί είναι ένα έτοιμο προς κατανάλωση γαλακτοκομικό τρόφιμο που μπορεί να μολυνθεί εύκολα από επιβλαβείς μικροοργανισμούς στην επιφάνεια με αποτέλεσμα την αλλοίωσή του (Kandasamy et al., 2020). Επιπλέον, υψηλά επίπεδα απώλειας υγρασίας σε ορισμένες ποικιλίες τυριού μπορούν να οδηγήσουν σε ανεπιθύμητα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Henriques et al., 2016). Οι Wagh et al. (2014) ετοίμασαν μεμβράνες WP για την προστασία τυριών Cheddar και διαπίστωσαν ότι τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των προϊόντων παραμένουν ανεπηρέαστα από τις επικαλύψεις. Ο σκοπός μιας βρώσιμης επίστρωσης με βάση το WP που έχει εγχυθεί με αντιμικροβιακές ουσίες είναι μια αποτελεσματική προσέγγιση για την πρόληψη της ανάπτυξης επιβλαβών μικροοργανισμών και την αύξηση της διάρκειας ζωής του προϊόντος (Ramos et al., 2012; Wang et al., 2019).

Μεμβράνες WPI εμποτισμένες με νισίνη (50 IU/mL), μηλικό οξύ (3%), σορβιτόλη (1,5%) και ναταμυκίνη (0,002 g/mL) εμφάνισαν ανασταλτική δράση στις επιφάνειες τυριού έναντι των *L. monocytogenes*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Penicillium commune*, *P. chrysogenum* και *Yarrowialipolytica* (Pintado et al., 2010). Το τυρί Ricotta επικαλυμμένο με βρώσιμο φιλμ χιτοζάνης/WP και αποθηκευμένο στους 4 °C για 30 ημέρες έδειξε σημαντική μείωση στους αριθμούς μεσόφιλων και ψυχρότροφων σε σύγκριση με το δείγμα ελέγχου (Di Pierro et al., 2011). Η επικάλυψη τυριού με βρώσιμες αντιμικροβιακές ουσίες δρα ως κατάλληλη εναλλακτική λύση για εμπορικές επικαλύψεις με ιδιότητες φραγμού υγρασίας και απώλειας βάρους στο τυρί.

Η αποθήκευση τυριών επικαλυμμένων με φιλμ WP αναμεμειγμένο με μείγμα αντιμικροβιακών ουσιών, όπως ναταμυκίνη + χιτοολιγοσακχαρίτες (COS), ναταμυκίνη + γαλακτικό οξύ και ναταμυκίνη + γαλακτικό οξύ + COS, ανέστειλε την ανάπτυξη αλλοιογόνων ή παθογόνων μικροοργανισμών, ενώ επέτρεπε τα γαλακτικά βακτήρια να αναπτυχθούν κανονικά κατά την αποθήκευση. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μείωση της απώλειας νερού (~10%, κατά βάρος), της σκληρότητας και του αποχρωματισμού (Ramos et al., 2012). Οι Henriques et al. (2013) ανέφεραν ότι οι βρώσιμες επικαλύψεις WPC που παρασκευάζονται με μετουσίωση θερμότητας ή ακτινοβολία UV και με αντιμικροβιακά (γαλακτικό οξύ και ναταμυκίνη) φαίνεται να είναι μια πιθανή εναλλακτική λύση για εμπορικές επικαλύψεις σε ώριμο τυρί. Το τυρί Lor τυλιγμένο με φιλμ WPI ενσωματωμένο με αιθέριο έλαιο μέντας μείωσε την απώλεια υγρασίας σε 4% χαμηλότερη από ότι στο δείγμα ελέγχου.

3.8.2 Αυγό και κρέας

Τα αυγά μπορούν να χάσουν γρήγορα την ποιότητά τους κατά την αποθήκευση, λόγω μεταβολών του pH, του λευκώματος, του κρόκου και της απώλειας βάρους. Τέτοιες αλλαγές γενικά επηρεάζονται από τους μικροσκοπικούς πόρους στα κελύφη των αυγών, οι οποίοι προκαλούν μαζική μεταφορά υγρασίας και διοξειδίου του άνθρακα (Wang et al., 2019). Η χρήση μεμβράνης με WP είχε αποτελεσματικά αυξήσει τη διάρκεια ζωής των φρέσκων αυγών κατά την αποθήκευση σε θερμοκρασία δωματίου. Η αποθήκευση των επικαλυμμένων με WP αυγών σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου τέσσερις εβδομάδες κατέγραψε απώλεια βάρους 2,38–2,46% σε σύγκριση με 5,66% στο δείγμα ελέγχου (αυγά χωρίς επικάλυψη). Τα επικαλυμμένα αυγά είχαν επίσης υψηλότερη ποιότητα λευκώματος και χαμηλότερο pH από το δείγμα ελέγχου. Οι τιμές του δείκτη κρόκου στα επικαλυμμένα αυγά ήταν 0,26–0,9 υποδεικνύοντας καλή ποιότητα ακόμη και μετά από τέσσερις εβδομάδες (Caner, 2005).

Οι κύριες προκλήσεις στην εφαρμογή βρώσιμων μεμβρανών σε προϊόντα κρέατος είναι η ελαχιστοποίηση της χρήσης χημικών προσθέτων και η μείωση της αλλοίωσης του κρέατος. Η αλλοίωση της ποιότητας του κρέατος μπορεί να συμβεί μέσω της οξείδωσης των λιπιδίων, της μικροβιακής ανάπτυξης και της οξείδωσης της μυοσφαιρίνης. Οι μεμβράνες με WP κατέδειξαν με επιτυχία τη μείωση της οξείδωσης των λιπιδίων και την αναστολή της ανάπτυξης αλλοιώσεων και παθογόνων μικροοργανισμών στα προϊόντα κρέατος (Domínguez et al., 2018). Οι Catarino et al. (2019) δήλωσαν ότι η προσθήκη αιθέριου ελαίου *Origanumvirens* σε μεμβράνη WPC σε δύο παραδοσιακά πορτογαλικά λουκάνικα, *painhos* και *alheiras* κατέστειλε ολόκληρο το μικροβιακό φορτίο και παρέτεινε τη διάρκεια ζωής στο ράφι για περίπου 20 και 15 ημέρες, αντίστοιχα.

Η συσκευασία WP αναμεμειγμένη με φυσικά αντιοξειδωτικά εκχυλίσματα μείωσε την απώλεια υγρασίας σε λουκάνικα και μαγειρεμένους κεφτέδες που αποθηκεύτηκαν για 8 εβδομάδες στους 4 °C (Shon& Chin, 2008). Ομοίως, οι μεμβράνες με βάση το WPI αναμεμειγμένες με αντιοξειδωτικά εκχυλίσματα δάφνης ή φασκόμηλου, αποτρέπουν την οξείδωση στα μαγειρεμένα κεφτεδάκια, οδηγώντας σε χαμηλότερες

τιμές παρα-ανισιδίνης και θειοβαρβιτουρικού οξέος κατά την αποθήκευση στους 18 °C για 60 ημέρες (Akcan et al., 2017).

Με γνώμονα την αντιμικροβιακή δράση, οι Fernandez-Pan et al. (2012) αξιολόγησαν τα αποτελέσματα διαφορετικών αιθέριων ελαίων από ρίγανη, γαρύφαλλο, κόλιανδρο, δάφνη, θυμάρι μαστίχα, δεντρολίβανο, φασκόμηλο και τεϊόδεντρο σε μεμβράνες WPI που χρησιμοποιούνται για την επικάλυψη φρέσκου στήθους κοτόπουλου χωρίς πέτσα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όλες οι μεμβράνες που περιέχουν αιθέρια έλαια ανέστειλαν τους *Listeria innocua*, *Pseudomonas fragi*, *S. aureus* και *S. enteritidis*, ενώ οι μεμβράνες με λάδι ρίγανης παρουσίασαν την υψηλότερη αναστολή.

Οι βρώσιμες μεμβράνες WP που παρασκευάστηκαν με 2,5% αιθέρια έλαια θυμαριού, κανέλας και κύμινου μείωσαν σημαντικά τους συνολικούς αριθμούς βακτηρίων του νωπού βόειου κρέατος που αποθηκεύτηκε για 12 ημέρες στους 5 °C (Badr et al., 2014)

Η ενσωμάτωση μεμβρανών WP με 6000 IU/g νισίνη, 1% μηλικό οξύ και 0,5% εκχύλισμα σπόρων σταφυλιού μείωσε τους αριθμούς της *L. monocytogenes* από 5,5 σε 2,3 log/g μετά από 28 ημέρες στους 4 °C. Οι μεμβράνες WP σε συνδυασμό με νισίνη, οργανικά οξέα και φυσικά εκχυλίσματα εμφάνισαν μια έντονη αντιβακτηριακή δράση κατά του *E. coli* O157:H7 και του *S. Typhimurium* (Gadang et al., 2008).

3.8.3 Θαλασσινά

Το ωμό ψάρι είναι ένα ευπαθές τρόφιμο, λόγω των εγγενών του πτυχών, με χαρακτηριστικά την υψηλή ικανότητα συγκράτησης νερού, το ουδέτερο pH, τα ένζυμα, τη χαμηλή περιεκτικότητα σε συνδετικό ιστό και τη φυσική μικροβιακή μόλυνση (Rodriguez et al., 2011). Η κατάψυξη είναι ένας αξιόπιστος τρόπος διατήρησης των ψαριών. Ωστόσο, λίγες ανεπιθύμητες αλλαγές, όπως η μετουσίωση της πρωτεΐνης, η απώλεια βάρους και η οξείδωση των λιπιδίων, μπορούν να συμβούν. Τα φωσφορικά άλατα χρησιμοποιούνται στα θαλασσινά για τη βελτίωση της ικανότητας συγκράτησης νερού, ενώ η βουτυλιωμένη υδροξυανισόλη (BHA) και το βουτυλιωμένου υδροξυτολουόλιο (BHT) χρησιμοποιούνται για την αναστολή της

οξειδωσης των λιπιδίων, αυξάνοντας έτσι τη διάρκεια ζωής των θαλασσινών τροφίμων. Λόγω της αυξανόμενης ζήτησης των καταναλωτών για ασφαλέστερα τρόφιμα, επικαλύψεις που χρησιμοποιούν βιοαποικοδομήσιμες πρωτεΐνες, όπως το WP, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επικάλυψη φιλέτων ψαριού, για να ξεπεραστούν τυχόν εγγενείς αλλαγές στην ποιότητα σε όλη τη διάρκεια αποθήκευσης στην κατάψυξη (Wang et al., 2019).

Ο σολομός περιέχει πολλά λιπαρά, κυρίως ακόρεστα λιπαρά οξέα που οξειδώνονται εύκολα. Μια επίστρωση με WP σε κατεψυγμένο σολομό μείωσε τα επίπεδα απώλειας υγρασίας κατά 42–65% εντός των πρώτων 3 εβδομάδων αποθήκευσης. Καθυστέρησε την οξείδωση των λιπιδίων και μείωσε τις μέγιστες PV (τιμές υπεροξειδίου). Μελέτες σε επικαλύψεις που παρασκευάστηκαν με 13% WP μείωσαν την οξείδωση των λιπιδίων κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης στην κατάψυξη εκσπλαχνισμένου Kilka (ένα ψάρι της Μαύρης Θάλασσας) (Hasanzati Rostami et al., 2010).

Σε μια συγκριτική μελέτη εφαρμογής επικάλυψης WPC πριν και μετά την κατάψυξη του σολομού Ατλαντικού, οι επικαλύψεις που εφαρμόστηκαν μετά την κατάψυξη βελτίωσαν την απόδοση απόψυξης, μείωσαν την απώλεια σταγόνων και άλλαξαν τους περιορισμούς χρώματος σε κατεψυγμένα και αποψυγμένα φιλέτα. Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των φιλέτων σολομού παρέμειναν ανεπηρέαστα από την επικάλυψη. Οι ίδιοι ερευνητές έδειξαν αργότερα ότι οι επεξεργασμένες με υπερήχους επικαλύψεις WP με ή χωρίς προσθήκη μικροβιακής TGase (τρανσγλουταμινάση) καθυστέρησαν την οξείδωση των λιπιδίων εξίσου αποτελεσματικά στον κατεψυγμένο σολομό του Ατλαντικού με τις θερμικά επεξεργασμένες επικαλύψεις που περιέχουν TGase (Rodriguez et al., 2013).

3.8.4 Φρούτα και λαχανικά

Στα φρέσκα φρούτα και λαχανικά, οι βρώσιμες επικαλύψεις με βάση την πρωτεΐνη μπορούν να λειτουργήσουν ως φραγμοί υγρασίας ή αερίων, που μπορεί να μειώσουν την απώλεια υγρασίας και/ή να μειώσουν την πρόσληψη οξυγόνου από το περιβάλλον και αργότερα να μειώσουν τον ρυθμό αναπνοής (Khwalidia et al., 2004). Τα φρεσκοκομμένα μήλα συχνά αλλάζουν χρώμα λόγω ενζυματικών αντιδράσεων μεταξύ φαινολικών ενώσεων με απελευθερωμένη πολυφαινολική οξειδάση και της

διάχυσης του ατμοσφαιρικού οξυγόνου στον ιστό. Οι βρώσιμες επικαλύψεις WP σε φέτες μήλου και πατάτας λειτουργούν ως φραγμοί οξυγόνου και καθυστερούν τις αντιδράσεις που προκαλούν μαύρισμα (Wang et al., 2019). Το WP φαίνεται να έχει ανώτερη αντιοξειδωτική ικανότητα από το καζεϊνικό ασβέστιο (Le Tien et al., 2001).

Η επίστρωση WP σε κομμάτια μήλου επικαλυμμένα με μεμβράνη που περιέχει WPI ή WPC και κερί μέλισσας ή κερί καρναούμπα (CarnaubaWax) εμφάνισε καλύτερα αποτελέσματα κατά του μαυρίσματος μετρώντας με χρωματόμετρο (Perez- Gago et al., 2005). Οι επικαλύψεις με βάση το WPC και το κερί μέλισσας με 1% ασκορβικό οξύ ή 0,5% κυστεΐνη αποδεικνύονται ως το πιο αποτελεσματικό μέσο για την πρόληψη του μαυρίσματος στα μήλα. Η αποτελεσματικότητα των επικαλύψεων WPI μπορεί να επηρεαστεί από τη RH στην ατμόσφαιρα. Σε χαμηλότερη RH, τα επίπεδα του εσωτερικού οξυγόνου μειώθηκαν, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα αυξήθηκε. Η αναερόβια αναπνοή εμφανίστηκε σε επικαλυμμένους καρπούς με χαμηλότερη RH (περίπου 70% έως 80%), λόγω των μειωμένων επιπέδων οξυγόνου (περίπου 0,025 atm).

Οι επικαλύψεις με WP έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε κομμάτια δαμάσκηνου, λυοφιλιωμένου κινέζικου κάστανου και φράουλας, εκτός από τη συχνή χρήση τους στα μήλα. Τα δαμάσκηνα επικαλυμμένα με WP μείωσαν σημαντικά την απώλεια βάρους στην αποθήκευση σε σύγκριση με τα μη επικαλυμμένα δαμάσκηνα. Τόσο το φρέσκο καβουρδισμένο όσο και το λυοφιλιωμένο κινέζικο κάστανο επικαλυμμένο με μεμβράνη WP-pullulan (πουλουλάνη: ένα πολυμερές που αποτελείται από μονάδες μαλτοτριάζης) αποκάλυψε μια καθυστέρηση των αλλαγών του εξωτερικού χρώματος στην αποθήκευση. Οι επικαλύψεις με WPI σε λυοφιλιωμένα κομμάτια φράουλας και προσθήκη σε γάλα έδειξαν σημαντική μείωση της αναλογίας επανυδάτωσης, επιλύοντας τα προβλήματα της «ταχείας επανυδάτωσης» και της «απώλειας της υφής λυοφιλιωμένης φράουλας» (Huang et al., 2009). Οι επικαλύψεις με WP και ελαίου από πίτουρο ρυζιού σε φρούτα ακτινιδίων που αποθηκεύτηκαν για 28 ημέρες είχαν ως αποτέλεσμα ελάχιστη απώλεια βάρους και αυξημένη οξύτητα, διατηρώντας παράλληλα τα ολικά διαλυτά στερεά καθώς και τη σταθερότητα, το χρώμα και τα υπόλοιπα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά (Hassani et al., 2012).

Οι Soazo et al. (2015) εξέτασαν την επίδραση της εφαρμογής πρακετεψυγμένων εδώδιμων επικαλύψεων WPC στη διατήρηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των

φραουλών και διαπίστωσαν ότι οι επικαλύψεις WP με 20% κερί μέλισσας μείωσαν την απώλεια βάρους τους φράουλες μετά την απόψυξη. Οι βρώσιμες επικαλύψεις που παρασκευάζονται με WP/πηκτική παρουσία TGase αποφεύγουν αποτελεσματικά την αλλοίωση σε φρέσκα μήλα, καρότα και πατάτες μέχρι 10 ημέρες, μειώνοντας την απώλεια υγρασίας, αναστέλλοντας την ανάπτυξη μικροβίων, ενώ οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες, η ανθεκτικότητα και η ευκολία στην μάσηση παρέμειναν ανεπηρέαστες (Marquez et al., 2014).

3.8.5 Ξηροί καρποί

Τα φιστίκια είναι πλούσια σε περιεκτικότητα σε έλαιο και ακόρεστα λιπαρά οξέα που συμβάλλουν σε υψηλή ευπάθεια στην οξειδωτική τάγγιση όταν συνδυάζονται με υψηλή θερμική επεξεργασία κατά τη διαδικασία ψησίματος. Η αυτοοξείδωση είναι η κύρια πηγή οξειδωτικής τάγγισης στα καβουρδισμένα φιστίκια. Η οξείδωση των λιπιδίων είναι η πιο κοινή αιτία αποικοδόμησης των φιστικιών, ανάλογα με τα επίπεδα οξυγόνου στην αποθήκευση (Wang et al., 2019). Ο ρυθμός οξείδωσης των λιπιδίων μπορεί να μειωθεί μέσω της χρήσης συστημάτων συσκευασίας ή επικάλυψης. Ο αμυντικός μηχανισμός που παρέχεται από τις επικαλύψεις με WP εξαρτάται από την ικανότητά τους να λειτουργούν ως φράγμα οξυγόνου (Khwaldia et al., 2004; Han et al., 2008).

Η θερμικά μετουσιωμένη επίστρωση WPI παρουσία ή απουσία βιταμίνης, καθυστέρησε την οξείδωση και παρέτεινε τη διάρκεια ζωής του φιστικιού έως 31 εβδομάδες στους 40, 50 και 60 °C (Lee & Krochta, 2002). Οι επικαλύψεις με WPI αποτρέπουν επίσης την οξειδωτική αποικοδόμηση στα ξηρά καβουρδισμένα φιστίκια. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι επικαλύψεις με υψηλότερο πάχος και χαμηλότερη RH ήταν πιο αποτελεσματικές (Han et al., 2008).

Μια μεμβράνη ή επικάλυψη WPI με ασκορβικό οξύ (AA-WPI) εμπόδισε σημαντικά την οξείδωση των λιπιδίων σε φιστίκια που ήταν αποθηκευμένα στους 23, 35 και 50 °C. Σε όλες τις εν λόγω θερμοκρασίες, τα επικαλυμμένα με AA-WPI φιστίκια ήταν πολύ πιο κόκκινα από ότι στο δείγμα ελέγχου (χωρίς επικάλυψη). Επικάλυψη WP ενσωματωμένη με ή χωρίς αντιοξειδωτικά, καθυστερεί το οξειδωτικό τάγγισμα σε ξηρά καβουρδισμένα φιστίκια. Παρόλο που οι επικαλύψεις WPI έχουν χαμηλή

διαπερατότητα οξυγόνου (OP), η οξειδωτική τάγγιση στα καρύδια δεν καθυστέρησε σημαντικά (Maté et al., 1996). Αυτό μπορεί να οφείλεται στην ανεπαρκή προστασία που προσφέρουν οι επικαλύψεις WPI, που οδηγεί στη συρρίκνωση της επίστρωσης WP κατά την ξήρανση, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση κάποιου ελαίου έξω από τον ιστό της καρυδιάς.

3.9 Ρυθμιστικές πτυχές που σχετίζονται με βρώσιμες μεμβράνες/επικαλύψεις WP

Καθώς οι συσκευασίες χρησιμεύουν ως αναπόσπαστο μέρος των προϊόντων διατροφής, πρέπει να συμμορφώνονται με όλα τα πρότυπα που σχετίζονται με τα τρόφιμα. Επιπλέον, μπορούν να επηρεαστούν ουσιαστικά και από την έγκριση των καταναλωτών. Οι προμηθευτές βρώσιμων μεμβρανών/επικαλύψεων πρέπει να ενημερώνονται και να λαμβάνουν υπόψη όλες τις απαραίτητες προϋποθέσεις σχετικά με τη χρήση των προϊόντων τους μεμβράνης/επικάλυψης ως συστατικά τροφίμων, συμπεριλαμβανομένης της προσεκτικής εξέτασης της ακριβούς επισήμανσης με τις διατροφικές πληροφορίες καθώς και πληροφορίες για τα αλλεργιογόνα (Krochta, 2002).

Οι βρώσιμες μεμβράνες/επικαλύψεις WP μπορούν να εφαρμοστούν ως άμεσες επικαλύψεις, επικαλύψεις σε υποστρώματα και αυτόνομες μεμβράνες, οι οποίες θα μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν ως υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα, πρόσθετα τροφίμων ή ακόμα και προϊόντα τροφίμων, οδηγώντας σε διάφορες ρυθμιστικές πτυχές (Milani& Tirgarian, 2020). Συνεπώς, πρέπει να εφαρμόζεται διαφορετική νομοθεσία για κάθε κατηγορία. Για να χρησιμοποιηθούν ως βρώσιμα, τα συστατικά στη σύνθεση επικάλυψης πρέπει να είναι γενικά ποιότητας τροφίμων και τυποποιημένα ως πρόσθετα σύμφωνα με τη νομοθεσία (Κανονισμός (ΕΚ) Αρ. 1333/2008; Coltelli et al., 2009).

Σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) 1935/2004, οι μεμβράνες/επικαλύψεις με βάση τις πρωτεΐνες που συνδέονται με υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα πρέπει να παράγονται σύμφωνα με τις καλές πρακτικές παραγωγής και δεν πρέπει να αποτελούν απειλή για την ανθρώπινη υγεία, μεγάλες αλλαγές στη σύνθεση των τροφίμων ή μείωση/αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών (Milani& Tirgarian, 2020).

Στην ΕΚ 10/2011, η ΕΕ καθορίζει τα όρια των πλαστικών υλικών συσκευασίας και των πρόσθετων που επιτρέπονται για επαφή με τρόφιμα και επακόλουθη μετανάστευση (Schmid & Müller, 2019). Ωστόσο, πολλά συστατικά που χρησιμοποιούνται για μεμβράνες/επικαλύψεις με βάση πρωτεΐνη δεν περιλαμβάνονται στη λίστα (Milani & Tirgarian, 2020; Coltelli et al., 2009). Συμπερασματικά, οι αντίστοιχες κανονιστικές/ρυθμιστικές πτυχές βασίζονται σε σκευάσματα και εφαρμογές που απαιτούν ατομική αξιολόγηση.

4. Συμπεράσματα και μελλοντικές προοπτικές

Η ζήτηση των καταναλωτών για προϊόντα με οφέλη για την υγεία και φυσικά συστατικά ήταν σημαντική για την ανάπτυξη της κατηγορίας των λειτουργικών τροφίμων. Οι βρώσιμες μεμβράνες/επικαλύψεις είναι ένας εξαιρετικός τρόπος διαφοροποίησης της αγοράς σε λειτουργικά τρόφιμα και υποκατάστατο των συσκευασιών και των προϊόντων που επικρατούν. Η ενσωμάτωση WP και ενεργών συστατικών σε βρώσιμες μεμβράνες/επικαλύψεις είναι μια τεχνική που εκκολάπτεται και μπορεί να εφαρμοστεί σε διάφορα προϊόντα διατροφής.

Θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν πολυάριθμοι συνδυασμοί σε βιομηχανική κλίμακα ανάλογα με το σκοπό, το προϊόν, τη φύση της μεμβράνης, τον τύπο του δραστικού συστατικού και τα διάφορα εγκλείσματα. Σε αυτήν την ανασκόπηση, περιγράψαμε πολλά χαρακτηριστικά των βρώσιμων μεμβρανών/επικαλύψεων WP ως νέα υλικά συσκευασίας. Αυτοί είναι πολλά υποσχόμενοι τρόποι για τη βελτίωση της ποιότητας των τροφίμων, την παράταση της διάρκειας ζωής, τη διασφάλιση της ασφάλειας, τη διατήρηση της λειτουργικότητας και τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Επιπλέον, αυτές οι μεμβράνες και οι επικαλύψεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ξεχωριστοί «σάκοι ουσιών» και φορείς του δραστικού συστατικού. Η σύνθεση μιας επικάλυψης βιοπολυμερούς χρησιμοποιώντας πλαστικές μεμβράνες με βάση το WP μπορεί να υποκαταστήσει υπάρχοντα στρώματα συνθετικού φραγμού οξυγόνου, όπως το EVOH στις συσκευασίες τροφίμων. Εν τω μεταξύ, ο ορός γάλακτος δεν βρίσκεται σε άμεσο ανταγωνισμό τροφίμων, καθώς είναι υποπροϊόν της τυροκομίας. Οι μεμβράνες/επικαλύψεις που βασίζονται σε WP υπερτερούν των συνθετικών πλαστικών όσον αφορά την εγγενή εδωδιμότητα και τη βιοδιασπασιμότητα. Οι μεμβράνες/επικαλύψεις WP που παρουσιάστηκαν σε αυτήν

την ανασκόπηση αποκάλυψαν εξαιρετικές ιδιότητες φραγμού που ξεπερνούν τα υπάρχοντα βιοπολυμερή. Από αυτή την άποψη, οι επικαλύψεις WP έχουν αποδειχθεί ως αποτελεσματικοί φραγμοί αερίων, ικανοί να δρουν ως φορείς για διάφορες ενώσεις που περιλαμβάνουν αντιοξειδωτικά, αντιμικροβιακά ή διαφορετικά θρεπτικά συστατικά, αν και οι μηχανικές τους ιδιότητες πρέπει να βελτιωθούν. Έτσι, η χημική, η φυσική ή η ενζυμική διασύνδεση πρωτεϊνών (Di Pierro et al., 2018) και άλλες επιλογές, όπως η ανάμειξη και η νανοτεχνολογία, είναι πιθανοί τρόποι βελτίωσης της αντοχής σε εφελκυσμό και της επιμήκυνσης κατά τη θραύση των μεμβρανών WP.

Η εμπορική επιτυχία των μεμβρανών/επικαλύψεων WP θα μπορούσε να περιλαμβάνει οχήματα παράδοσης λειτουργικών και βιοδραστικών ενώσεων σε τυρί, φρούτα και λαχανικά, επεκτείνοντας έτσι τη διάρκεια ζωής τους και βελτιώνοντας την ασφάλεια, τη διατροφή και τις οργανοληπτικές τους ιδιότητες. Τα πολυστρωματικά φύλλα με βάση την WP έχουν μελετηθεί για την αποθήκευση διαφόρων προϊόντων διατροφής. Αυτή η καινοτόμος επίστρωση WP μπορεί να επιτρέψει στις πολυστρωματικές μεμβράνες να επαναχρησιμοποιηθούν.

Οι ιδέες συσκευασίας που βασίζονται σε WP θα μπορούσαν να διαδραματίσουν ευεργετικό ρόλο στη βιωσιμότητα λόγω της χρήσης φυσικών υποπροϊόντων από τη βιομηχανία τροφίμων ως πρώτες ύλες και λόγω της δυνατότητας ανακύκλωσης υλικών και όχι αποτέφρωσης, όπως γίνεται στα συνθετικά ελάσματα. Ωστόσο, η σχέση κόστους-αποτελεσματικότητας θα είναι πάντα η κινητήρια δύναμη στις τρέχουσες και μελλοντικές εξελίξεις επεξεργασίας WP. Η βιομηχανική εφαρμογή αυτής της νέας τεχνολογίας εξακολουθεί να εξαρτάται από περαιτέρω επιστημονική έρευνα με στόχο τον εντοπισμό του μηχανισμού σχηματισμού μεμβρανών για τη βελτίωση της απόδοσης τόσο του προϊόντος όσο και της διαδικασίας. Επιπλέον, οι ερευνητικές προσπάθειες θα πρέπει να ακολουθηθούν από μελέτες καταναλωτών και μακροπρόθεσμη αξιολόγηση τοξικότητας προτού αποκτήσουν σημαντικό μερίδιο αγοράς.

5. Βιβλιογραφία

- Akcan, T., Estévez, M., &Serdaroğlu, M. (2017). Antioxidant protection of cooked meatballs during frozen storage by whey protein edible films with phytochemicals from *Laurus nobilis* L. and *Salvia officinalis*. *LWT*, 77, 323-331.
- Badr, K. R., Ahmed, Z. S., & El Gamal, M. S. (2014). Evaluation of the antimicrobial action of whey protein edible films incorporated with cinnamon, cumin and thyme against spoilage flora of fresh beef. *Int. J. Agric. Res*, 9(5), 242-250.
- Bahram, S., Rezaei, M., Soltani, M., Kamali, A., Ojagh, S. M., &Abdollahi, M. (2014). Whey protein concentrate edible film activated with cinnamon essential oil. *Journal of Food Processing and Preservation*, 38(3), 1251-1258.
- Basiak, E., Lenart, A., &Debeaufort, F. (2017). Effects of carbohydrate/protein ratio on the microstructure and the barrier and sorption properties of wheat starch–whey protein blend edible films. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97(3), 858-867.
- Boyacı, D., Korel, F., &Yemenicioğlu, A. (2016). Development of activate-at-home-type edible antimicrobial films: An example pH-triggering mechanism formed for smoked salmon slices using lysozyme in whey protein films. *Food Hydrocolloids*, 60, 170-178.
- Cagri, A., Ustunol, Z., & Ryser, E. T. (2002). Inhibition of three pathogens on bologna and summer sausage using antimicrobial edible films. *Journal of Food Science*, 67(6), 2317-2324.
- Caner, C. (2005). Whey protein isolate coating and concentration effects on egg shelf life. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(13), 2143-2148.
- Chatterton, D. E., Smithers, G., Roupas, P., &Brodkorb, A. (2006). Bioactivity of β -lactoglobulin and α -lactalbumin—Technological implications for processing. *International Dairy Journal*, 16(11), 1229-1240.
- Coltelli, M. B., Wild, F., Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lindner, M., Schmid, M., ...&Lazzeri, A. (2016). State of the art in the development and properties of protein-based films and coatings and their applicability to cellulose based products: An extensive review. *Coatings*, 6(1), 1.

- Creamer, L.K., Sawyer, L. (2003). Beta-lactoglobulin. In *Encyclopedia of Dairy Sciences*, edited by H. Roginski, J.W. Fuquay, and P.F. Fox, New York: Academic Press, pp. 1932-1939.
- Cryan, R. (2001). Whey: Ready for Takeoff? US Dairy Mark. *Outlook*, 7, 1-4.
- DeSilva, K., Stockmann, R., & Smithers, G. W. (2003). Isolation procedures for functional dairy components-novel approaches to meeting the challenges. *Australian Journal of Dairy Technology*, 58(2), 148.
- Di Pierro, P., Mariniello, L., Giosafatto, V. L., Esposito, M., Sabbah, M., & Porta, R. (2018). Dairy whey protein-based edible films and coatings for food preservation. In *Food Packaging and Preservation* (pp. 439-456). Academic Press.
- Di Pierro, P., Sorrentino, A., Mariniello, L., Giosafatto, C. V. L., & Porta, R. (2011). Chitosan/whey protein film as active coating to extend Ricotta cheese shelf-life. *LWT-Food science and technology*, 44(10), 2324-2327.
- Domínguez, R., Barba, F. J., Gómez, B., Putnik, P., Kovačević, D. B., Pateiro, M., ... & Lorenzo, J. M. (2018). Active packaging films with natural antioxidants to be used in meat industry: A review. *Food research international*, 113, 93-101.
- Durham, R. J., & Hourigan, J. A. (2007). Waste management and co-product recovery in dairy processing. In *Handbook of waste management and co-product recovery in food processing* (pp. 332-387). Woodhead Publishing.
- Eswaranandam, S., Hettiarachchy, N. S., & Johnson, M. G. (2004). Antimicrobial activity of citric, lactic, malic, or tartaric acids and nisin-incorporated soy protein film against *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* O157: H7, and *Salmonella gaminara*. *Journal of Food Science*, 69(3), FMS79-FMS84.
- Etzel, M. R. (2004). Manufacture and use of dairy protein fractions. *The Journal of Nutrition*, 134(4), 996S-1002S.
- Fernandes, L. M., Guimarães, J. T., Pimentel, T. C., Esmerino, E. A., Freitas, M. Q., Carvalho, C. W. P., ... & Silva, M. C. (2020). Edible whey protein films and coatings added with prebiotic ingredients. In *Agri-food industry strategies for healthy diets and sustainability* (pp. 177-193). Academic Press.
- Fernández-Pan, I., Royo, M., & Ignacio Mate, J. (2012). Antimicrobial activity of whey protein isolate edible films with essential oils against food spoilers and foodborne pathogens. *Journal of Food Science*, 77(7), M383-M390.
- Gadang, V. P., Hettiarachchy, N. S., Johnson, M. G., & Owens, C. (2008). Evaluation of antibacterial activity of whey protein isolate coating incorporated with nisin, grape seed extract, malic acid, and EDTA on a turkey frankfurter system. *Journal of Food Science*, 73(8), M389-M394.

- Gagliarini, N., Diosma, G., Garrote, G. L., Abraham, A. G., & Piermaria, J. (2019). Whey protein-kefir films as driver of probiotics to the gut. *Lwt*, 105, 321-328.
- Galus, S., & Kadzińska, J. (2016). Whey protein edible films modified with almond and walnut oils. *Food Hydrocolloids*, 52, 78-86.
- Gillies, M. T. (1974). *Whey processing and utilization. Economic and technical aspects* (No. 19). Noyes Data Corp.
- Han, J. H., & Floros, J. D. (1997). Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 13(4), 287-298.
- Han, J. H. (2002). Protein-based edible films and coatings carrying antimicrobial agents. *Protein-based films and coatings*, 485-499.
- Han, J. H., Hwang, H. M., Min, S., & Krochta, J. M. (2008). Coating of peanuts with edible whey protein film containing α -tocopherol and ascorbyl palmitate. *Journal of Food Science*, 73(8), E349-E355.
- Hasanzati Rostami, A., Motallebi, A. A., Khanipour, A. A., Soltani, M., & Khanedan, N. (2010). Effect of whey protein coating on Physic-Chemical properties of gutted Kilka during frozen storage. *Iranian Journal of Fisheries Sciences*, 9(3), 412-421.
- Hassani, F., Garousi, F., & Javanmard, M. (2012). Edible coating based on whey protein concentrate-rice bran oil to maintain the physical and chemical properties of the kiwifruit (*actinidia deliciosa*). *Trakia Journal of Sciences*, 10(1), 26-34.
- Henriques, M., Gomes, D., & Pereira, C. (2016). Whey protein edible coatings: recent developments and applications. *Emerging and traditional technologies for safe, healthy and quality food*, 177-196.
- Henriques, M., Santos, G., Rodrigues, A., Gomes, D. M. G. S., Pereira, C., & Gil, M. (2013). Replacement of conventional cheese coatings by natural whey protein edible coatings with antimicrobial activity. *Journal of Hygienic Engineering and Design*, 3, 34-47.
- Hernandez-Izquierdo, V. M., & Krochta, J. M. (2008). Thermoplastic processing of proteins for film formation—a review. *Journal of food science*, 73(2), R30-R39.
- Hernandez-Izquierdo, V. M., Reid, D. S., McHugh, T. H., De J. Berrios, J., & Krochta, J. M. (2008). Thermal transitions and extrusion of glycerol-plasticized whey protein mixtures. *Journal of food science*, 73(4), E169-E175.
- Holsinger, V. H., Posati, L. P., & DeVilbiss, E. D. (1974). Whey beverages: a review. *Journal of Dairy Science*, 57(8), 849-859.

- Hsu, C. H., Lu, J. K., & Tsai, R. J. (2005). Effects of low-temperature coating process on mechanical behaviors of ADI. *Materials Science and Engineering: A*, 398(1-2), 282-290.
- Huang, L. L., Zhang, M., Yan, W. Q., Mujumdar, A. S., & Sun, D. F. (2009). Effect of coating on post-drying of freeze-dried strawberry pieces. *Journal of Food Engineering*, 92(1), 107-111.
- Huffman, L. M., & Harper, W. J. (1999). Maximizing the value of milk through separation technologies. *Journal of dairy science*, 82(10), 2238-2244.
- Janjarasskul, T., Rauch, D. J., McCarthy, K. L., & Krochta, J. M. (2014). Barrier and tensile properties of whey protein–candelilla wax film/sheet. *LWT-Food Science and Technology*, 56(2), 377-382.
- Jelen, P., Roginski, H., Fuguay, J. W., & Fox, P. F. (2003). Whey processing. Utilization and Products. Encyclopedia of Dairy Sciences. Edited by H. Roginski, JW Fuquay, and PF Fox, 2739-2745.
- Jelen, P., Roginski, H., Fuguay, J. W., & Fox, P. F. (2011). Whey processing. Utilization and Products. Encyclopedia of Dairy Sciences.
- Jovanović, S., Barać, M., & Maćej, O. (2005). Whey proteins-properties and possibility of application. *Mljekarstvo: časopis za unaprjeđenje proizvodnje i prerade mlijeka*, 55(3), 215-233.
- Kandasamy, S., Park, W. S., Yoo, J., Yun, J., Kang, H. B., Seol, K. H., ... & Ham, J. S. (2020). Characterisation of fungal contamination sources for use in quality management of cheese production farms in Korea. *Asian-Australasian journal of animal sciences*, 33(6), 1002.
- Kandasamy, S., Yoo, J., Yun, J., Kang, H. B., Seol, K. H., Kim, H. W., & Ham, J. S. (2021). Application of whey protein-based edible films and coatings in food industries: An updated overview. *Coatings*, 11(9), 1056.
- Karaca, O. B., Oluk, C. A., Taşpınar, T., & Güven, M. (2019). New concept in packaging: milk protein edible films. In *Health and Safety Aspects of Food Processing Technologies* (pp. 537-565). Springer, Cham.
- Kaya, S., & Kaya, A. (2000). Microwave drying effects on properties of whey protein isolate edible films. *Journal of Food Engineering*, 43(2), 91-96.
- Khair, R. A., & Gogate, P. R. (2019). Whey Proteins. In *Proteins: Sustainable Source, Processing and Applications* (pp. 193-223). Academic Press.
- Khwaldia, K., Perez, C., Banon, S., Desobry, S., & Hardy, J. (2004). Milk proteins for edible films and coatings. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44(4), 239-251.

- Kim, J. I., & Row, K. H. (2003). Separation of whey proteins by anion-exchange membranes. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20(3), 538-541.
- Kim, S. J., & Ustunol, Z. (2001). Solubility and moisture sorption isotherms of whey-protein-based edible films as influenced by lipid and plasticizer incorporation. *Journal of agricultural and food chemistry*, 49(9), 4388-4391.
- Ko, S., Janes, M. E., Hettiarachchy, N. S., & Johnson, M. G. (2001). Physical and chemical properties of edible films containing nisin and their action against *Listeria monocytogenes*. *Journal of Food Science*, 66(7), 1006-1011.
- Korhonen, H., & Pihlanto, A. (2003). Food-derived bioactive peptides-opportunities for designing future foods. *Current pharmaceutical design*, 9(16), 1297-1308.
- Krochta, J. M. (2002). Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities. *Protein-based films and coatings*, 1, 1-40.
- Krochta, J. M. (2003). Milk protein film and coating application lab. *Manufacturing Whey*.
- Lee, S. Y., & Krochta, J. M. (2002). Accelerated shelf life testing of whey-protein-coated peanuts analyzed by static headspace gas chromatography. *Journal of agricultural and food chemistry*, 50(7), 2022-2028.
- Le Tien, C., Vachon, C., Mateescu, M. A., & Lacroix, M. (2001). Milk protein coatings prevent oxidative browning of apples and potatoes. *Journal of food science*, 66(4), 512-516.
- Marquez, G. R., Di Pierro, P., Esposito, M., Mariniello, L., & Porta, R. (2014). Application of transglutaminase-crosslinked whey protein/pectin films as water barrier coatings in fried and baked foods. *Food and Bioprocess Technology*, 7(2), 447-455.
- Marshall, K. R., & Harper, W. J. (1984). The treatment of wastes from the dairy industry.
- Marwaha, S. S., & Kennedy, J. F. (1988). Whey—pollution problem and potential utilization. *International journal of food science & technology*, 23(4), 323-336.
- Maté, J. I., Saltveit, M. E., & Krochta, J. M. (1996). Peanut and walnut rancidity: Effects of oxygen concentration and relative humidity. *Journal of food science*, 61(2), 465-469.
- Meat and Livestock Commission. (2003). General Guidelines on Liquid Feeding for Pigs. Available at: www.bpex.org/technical/general/pdf/liquidfeeding.pdf , Accessed November 2021.

- Milani, J. M., & Tirgarian, B. (2020). An overview of edible protein-based packaging: Main sources, advantages, drawbacks, recent progressions and food applications. *Journal of Packaging Technology and Research*, 4(1), 103-115.
- Munoz, L. A., Aguilera, J. M., Rodriguez-Turienzo, L., Cobos, A., & Diaz, O. (2012). Characterization and microstructure of films made from mucilage of *salvia hispanica* and whey protein concentrate. *Journal of Food Engineering*, 111(3), 511-518.
- Oliveira, S. P. L. F., Bertan, L. C., De Rensis, C. M. V. B., Bilck, A. P., & Vianna, P. C. B. (2017). Whey protein-based films incorporated with oregano essential oil. *Polímeros*, 27, 158-164.
- Onwulata, C., & Tomasula, P. (2004). Whey texturization: A way forward. *FOOD TECHNOLOGY-CHAMPAIGN THEN CHICAGO-*, 58, 50-55.
- Palmer, A. H. (1934). The preparation of a crystalline globulin from the albumin fraction of cow's milk. *Journal of biological chemistry*, 104(2), 359-372.
- Pérez, L. M., Piccirilli, G. N., Delorenzi, N. J., & Verdini, R. A. (2016). Effect of different combinations of glycerol and/or trehalose on physical and structural properties of whey protein concentrate-based edible films. *Food Hydrocolloids*, 56, 352-359.
- Perez-Gago, M. B., Serra, M., Alonso, M., Mateos, M., & Del Río, M. A. (2005). Effect of whey protein-and hydroxypropyl methylcellulose-based edible composite coatings on color change of fresh-cut apples. *Postharvest Biology and Technology*, 36(1), 77-85.
- Pintado, C. M., Ferreira, M. A., & Sousa, I. (2010). Control of pathogenic and spoilage microorganisms from cheese surface by whey protein films containing malic acid, nisin and natamycin. *Food Control*, 21(3), 240-246.
- Ramos, Ó. L., Pereira, J. O., Silva, S. I., Fernandes, J. C., Franco, M. I., Lopes-da-Silva, J. A., ... & Malcata, F. X. (2012). Evaluation of antimicrobial edible coatings from a whey protein isolate base to improve the shelf life of cheese. *Journal of Dairy Science*, 95(11), 6282-6292.
- Reinoso, E., Mittal, G. S., & Lim, L. T. (2008). Influence of whey protein composite coatings on plum (*Prunus domestica* L.) fruit quality. *Food and Bioprocess Technology*, 1(4), 314-325.
- Rodriguez-Turienzo, L., Cobos, A., Moreno, V., Caride, A., Vieites, J. M., & Diaz, O. (2011). Whey protein-based coatings on frozen Atlantic salmon (*Salmo salar*): Influence of the plasticiser and the moment of coating on quality preservation. *Food Chemistry*, 128(1), 187-194.

- Rodriguez-Turienzo, L., Cobos, A., & Diaz, O. (2013). Effects of microbial transglutaminase added edible coatings based on heated or ultrasound-treated whey proteins in physical and chemical parameters of frozen Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Journal of Food Engineering*, 119(3), 433-438.
- Rosenberg, H. R. (1942). Chemistry and physiology of the vitamins. *Chemistry and Physiology of the Vitamins*.
- Rowney, M., Hobman, P., Read, L., & Denichilo, M. (2005). Commercialisation of whey growth factor extract-a case study. *Australian journal of dairy technology*, 60(2), 183.
- Sabato, S. F., Ouattara, B., Yu, H., D'aprano, G., Le Tien, C., Mateescu, M. A., & Lacroix, M. (2001). Mechanical and barrier properties of cross-linked soy and whey protein based films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(3), 1397-1403.
- Schmid, M. (2013). Properties of cast films made from different ratios of whey protein isolate, hydrolysed whey protein isolate and glycerol. *Materials*, 6(8), 3254-3269.
- Schmid, M., Hinz, L. V., Wild, F., & Noller, K. (2013). Effects of hydrolysed whey proteins on the techno-functional characteristics of whey protein-based films. *Materials*, 6(3), 927-940.
- Schmid, M., & Müller, K. (2019). Whey protein-based packaging films and coatings. In *Whey proteins* (pp. 407-437). Academic Press.
- Schmid, M., Reichert, K., Hammann, F., & Stäbler, A. (2015). Storage time-dependent alteration of molecular interaction–property relationships of whey protein isolate-based films and coatings. *Journal of Materials Science*, 50(12), 4396-4404.
- Shon, J., & Chin, K. B. (2008). Effect of whey protein coating on quality attributes of low-fat, aerobically packaged sausage during refrigerated storage. *Journal of food science*, 73(6), C469-C475.
- Seydim, A. C., & Sarikus, G. (2006). Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with oregano, rosemary and garlic essential oils. *Food research international*, 39(5), 639-644.
- Siso, M. G. (1996). The biotechnological utilization of cheese whey: a review. *Bioresource technology*, 57(1), 1-11.
- Smithers, G. W. (2008). Whey and whey proteins—from ‘gutter-to-gold’. *International Dairy Journal*, 18(7), 695-704.

- Soazo, M., Pérez, L. M., Rubiolo, A. C., &Verdini, R. A. (2015). Prefreezing application of whey protein-based edible coating to maintain quality attributes of strawberries. *International Journal of Food Science & Technology*, 50(3), 605-611.
- Soazo, M., Rubiolo, A. C., &Verdini, R. A. (2011). Effect of drying temperature and beeswax content on physical properties of whey protein emulsion films. *Food Hydrocolloids*, 25(5), 1251-1255.
- Sothornvit, R., &Krochta, J. M. (2005). Plasticizers in edible films and coatings. In *Innovations in food packaging* (pp. 403-433). Academic Press.
- Stiles, K. (2012). US Dairy Export Council. In *NCCIA Annual Conference*.
- Tang, C. H., & Jiang, Y. (2007). Modulation of mechanical and surface hydrophobic properties of food protein films by transglutaminase treatment. *Food research international*, 40(4), 504-509.
- Trelogan, H. C. (1970). Folklore, statistics and economics of whey. In *Proceedings of the First Whey Utilization Conference* (pp. 71-75).
- Ustunol, Z., & Mert, B. (2004). Water solubility, mechanical, barrier, and thermal properties of cross-linked whey protein isolate-based films. *Journal of Food Science*, 69(3), FEP129-FEP133.
- Valencia, G. A., Luciano, C. G., & Fritz, A. R. M. (2019). Smart and active edible coatings based on biopolymers. *Polymers for agri-food applications*, 391-416.
- Wagh, Y. R., Pushpadass, H. A., Emerald, F. M. E., & Nath, B. S. (2014). Preparation and characterization of milk protein films and their application for packaging of Cheddar cheese. *Journal of food science and technology*, 51(12), 3767-3775.
- Wang, C., Killpatric, A., Humphrey, A., & Guo, M. (2019). Whey protein functional properties and applications in food formulations. *Whey protein production, chemistry, functionality, and applications: Wiley*.
- Watson, K. S., Peterson, A. E., & Powell, R. D. (1977). Benefits of spreading whey on agricultural land. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 24-34.
- Yadav, J. S. S., Yan, S., Pilli, S., Kumar, L., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2015). Cheese whey: A potential resource to transform into bioprotein, functional/nutritional proteins and bioactive peptides. *Biotechnology advances*, 33(6), 756-774.
- Yang, L., & Paulson, A. T. (2000). Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. *Food research international*, 33(7), 571-578.

-Yoo, S., &Krochta, J. M. (2011). Whey protein–polysaccharide blended edible film formation and barrier, tensile, thermal and transparency properties. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91(14), 2628-2636.

-Zinoviadou, K. G., Koutsoumanis, K. P., &Biliaderis, C. G. (2010). Physical and thermo-mechanical properties of whey protein isolate films containing antimicrobials, and their effect against spoilage flora of fresh beef. *FoodHydrocolloids*, 24(1), 49-59.

-Ανυφαντάκης,Ε.Μ.(2004).«Τυροκομία».Β'Εκδοση, ΕκδόσειςΣταμούλης, Αθήνα.

-Δημόπουλος, Ε.Η. (2013). *Παρασκευή και μελέτη τυριών τυρογάλακτος μειωμένης λιποπεριεκτικότητας*. (Μεταπτυχιακή εργασία). Ανακτήθηκε από: http://dspace.aua.gr/xmlui/bitstream/handle/10329/5888/Dimopoulos_E.pdf?sequence=4