



**ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ**

ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΟΞΙΝΩΝ ΠΗΚΤΩΝ
ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥΤΟΥΣ**

ΜΩΡΑΪΤΗ ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΑ

ΤΟΥΛΚΕΡΙΔΟΥ ΕΙΡΗΝΗ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2015

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΟΞΙΝΩΝ ΠΗΚΤΩΝ
ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥΣ**

**ΜΩΡΑΪΤΗ ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΑ
ΤΟΥΛΚΕΡΙΔΟΥ ΕΙΡΗΝΗ**

Υποβολή Πτυχιακής διατριβής που αποτελεί μέρος των απαιτήσεων για την απονομή του Πτυχίου του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΤΕΙ Θεσσαλονίκης.

ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2015

ΕΙΣΗΓΗΤΡΙΑ

ΔΗΜΗΤΡΕΛΗ ΓΕΩΡΓΙΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΡΕΟΛΟΓΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΤΩΝ ΟΞΙΝΩΝ ΠΗΚΤΩΝ ΠΡΩΤΕΪΝΩΝ ΓΑΛΑΚΤΟΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥΣ

ΜΩΡΑΪΤΗ ΤΡΙΑΝΤΑΦΥΛΛΙΑ

ΤΟΥΛΚΕΡΙΔΟΥ ΕΙΡΗΝΗ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας και της αναλογίας ΚΑ:ΣΠΟ στην πορεία πήξης υδατικών διαλυμάτων τους με την επίδραση GDL. Η μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς της πηκτής κατά τη διάρκεια σχηματισμού της πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός δυναμικού ρεομέτρου υοειδούς σωλήνα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η αύξηση της αναλογίας των ΚΑ οδήγησε σε αύξηση της συνεκτικότητας των όξινων πηκτών (αύξηση των τιμών του G'). Η αύξηση της αναλογίας των ΣΠΟ επιτάχυνε το σχηματισμό της πηκτής (μείωση του χρόνου που απαιτείται για την έναρξη ανόδου αλλά και για την επίτευξη της μέγιστης τιμής του G'). Η τιμή pH για την έναρξη ανόδου του G' , αλλά και για την επίτευξη της μέγιστης τιμής του ήταν υψηλότερη στα δείγματα με αυξημένη αναλογία ΣΠΟ. Η θερμική επεξεργασία παρουσία των ΣΠΟ οδήγησε σε σημαντική αύξηση των τιμών του G' . Η θερμική επεξεργασία παρουσία των ΣΠΟ είχε επίσης ως αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου που απαιτείται για την έναρξη ανόδου του G' και του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη της μέγιστης τιμής G' . Ωστόσο, προκάλεσε την αύξηση της τιμής pH στην έναρξη ανόδου του G' , της τιμής pH στη μέγιστη τιμή του G' και της τιμής της $\tan\delta$ στη μέγιστη τιμή του G' . Τέλος η τιμή της $\tan\delta$ στη μέγιστη τιμή του G' αυξήθηκε με την αύξηση της αναλογίας των ΚΑ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή.....	1
2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση.....	2
2.1 Οι πρωτεΐνες του γάλακτος.....	2
2.1.1. Καζεΐνες.....	3
2.1.2. Σύμπλοκα καζεΐνων-μικύλλια.....	4
2.2. Πρωτεΐνες ορού.....	5
2.3. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στις πρωτεΐνες του γάλακτος...6	
2.4. Όξινη πήξη του γάλακτος.....	8
2.5. Ρεολογικές ιδιότητες πηκτών.....	10
2.6. Δυναμική δοκιμή (δοκιμή ταλάντωσης).....	11
3. Σκοπός της εργασίας.....	14
4. Υλικά και μέθοδοι.....	15
4.1. Υλικά.....	15
4.2. Παρασκευή δειγμάτων.....	16
4.3. Δυναμικό ρεόμετρο υοειδή σωλήνα.....	18
4.3.1. Περιγραφή οργάνου.....	18
4.3.2. Αρχή λειτουργίας ρεομέτρου.....	21
4.3.3. Μαθηματικές σχέσεις.....	23
4.4. Μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς των δειγμάτων.....	26
4.5. Μέτρηση pH.....	27
4.6 Στατιστικός έλεγχος.....	27
5. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	28
6. Συμπεράσματα.....	38
7. Βιβλιογραφία.....	39

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο μηχανισμός σχηματισμού και οι ρεολογικές ιδιότητες των όξινων πηκτών γάλακτος καθώς επίσης και οι παράγοντες που τις επηρεάζουν έχουν αποτελέσει αντικείμενο αρκετών ερευνών (Lucey *et al.*, 1997; Lucey & Singh, 1998; Lucey *e tal.*, 1998a,b; Cho *et al.*, 1999; Lucey *et al.*, 1999), δεδομένου της υψίστης σημασίας που παρουσιάζουν.

Για τη μελέτη των όξινων πηκτών γάλακτος αρκετοί ερευνητές χρησιμοποιούν γλούκονο-δ-λακτόνη(GDL), έναν εστέρα που διασπάται σε γλουκονικό οξύ προκαλώντας τη μείωση του pH και την αποσταθεροποίηση των καζεϊνών. Ο ρυθμός μείωσης του pH, η τελική τιμή του αλλά και άλλοι παράγοντες (όπως η θερμοκρασία επώασης) που επηρεάζουν τη διάσπαση του GDL, διαφοροποιούν αυτές τις πηκτές από τις αντίστοιχες που παρασκευάζονται από τη δράση μικροοργανισμών (Lucey&Singh, 1998). Ωστόσο, αρκετοί μηχανισμοί που διέπουν το σχηματισμό των όξινων πηκτών γάλακτος παραμένουν ίδιοι και στις δύο περιπτώσεις. Επομένως σημαντικές παρατηρήσεις για τη δράση διαφόρων παραγόντων, όπως η θερμική επεξεργασία του γάλακτος, στις ρεολογικές ιδιότητες των όξινων πηκτών γάλακτος μπορούν να εξαχθούν με τη χρήση GDL ως μέσο οξίνισης.

Για την αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών αλλά και της συνεκτικότητας των όξινων γαλακτοκομικών προϊόντων συχνά χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα καζεϊνικά άλατα (KA) ή συμπυκνώματα πρωτεΐνων ορού (ΣΠΟ) (Lucey, 2004). Η επίδραση των ανωτέρω προσθέτων στις ρεολογικές ιδιότητες των όξινων γαλακτοκομικών προϊόντων έχει μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές (Tamime&Robinson, 2007). Ωστόσο, ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων συστημάτων πρωτεϊνών γάλακτος, αποτελούμενα από διαφορετικά ποσοστά των εμπορικών παρασκευασμάτων (KA και ΣΠΟ), κατά τη διάρκεια σχηματισμού των όξινων πηκτών τους. Αυτό θα έδινε τη δυνατότητα εξαγωγής συμπερασμάτων για το ρόλο των συγκεκριμένων παρασκευασμάτων στη δομή και στις ρεολογικές ιδιότητες των προϊόντων στα οποία προστίθενται.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης της θερμικής επεξεργασίας και της αναλογίας ΚΑ:ΣΠΟ στην πορεία πήξης υδατικών διαλυμάτων τους με την επίδραση GDL. Η μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς της πηκτής κατά τη διάρκεια σχηματισμού της πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός δυναμικού ρεομέτρου υοειδούς σωλήνα.

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

2.1.Οι πρωτεΐνες του γάλακτος

Οι πρωτεΐνες του γάλακτος είναι συστατικά με μεγάλο ενδιαφέρον γιατί απαντούν σε υψηλή αναλογία σ' αυτό, προσδιορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις φυσικοχημικές του ιδιότητες ιδιαίτερα σε αυτές που σχετίζονται με τη σταθερότητά του, και γιατί είναι από τα πιο σημαντικά θρεπτικά συστατικά του. Αρχικά διαπιστώθηκε ότι κατά την οξίνιση άπαχου γάλακτος σε θερμοκρασία 20°C μέχρι pH 4,6 κατακρημνίζεται ένα σημαντικό τμήμα των πρωτεϊνών του. Το τμήμα αυτό ονομάστηκε καζεΐνη. Οι πρωτεΐνες που παραμένουν μετά την απομάκρυνση της καζεΐνης από το άπαχο γάλα χαρακτηρίστηκαν ως πρωτεΐνες του ορού του γάλακτος. Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται ακόμη και σήμερα, μάλιστα έχουν επισημανθεί και οι διαφορές τους που συνοψίζονται ως εξής(Μαντής,2000):

- Οι πρωτεΐνες του ορού δεν κατακρημνίζονται σε pH 4,6 και θερμοκρασία 20°C, ενώ η καζεΐνη κατακρημνίζεται. Η ιδιότητα αυτή αποτέλεσε και κριτήριο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω για τον ορισμό της καζεΐνης.
- Η πτυϊά και άλλα πρωτεολυτικά ένζυμα προκαλούν πολύ μικρές αλλά εξειδικευμένες μεταβολές στην καζεΐνη, που έχουν ως αποτέλεσμα την κατακρήμνιση της, παρουσία ιόντων ασβεστίου (Ca⁺⁺). Οι πρωτεΐνες του ορού δεν υφίστανται τέτοιες μεταβολές, παραμένουν διαλυτές και απομακρύνονται με το τυρόγαλα κατά την παρασκευή των τυριών.

- Η καζεΐνη δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη θέρμανση. Είναι δυνατό να θερμανθεί στους 100 °C για 24 ώρες χωρίς να πήξει. Αντίθετα οι πρωτεΐνες του ορού, με εξαίρεση τις πρωτεόζες και τις πεπτόνες, είναι πολύ ευαίσθητες στη επίδραση της θερμοκρασίας και υφίστανται αλλοδομή.
- Η καζεΐνη είναι φωσφοπρωτεΐνη, η οποία περιέχει 0,85% φώσφορο, ενώ οι πρωτεΐνες του ορού δεν περιέχουν. Στο μόριο της φέρει επίσης θείο (0,8%) αλλά σε μικρότερη ποσότητα απ' ό,τι οι πρωτεΐνες του ορού.
- Η καζεΐνη συντίθεται στο μαστό και δε βρίσκεται πουθενά αλλού στη φύση, ενώ από τις πρωτεΐνες του ορού μερικές συντίθενται στο μαστό και άλλες υπάρχουν στο αίμα, απ' όπου δια μέσου του μαστού μεταφέρονται στο γάλα.

2.1.1.Καζεΐνες

Οι καζεΐνες είναι το κλάσμα των φωσφοπρωτεϊνών που καθιζάνει ύστερα από οξίνιση σε pH 4,6 και σε θερμοκρασία 20°C. Αποτελούν το 75-80 % των πρωτεϊνών του γάλακτος (2,4-2,9g %) και με βάση τη διάταξη (ομολογία) των αμινοξέων στο μόριο τους διακρίνονται σε α_{s1} - , α_{s2} - , β και κ -καζεΐνες(Μαντής,2000):

α_{s1} -καζεΐνη: Αποτελεί το 1,2-1,5% των συστατικών του γάλακτος και με ηλεκτροφόρηση διαχωρίζεται σε 5 γενετικές παραλλαγές, τις A,B,C ,D και E. Η παραλλαγή B κυριαρχεί στο γάλα αγελάδας και έχει 199 αμινοξέα. Οι παραλλαγές B,A και C έχουν 8 φωσφορικές ομάδες ενώ ηD έχει 9.

α_{s2} -καζεΐνη: Αποτελεί το 0,3-0,4 % των συστατικών του γάλακτος. Με αυτή ταυτίζονται και τα κλάσματα που χαρακτηρίζονταν μέχρι σήμερα ως α_{s3} , α_{s4} , και α_{s6} . Όλα τα κλάσματα έχουν την ίδια σειρά και αριθμό αμινοξέων (207) αλλά διαφέρουν ως προς τον αριθμό των φωσφορικών ομάδων, οι οποίες κυμαίνονται από 10 έως 13. Απαντά σε 4 γενετικές παραλλαγές που χαρακτηρίζονται ως A,B,C και D.

β -καζεΐνη: Αποτελεί το 0,9-1% των συστατικών του γάλακτος και απαντά σε πολλές γενετικές παραλλαγές (A¹, A²,A³,C,D,E). Είναι η περισσότερο

υδρόφοβη καζεΐνη. Οι καζεΐνες γ_1 , γ_2 και γ_3 που ανευρίσκονται στο νωπό γάλα, πρέπει να θεωρούνται ως τελικά πεπτίδια ενζυματικής διάσπασης της β -καζεΐνης. Έτσι η γ_1 -καζεΐνη είναι τμήμα της β -καζεΐνης από τη θέση 29 έως τη θέση 209, η γ_2 - από τη θέση 106 έως τη 209 και η γ_3 από τη θέση 108 έως τη 209. Η διάσπαση της β -καζεΐνης γίνεται με την επίδραση της πλασμίνης, μιας πρωτεάσης που υπάρχει στο γάλα.

κ-καζεΐνη: Αποτελεί ποσοστό 0,3-0,4% περίπου των συστατικών του γάλακτος και απαντά με μορφή πολυμερών κ-καζεΐνων που συνδέονται με διθειϊκούς δεσμούς. Με ηλεκτροφόρηση διαπιστώνονται 2 γενετικές παραλλαγές η Α και η Β με 159 αμινοξέα η κάθε μία και μοριακό βάρος 19.000 περίπου. Το μόριο της περιέχει σχεδόν πάντοτε υδατάνθρακες. Άρα είναι γλυκοπρωτεΐνη. Η διάσπασή της με ρεννίνη γίνεται στη θέση 105-106 και παράγεται έτσι η παρα-κ-καζεΐνη (1-105) και ένα γλυκομακροπεπτίδιο (106-169).

2.1.2.Σύμπλοκακαζεΐνων-μικκύλια

Οι καζεΐνες που προαναφέρθηκαν προηγουμένως απαντούν στο γάλα σε μορφή συμπλόκων μορίων των α_{s1} , α_{s2} , β - και κ- καζεΐνης τα οποία καλούνται μικκύλια και βρίσκονται σε κολλοειδή διασπορά στην υδάτινη φάση. Τα μικκύλια αποτελούνται κατά 93% από καζεΐνης και κατά το υπόλοιπο από ανόργανη ύλη. Κύριο συστατικό της ανόργανης ύλης αποτελούν ο φώσφορος και το ασβέστιο τα οποία απαντούν, κυρίως με τη μορφή κολλοειδούς φωσφοασβεστίου (CCP) και συμβάλλουν στο σχηματισμό και στη διατήρηση του σχήματος των μικκυλίων. Επίσης σημαντικό ρόλο παίζουν και τα κιτρικά άλατα, τα οποία ρυθμίζουν την ισορροπία της καταστάσεως διασποράς των μικκυλίων. Μέσα στο γάλα τα μικκύλια είναι ισχυρώς ενυδατωμένα (2 gH₂O / gπρωτεΐνης). Το μέγεθος των μικκυλίων κυμαίνεται από 10 έως 780 nm και το μοριακό τους βάρος είναι της τάξεως των 10⁷ έως 10⁹daltons. Εάν ληφθεί υπόψη ότι το μοριακό βάρος των καζεΐνων είναι περίπου 23.000 (daltons) γίνεται αντιληπτό ότι ένα μέσου μεγέθους μικκύλιο αποτελείται από 25.000 περίπου μονομερή καζεΐνης(Walstra et al.,2006).

Τα μικκύλια είναι σχεδόν σφαιρικοί σχηματισμοί που συντίθενται από εκατοντάδες μικρότερες μονάδες, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως υπομικκύλια, τα οποία έχουν μέγεθος 8-20 nm. Ο τρόπος με τον οποίο συμπλέκονται τα μονομερή των καζεϊνών προκειμένου να σχηματίσουν μικκύλια δεν έχει πλήρως διευκρινιστεί. Οι καζεΐνες συνενώνονται και σχηματίζουν σχεδόν σφαιρικούς σχηματισμούς με υδρόφοβο πυρήνα, που αποτελείται από α_s - και β - καζεΐνες και μία επιφάνεια που αποτελείται από συμπλέγματα κ - και α_s - καζεΐνης. Η επιφάνεια αυτή παρουσιάζει έτσι δύο τμήματα. Ένα υδρόφοβο που ανταποκρίνεται στην κ -καζεΐνη. Όλα σχεδόν τα υπομικκύλια τα οποία περιέχουν κ -καζεΐνη τείνουν να τοποθετηθούν στην εξωτερική επιφάνεια του μικκυλίου και αυτό οδηγεί σε σταθεροποίηση του σχήματος του λόγω υδροφιλίας της κ -καζεΐνης. Τα υπομικκύλια συνενώνονται μεταξύ τους με τη βοήθεια ομάδων κολλοειδούς φωσφοασβεστίου (με τη μορφή $\text{Ca}_9 (\text{PO}_4)_6$). Η αύξηση του μεγέθους ενός μικκυλίου σταματά όλη η επιφάνεια του αποτελείται από κ -καζεΐνης (Walstra et al., 2006).

2.2. Πρωτεΐνες ορού

Οι κυριότερες πρωτεΐνες ορού είναι η οροαλβουμίνη, η α -γαλακταλβουμίνη, η β -γαλακτογλοβουλίνη και οι ανοσοσφαιρίνες. Ένα μικρό κλάσμα από πρωτεόζες και πεπτόνες που ταυτοποιείται μαζί με τις οροπρωτεΐνες αποδείχτηκε ότι προέρχεται, όπως και οι γ -καζεΐνες, από ενζυμική διάσπαση της β -καζεΐνης. Οι πρωτεΐνες ορού σε αντίθεση με τις καζεΐνες έχουν υψηλά επίπεδα δευτεροταγούς, τριτοταγούς και τεταρτοταγούς δομής. Είναι τυπικές σφαιρικές πρωτεΐνες και μετουσιώνονται με την επίδραση της θέρμανσης. Δεν περιέχουν φώσφορο στο μόριο τους και δεν είναι ευαίσθητες στην παρουσία ιόντων ασβεστίου. Περιέχουν ενδομοριακούς δισουλφιδικούς δεσμούς, οι οποίοι σταθεροποιούν τη δομή τους. Συγκεκριμένα η β -γαλακτογλοβουλίνη έχει στο μόριο της μία σουλφιδική ομάδα, η οποία κάτω από ορισμένες συνθήκες δημιουργεί σύμπλοκα με την κ -καζεΐνη (Walstra et al., 2006). Το σύμπλοκο αυτό είναι που παρεμποδίζει τη πήξη του γάλακτος με την επίδραση πυτιάς, ενώ μεταβάλλει τη δομή της πηκτής κατά το σχηματισμό όξινων γαλακτοκομικών προϊόντων και επηρεάζει τις ρεολογικές τους ιδιότητες (Walstra et al., 2006).

Η α- γαλακταλβουμίνη (α- La) αποτελεί το 0,06-0,17 των συστατικών του γάλακτος και είναι απαραίτητη στη σύνθεση της λακτόζης. Απαντά σε 3 γενετικές παραλλαγές, τις α- LA – A, α- LA – B και α- LA – C. Όλες οι γενετικές παραλλαγές έχουν 123 αμινοξέα και μοριακό βάρος 14.000. Η σειρά των αμινοξέων και η διάταξη του μορίου στο χώρο μοιάζει με εκείνη της λυσοζύμης, χωρίς όμως να έχουν διαπιστωθεί κοινές ιδιότητες (Walstra et al., 2006).

Η β- γαλακτογλοβουλίνη (β- Lg) αποτελεί την κύρια οροπρωτεΐνη (0,2-0,4% των συστατικών του γάλακτος) και απαντά σε 7 γενετικές παραλλαγές, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως A, B, C, D, E, F, G, και Dr (Drought-master), με μοριακό βάρος 18.000 περίπου. Η β- Lg B απαντά κυρίως στο αγελαδινό γάλα και έχει 162 αμινοξέα στο μόριό της. Τον ίδιο αριθμό αμινοξέων έχουν και οι άλλες παραλλαγές με ποιοτικές μόνο διαφορές ως προς τα αμινοξέα. Η παραλλαγή Dr (Drought-master) έχει επιπλέον μια υδατανθρακική αλυσίδα στο πεπτιδίο που ορίζεται μεταξύ των θέσεων 15 και 40. Η υδατανθρακική αυτή αλυσίδα αποτελείται από N-ακετυλονευραμινικό οξύ, γλυκοζαμίνη, γαλακτοζαμίνη, μαννόζη, και γαλακτόζη (Walstra et al., 2006).

2.3 Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στις πρωτεΐνες του γάλακτος

Από τις πρωτεΐνες του γάλακτος εκείνες που επηρεάζονται από την επίδραση της θέρμανσης είναι οι πρωτεΐνες ορού. Όταν θερμανθούν πάνω από μία ορισμένη θερμοκρασία μετουσιώνονται. Πιο ευαίσθητες στη μετουσίωση είναι οι ανοσογλοβουλίνες και ακολουθούν κατά σειρά ευαισθησίας η οροαλβουμίνη, η β- γαλακτογλοβουλίνη και η α- γαλακταλβουμίνη. Η μετουσίωση των πρωτεϊνών του ορού περιλαμβάνει μεταβολές στη διάταξη των πρωτεϊνικών μορίων (ξεδίπλωμα των μορίων), έκθεση σουλφυδριλικών ομάδων και δημιουργία συμπλόκων και συσσωματωμάτων (Ανυφαντάκης, 1994).

Οι σουλφυδριλικές ομάδες, οι οποίες στα φυσικά μόρια των πρωτεϊνών βρίσκονται παγιδευμένες στο εσωτερικό τους, με το ξεδίπλωμά τους είναι πλέον προσιτές να αντιδράσουν ευκολότερα, σχηματίζοντας γέφυρες θείου με

γειτονικά μόρια. Τέτοιου είδους δεσμός σχηματίζεται μεταξύ της β-γαλακτογλοβουλίνης και της κ-καζεΐνης κατά τη θέρμανση του γάλακτος. Γέφυρες θείου σχηματίζονται επίσης μεταξύ πρωτεϊνών ορού αλλά και πρωτεϊνών ορού και πρωτεϊνών που βρίσκονται στη μεμβράνη των λιποσφαιρίων(Ανυφαντάκης,1994).

Ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ καζεϊνών και πρωτεϊνών ορού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των μικκυλίων, προκαλώντας αυξημένη αντανάκλαση του φωτός και λευκότερο χρώμα στο γάλα. Όταν το μέγεθός τους αυξηθεί σημαντικά υπάρχει πιθανότητα εμφάνισης μικρής ποσότητας ιζήματος, κυρίως στα προϊόντα που δέχονται υψηλή θερμική επεξεργασία. Η αύξηση του μεγέθους των καζεϊνικών μικκυλίων πολλές φορές συνοδεύεται και από την εμφάνιση μικρού μεγέθους σωματιδίων. Τα σωματίδια αυτά θεωρείται ότι είναι μετουσιωμένες πρωτεΐνες ορού, οι οποίες δεν έχουν προσροφηθεί στα μικκύλια. Η μετουσίωση των πρωτεϊνών ορού επηρεάζει και τη δομή των λιποσφαιρίων. Οι ανωτέρω μεταβολές των πρωτεϊνών ορού λαμβάνουν χώρα σε θερμοκρασίες μεταξύ 70 και 90°C. Ο βαθμός μετουσίωσης των πρωτεϊνών ορού εξαρτάται από τη θερμοκρασία που εφαρμόζεται και από το χρόνο θέρμανσης (Ανυφαντάκης,1994).

Οι καζεΐνες είναι ανθεκτικές στη θέρμανση, σε αντίθεση με τις πρωτεΐνες ορού, οι οποίες μετουσιώνονται. Θερμοκρασίες που προκαλούν αλλοδομή στις πρωτεΐνες ορού δεν επηρεάζουν τις καζεΐνες. Για να αποσταθεροποιηθεί η καζεΐνη πρέπει η θερμική επεξεργασία που θα δεχθεί να είναι πολύ έντονη. Σε αυτήν την περίπτωση παρατηρείται απόσπαση από το μόριο της φωσφορικών και πεπτιδικών δεσμών. Η απελευθέρωση του φωσφόρου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της οξύτητας του γάλακτος, οπότε αρχικά παρατηρείται αύξηση του ιζώδους του και μετά επέρχεται πήξη του εάν η θερμοκρασία του είναι πολύ υψηλή. Από τα κλάσματα της καζεΐνης η α_s- και η κ-καζεΐνη είναι πιο ευαίσθητες στη θέρμανση(Ανυφαντάκης,1994).

Ωστόσο, η ευαισθησία των καζεϊνών στη θέρμανση εξαρτάται από τη σταθερότητά τους. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την σταθερότητα των καζεϊνών είναι το pH και η ισορροπία των αλάτων. Μείωση του pH προς το ισοηλεκτρικό σημείο των καζεϊνών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αστάθειας τους, αφενός γιατί μειώνεται η διαλυτότητά τους και αφετέρου γιατί

διαλυτοποιείται περισσότερη ποσότητα φωσφόρου και ασβεστίου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αυτές να γίνονται πιο ευαίσθητες στην επίδραση της θέρμανσης. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση όπου παρατηρείται ανισορροπία στα άλατα. Η άριστη σταθερότητα της καζεΐνης επιτυγχάνεται με μία ορισμένη σχέση μεταξύ ασβεστίου και μαγνησίου προς τα φωσφορικά και κιτρικά ιόντα. Όταν αυτή διαταράσσεται μειώνεται η σταθερότητα του γάλακτος στη θέρμανση (Ανυφαντάκης, 1994).

Επιπρόσθετα σχετικά με τη σταθερότητα των πρωτεϊνών ορού στη θέρμανση, αυτές μετουσιώνονται και συσσωματώνονται και μπορεί να σχηματίζουν gel, αναλόγως τις συνθήκες. Η ικανότητα των πρωτεϊνών να "παχαίνουν" και να σχηματίζουν gel κατά τη θέρμανση μπορεί να είναι πλεονέκτημα σε κάποιες εφαρμογές, σε άλλες μπορεί να είναι μειονέκτημα. Αρκετά προβλήματα σχετίζονται με τη δομή του τροφίμου και την ύφη που μπορεί να προκαλέσουν για παράδειγμα την ενίσχυση πρωτεϊνών στα τρόφιμα. Στα ποτά με ενισχυμένες πρωτεΐνες ορού ανεπιθύμητες αλλαγές όπως η θολερότητα ή η υπερβολική αύξηση του παχύρευστου μπορεί να σχηματιστεί κατά τη θερμική επεξεργασία, εξαιτίας της συσσωμάτωσης. Πάραυτα η βελτίωση των νέων τροφίμων, προϊόντων με υψηλή περιεκτικότητα σε πρωτεΐνη έχει μεγάλο ενδιαφέρον, εξαιτίας των οφελών στην υγεία και των ιδιοτήτων κορεσμού σε τρόφιμα υψηλού πρωτεϊνικού περιεχομένου (Sun et al. 2011).

Ακόμη, σε μία σειρά από εκθέσεις σχετικά με τις επιπτώσεις της θερμικής επεξεργασίας στις ρεολογικές ιδιότητες των πηκτών ανέφεραν ότι η θέρμανση του γάλακτος σε θερμοκρασία περίπου 78 ° C, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του συντελεστή ελαστικότητας (G') με τιμές 350-450 Pa σε σύγκριση με το μη θερμαινόμενο γάλα (Lucey et al., 1997a, 1998c).

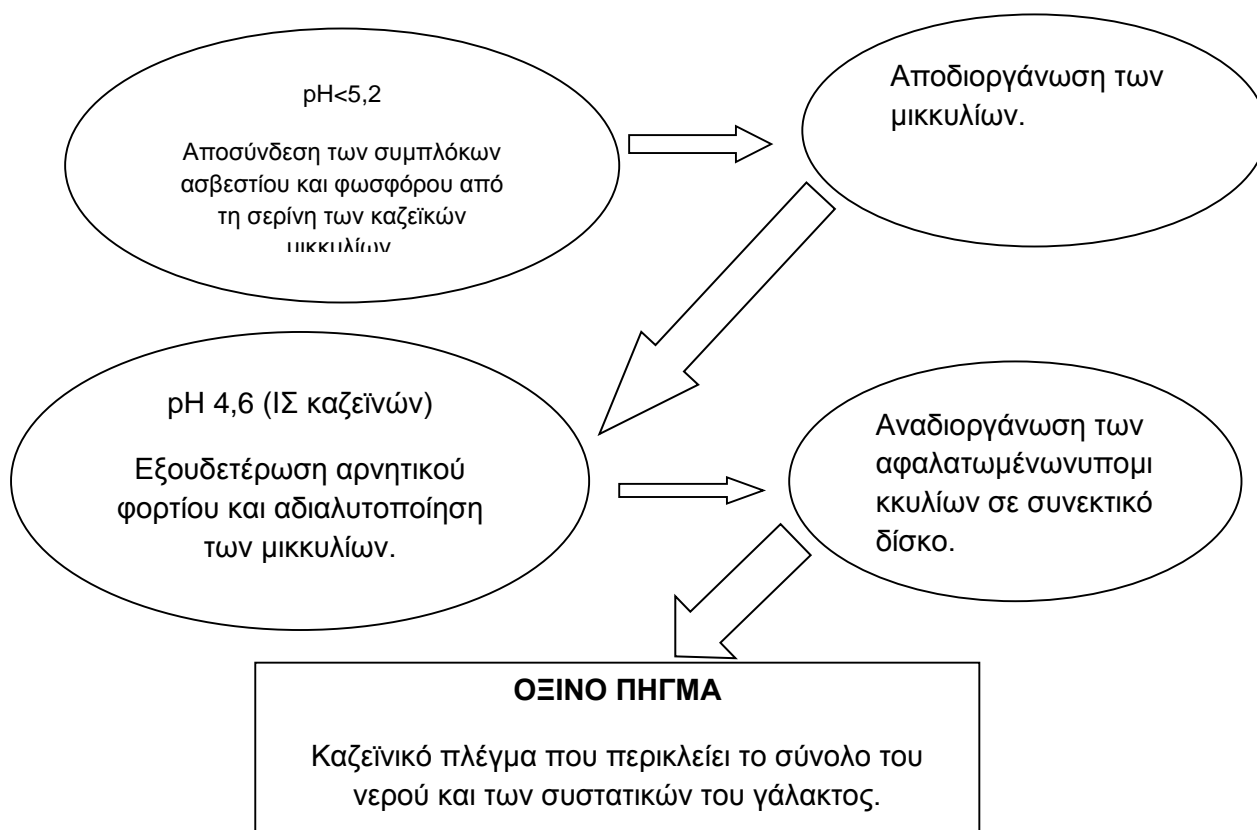
2.4 Ώξινη πήξη του γάλακτος

Το γάλα μπορεί να οξινοστεί με βακτηριακές καλλιέργειες, οι οποίες ζυμώνουν τη λακτόζη σε γαλακτικό οξύ, με την προσθήκη χημικών οξέων όπως HCL ή με τη χρήση του GDL όπου η υδρόλυσή του σε γλυκονικό οξύ έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του pH.

Το ποσοστό της οξίνισης είναι διαφορετικό με τη χρήση του GDL σε σχέση με τις βακτηριακές καλλιέργειες. Το GDL υδρολύεται ταχέως σε γλυκονικό οξύ, ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ μετά την προσθήκη των βακτηριδίων δεν υπάρχει τόσο μεγάλη αλλαγή στο pH. Το τελικό pH που επιτυγχάνεται με την προσθήκη του GDL είναι συνάρτηση της ποσότητας που προστέθηκε αρχικά στο γάλα (Singh et al., 1997).

Κατά τη διάρκεια της οξίνισης οι μετουσιωμένες πρωτεΐνες ορού γάλακτος στο θερμαινόμενο γάλα γίνονται ευαίσθητες σε συσσωμάτωση λόγω του ότι πλησιάζουν στο ισοηλεκτρικό τους σημείο (Lucey et al., 1997).

Σε $\text{pH} < 5,2$ τα καζεϊνικά μικκύλια αποσταθεροποιούνται. Αυτό συμβαίνει επειδή το κolloειδές φωσφορικό ασβέστιο αποσυνδέεται από τα καζεϊνικά μικκύλια και διαλυτοποιείται. Σε $\text{pH} 4,6$ που είναι το ισοηλεκτρικό σημείο των καζεϊνών, συμβαίνει εξουδετέρωση του αρνητικού φορτίου της καζεΐνης. Έτσι, σχηματίζεται ένα συνεκτικό δίκτυο αποσταθεροποιημένων υπομικκυλίων χωρίς άλατα (Σχήμα 2.1) (Καμινारीδης, 2009).



Σχήμα 2.1. Οξινή πήξη του γάλακτος

Το συνεκτικό δίκτυο μετατρέπεται σε πήγμα (όξινο πήγμα) που περιλαμβάνει το σύνολο του νερού και των συστατικών του γάλακτος. Στο πήγμα αναπτύσσονται ενδομοριακοί ηλεκτροστατικοί και υδρόφοβοι δεσμοί, με αποτέλεσμα να είναι εύθραυστο. Στους περίπου 40°C η πήξη παρατηρείται ήδη από το pH 5,2. Η οξίνιση του γάλακτος συμβαίνει με ζύμωση της λακτόζης από γαλακτικά βακτήρια, με παραγωγή γαλακτικού οξέος. Η ζύμωση συμβαίνει στην παρασκευή γιαουρτιού και άλλων προϊόντων ζύμωσης του γάλακτος με pH 3,9-4,5. Το γάλα υφίσταται θερμική κατεργασία στους > 80 °C. Με αυτή εξυγιαίνεται το γάλα, και υφίσταται κάποια συμπύκνωση για λήψη συμπαγούς πήγματος γιαουρτιού. Επίσης, συμβαίνει μετουσίωση πρωτεϊνών του ορού, κυρίως της β-λακτογλοβουλίνης, που αλληλεπιδρούν με τις καζεΐνη. Έτσι, μαζί με τις καζεΐνες κατακρημνίζονται και συμμετέχουν στο πήγμα και οι μετουσιωμένες πρωτεΐνες του ορού (Καμιναρίδης,2009).

2.5 Ρεολογικές ιδιότητες πηκτών

Με τις ρεολογικές ιδιότητες των υλικών ασχολείται η ρεολογία, η επιστήμη της ροής και της παραμόρφωσης των υλικών. Η ρεολογία μελετά τη ροή και την παραμόρφωση των υλικών και ιδιαίτερα την συμπεριφορά τους όταν μεταβαίνουν από την υγρή στην στερεά φάση και αντίστροφα. Επιπλέον, προσπαθεί να καθορίσει την σχέση μεταξύ της τάσης που εφαρμόζεται στο υλικό και της προκύπτουσας ροής ή παραμόρφωσης που λαμβάνει χώρα.

Οι ρεολογικές ιδιότητες καθορίζονται μετρώντας τη δύναμη που ασκείται στο δείγμα και στη παραμόρφωση που προκαλεί αυτό συναρτήσει του χρόνου. Η διαφορά μεταξύ των θεμελιωδών και των εμπειρικών ρεολογικών μεθόδων είναι ότι αντίθετα με τις εμπειρικές οι θεμελιώδεις ερμηνεύουν την ένταση και την φορά της δύναμης και της παραμόρφωσης για υλικά με συγκεκριμένο σχήμα και σύνθεση. Το πλεονέκτημα των θεμελιωδών μεθόδων είναι ότι βασίζονται σε γνωστές αρχές και εξισώσεις της φυσικής. Οι εμπειρικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται συχνά όταν η σύνθεση του δείγματος ή η γεωμετρία του είναι τόσο συνθέτη ώστε να μπορεί να υπολογιστεί η δύναμη ή η παραμόρφωση βάση γνωστών εξισώσεων.

Σε όλες τις ρεολογικές μετρήσεις τα βασικότερα μεγέθη είναι η τάση και η παραμόρφωση. Η τάση είναι το μέτρο της δύναμης ανά μονάδα επιφάνειας και εκφράζεται σε μονάδες πίεσης (pascal) (Tabilo – Munizaga&Barbosa – Canovas, 2005). Η παραμόρφωση παριστάνει ένα αδιάστατο μέγεθος σχετικό με τη παραμόρφωση του υλικού. Τα τρόφιμα δείχνουν κάθετη παραμόρφωση όταν συμπιέζονται (compressivestress) ή εκτείνονται (tensilestress) (Neilsen, 1998).

Οι Δοκιμές τάσης – παραμόρφωσης είναι χρήσιμες στην μελέτη της συμπεριφοράς των πηκτών και γενικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δυο τύπους, στις δοκιμές μικρής παραμόρφωσης και στις δοκιμές μεγάλης παραμόρφωσης (Hamann&MacDonald, 1992) .

➤ Η πρώτη κατηγορία αναφέρεται στην παραμόρφωση ενός δείγματος όταν για το σπάσιμο αυτού απαιτείται ένα πολύ μικρό ποσοστό παραμόρφωσης, το οποίο συχνά εκτελείται από θεμελιώδεις δοκιμές.

➤ Οι δοκιμές μεγάλης παραμόρφωσης αναφέρονται στην παραμόρφωση ενός δείγματος μέχρι το σημείο της μόνιμης αλλαγής της δομής του. Εκτός αυτού οι τελευταίες συχνά αποδίδουν πληροφορίες που σχετίζονται με την οργανοληπτική εκτίμηση.

Οι δυναμικές δοκιμές μικρής παραμόρφωσης παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για την διαδικασία σχηματισμού του πηγματος και για τον ιξωδοελαστικό τους χαρακτήρα. Η δυναμική δοκιμή ή δοκιμή ταλάντωσης ανήκει στις δοκιμές μικρής παραμόρφωσης (Steffe, 1996).

2.6 Δυναμική δοκιμή (δοκιμή ταλάντωσης)

Κατά αυτή τη δοκιμή το δείγμα υποβάλλεται σε περιοδική τάση διάτμησης ή συμπίεσης μέσα στα όρια της γραμμικής ελαστικότητας του (μικρό ποσοστό παραμόρφωσης). Το δείγμα βρίσκεται μεταξύ δύο παράλληλων πλακών εκ των οποίων η κάτω παραμένει ακίνητη ενώ η επάνω κινείται παλινδρομικά και στη περίπτωση της διάτμησης κινείται σε οριζόντια διεύθυνση πάντα σε επαφή με το δείγμα. Αν υποθεθεί ότι εφαρμόζεται απλή ημιτονοειδής διάτμηση τότε η παραμόρφωση γ σε συνάρτηση με το χρόνο t δίνεται από τη σχέση

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

όπου γ_0 είναι το πλάτος της παραμόρφωσης και ω είναι η συχνότητα σε rad/s.

Οπότε, στη περίπτωση αυτή ο περιοδικός ρυθμός διάτμησης προκύπτει από τη σχέση (1) ως παράγωγος της παραμόρφωσης γ

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \frac{d(\gamma_0 \sin(\omega t))}{dt} \quad (2)$$

η οποία μετατρέπεται σε

$$\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad (3)$$

Για παραμορφώσεις εντός των ορίων της γραμμικής ελαστικότητας κατά την προαναφερθείσα παραμόρφωση αναπτύσσεται η ακόλουθη διατμητική τάση σ ,

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4)$$

όπου σ_0 είναι το πλάτος της διατμητικής τάσης και δ είναι η καθυστέρηση φάσης ή μετατόπιση φάσης. Αν αμφότεροι οι όροι της εξίσωσης διαιρεθούν με γ_0 προκύπτει

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = \left[\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right] \sin(\omega t + \delta) \quad (5)$$

Η διατμητική τάση που προκύπτει από μια ημιτονοειδή παραμόρφωση μπορεί να γραφεί και ως

$$\sigma = G' \gamma + (G''/\omega) \dot{\gamma} \quad (6)$$

όπου G' ονομάζεται συντελεστής ελαστικότητας διάτμησης (shear storage modulus) και G'' ονομάζεται συντελεστής απώλειας διάτμησης (shear loss modulus) και αμφότεροι είναι συναρτήσεις της συχνότητας και μπορούν να εκφραστούν ως λόγος πλάτους και μετατόπισης φάσης δηλαδή

$$G' = \left[\frac{\sigma_o}{\gamma_o} \right] \cos(\delta) \quad (7)$$

και

$$G'' = \left[\frac{\sigma_o}{\gamma_o} \right] \sin(\delta) \quad (8)$$

Το $G'\gamma_o$ μπορεί να ερμηνευθεί ως το μέρος της τάσης σε φάση με τη παραμόρφωση και το $G''\gamma_o$ το μέρος της τάσης που είναι κατά 90° εκτός φάσης με τη παραμόρφωση.

Μια άλλη παράμετρος που συχνά χρησιμοποιείται είναι η εφαπτομένη της γωνίας δ που επίσης είναι συνάρτηση της συχνότητας

$$\tan(\delta) = G''/G' \quad (9)$$

Η παράμετρος αυτή εκφράζει το λόγο της απώλειας ενέργειας ανά κύκλο ταλάντωσης προς την ενέργεια που αποθηκεύεται ανά κύκλο ταλάντωσης.

Ένα πήγμα διαθέτει ένα ελαστικό και ένα ιξώδες τμήμα, όσον αφορά τη συμπεριφορά του κατά την άσκηση πίεσης πάνω σ' αυτό. Η ελαστική

συμπεριφορά προσδιορίζεται μέσω της μεταβλητής αποθήκευσης, G' . Είναι ουσιαστικά μια μέτρηση της αποθηκευμένης ενέργειας που στη συνέχεια απελευθερώνεται ανά κύκλο παραμόρφωσης του πηγματος. Η ιξώδης συμπεριφορά προσδιορίζεται μέσω του συντελεστή απωλειών, G'' . Πρόκειται για μέτρηση της σπαταλούμενης ενέργειας που στη συνέχεια απελευθερώνεται ως θερμότητα ανά κύκλο παραμόρφωσης του πηγματος. Όσον αφορά την $\tan\delta$ η αύξηση της σημαίνει την αύξηση χαλάρωσης μεταξύ των δεσμών του πηγματος και επομένως τη συμπεριφορά του πηγματος περισσότερο ως κολλοειδές και λιγότερο ως ελαστικό, ενώ μια μείωση της $\tan\delta$ σημαίνει το αντίθετο αποτέλεσμα (Zoonetal., 1988, Foxetal., 2000). Όταν ισχύει η ανισότητα $G' \gg G''$, τότε το δείγμα συμπεριφέρεται περισσότερο σαν στερεό, ενώ στην περίπτωση που $G' \ll G''$, τότε το δείγμα συμπεριφέρεται περισσότερο σαν υγρό (Zoonetal., 1988).

3. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της επίδρασης της θερμικής επεξεργασίας και της αναλογίας ΚΑ:ΣΠΟ στην πορεία πήξης υδατικών διαλυμάτων τους με την επίδραση GDL. Η μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς της πηκτής κατά τη διάρκεια σχηματισμού της πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός δυναμικού ρεομέτρου υοειδούς σωλήνα.

4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1 Υλικά

Για την παρασκευή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε απεσταγμένο νερό, ΣΠΟ (HellenicProtein, Greece), ΚΑ (EPIINGREDIENTS, France) και GDL (Alfa AesarGmbH&CoHGGermany). Η σύσταση των ΣΠΟ και των ΚΑ φαίνονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 4.1. Σύσταση συμπυκνωμάτων πρωτεϊνών ορού.

Σύσταση	Περιεκτικότητα (%)
Υγρασία	≤ 5
Πρωτεΐνες	80,0
Λίπος	3,5
Λακτόζη	10,4
Τέφρα	3,0

Πίνακας 4.2. Σύσταση καζεϊνικών αλάτων.

Σύσταση	Περιεκτικότητα (%)
Υγρασία	≤ 6
Πρωτεΐνες	≥88,0
Λίπος	≤ 1,5
Λακτόζη	≤ 0,15
Ιχνοστοιχεία	≤ 3,9

4.2. Παρασκευή δειγμάτων

Για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων πρωτεϊνών γάλακτος χρησιμοποιήθηκαν 5 διαφορετικές αναλογίες ΚΑ:ΣΠΟ (4:0, 3:1, 1:1, 1:3 και

0:4). Μετά την παρασκευή τους κάποια διαλύματα υπέστησαν θερμική επεξεργασία, ενώ κάποια δεν υπέστησαν.

Ποσότητα απεσταγμένου νερού τοποθετήθηκε σε γυάλινο περιέκτη και ακολούθησε η προσθήκη των ΚΑ και ΣΠΟ με σύγχρονη ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα με σκοπό τη διαλυτοποίηση τους. Το ποσοστό προσθήκης των ΚΑ:ΣΠΟ ήταν 4% συνολικά. Αρχικά προστέθηκε ποσότητα των ΚΑ και έπειτα έγινε η προσθήκη των ΣΠΟ. Η θερμοκρασία κατά τη διάλυση των ΚΑ και ΣΠΟ ήταν 35°C. Αφού έγινε η διαλυτοποίηση τους, το περιεχόμενο από τον περιέκτη μεταφέρθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 250ml, όπου και συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με απεσταγμένο νερό. Για κάθε αναλογία πρωτεϊνών παρασκευάστηκαν δύο ογκομετρικές φιάλες, η μία υπέστη θερμική επεξεργασία και η άλλη όχι. Στη συνέχεια έγινε η μέτρηση του pH των διαλυμάτων. Το pH ρυθμίστηκε στην τιμή 6,7 με προσθήκη διαλυμάτων 1N HCl ή NaOH (κατά περίπτωση). Η τιμή αυτή pH αντιπροσωπεύει το pH του φυσιολογικού γάλακτος. Εφόσον έγινε και η ρύθμιση του pH, το περιεχόμενο της μίας ογκομετρικής υπέστη θερμική επεξεργασία (92°C για 1 min), ενώ το άλλο όχι. Στη συνέχεια σε ποσότητα υδατικού διαλύματος (120 ml) προστέθηκε GDL σε ποσοστό 1,3% υπό συνεχή ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα. Η ανάδευση συνεχίστηκε για ακόμη 2 min και το δείγμα μεταφέρθηκε αμέσως στον περιέκτη του ρεομέτρου υοειδούς σωλήνα.

4.2.1. Κωδικοποίηση δειγμάτων

Τα παραπάνω δείγματα ανάλογα με τον τρόπο παρασκευής τους αναφέρονται στο κείμενο ως εξής:

ΚΑ:ΣΠΟ 4:0 ΜΘΕ: Αναλογία ΚΑ:ΣΠΟ 4:0 με θερμική επεξεργασία

ΚΑ:ΣΠΟ 4:0 ΧΘΕ: Αναλογία ΚΑ:ΣΠΟ 4:0 χωρίς θερμική επεξεργασία

ΚΑ:ΣΠΟ 3:1 ΜΘΕ: Αναλογία ΚΑ:ΣΠΟ 3:1 με θερμική επεξεργασία

ΚΑ:ΣΠΑ 3:1 ΧΘΕ: Αναλογία ΚΑ:ΣΠΟ 3:1 χωρίς θερμική επεξεργασία

ΚΑ:ΣΠΟ 1:1 ΜΘΕ: Αναλογία ΚΑ:ΣΠΟ 1:1 με θερμική επεξεργασία

ΚΑ:ΣΠΟ 1:1 ΧΘΕ: Αναλογία ΚΑ:ΣΠΟ 1:1 χωρίς θερμική επεξεργασία

ΚΑ:ΣΠΟ 1:3 ΜΘΕ: Αναλογία ΚΑ:ΣΠΟ 1:3 με θερμική επεξεργασία

ΚΑ:ΣΠΟ 1:3 ΧΘΕ: Αναλογία ΚΑ:ΣΠΟ 1:3 χωρίς θερμική επεξεργασία

ΚΑ:ΣΠΟ 0:4 ΜΘΕ: Αναλογία ΚΑ:ΣΠΟ 0:4 με θερμική επεξεργασία

ΚΑ:ΣΠΟ 0:4 ΧΘΕ: Αναλογία ΚΑ:ΣΠΟ 0:4 χωρίς θερμική επεξεργασία

4.3 Δυναμικό ρεόμετρο υοειδή σωλήνα

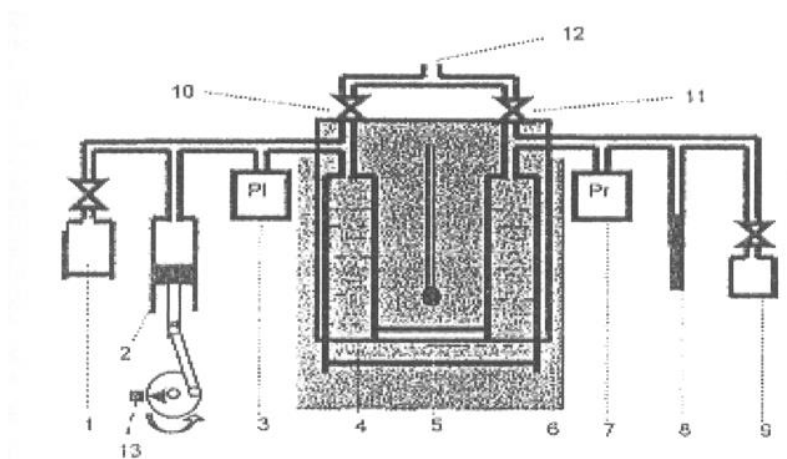
4.3.1. Περιγραφή οργάνου

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.1 που ακολουθεί, το ρεόμετρο υοειδή σωλήνα αποτελείται από τη μονάδα του υοειδή σωλήνα 4 μέσα στον οποίο τοποθετείται το υπό μέτρηση δείγμα. Τα δύο σκέλη του υοειδή σωλήνα είναι ταυτόσημα και συνδέονται με τα άλλα εξαρτήματα του ρεομέτρου. Στην αριστερή πλευρά του, ο υοειδής σωλήνας περιλαμβάνει τις βάνες 10, τον μεταλλάκτη της πίεσης 3, την μονάδα δημιουργίας της πίεσης του αέρα 2 και μία ή περισσότερες διατάξεις νεκρού όγκου βάνας 1. Στην δεξιά πλευρά του υοειδή σωλήνα είναι συνδεδεμένα η βάνα 11, ο μεταλλάκτης πίεσης 7, η βαθμολογημένη μικρή μονάδα εμβόλου-κυλίνδρου 8, και μία ή περισσότερες διατάξεις νεκρού όγκου- βάνας 9. Η μονάδα του υοειδή σωλήνα εισάγεται μεταξύ των δύο μονάδων θερμοστάτισης 6 οι οποίες σε σύνδεση με τον αισθητήρα θερμοκρασίας 5 που βρίσκεται στερεωμένος στην κεντρική περιοχή της μονάδας του υοειδή σωλήνα, παρέχει ένα θερμοστατούμενο περιβάλλον για το δείγμα. Οι αναφερθείσες βάνες είναι κατά προτίμηση ηλεκτροβάνες που επικοινωνούν από τη μία με την ατμόσφαιρα μέσω του ανοίγματος 12. Η λειτουργία του ρεομέτρου είναι πλήρως αυτοματοποιημένη και επιτελείται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή.

Η μονάδα δημιουργίας πεπιεσμένου αέρα 2 βασίζεται σε ένα μηχανικό κινητήρα που αποτελείται από ένα έμβολο μέσα σε ένα κύλινδρο και ένα στροφαλοφόρο άξονα. Ο περιστρεφόμενος στροφαλοφόρος κινούμενος από έναν ηλεκτρικό κινητήρα, κατά προτίμηση βηματικό ή ένα σερβοκινητήρα συνεχούς ρεύματος, παλινδρομεί το έμβολο. Απλή αρμονική κίνηση μπορεί να

επιτευχθεί κατασκευάζοντας τον άξονα πολύ μεγαλύτερο από το στρόφαλο. Ένας σκωτικού τύπου μηχανισμός ζυγού μπορεί επίσης να δοκιμαστεί για να προσδώσει απλή αρμονική κίνηση (Xu et al., 2004).

Ο ανιχνευτής της θέσης αναφοράς του στρόφαλου είναι ένας διακόπτης μηχανικού ή οπτικού τύπου, που μεταβάλλει τη κατάσταση όταν ο στρόφαλος κινηθεί πέρα από τη θέση αναφοράς. Αυτή η κατάσταση μπορεί να αναγνώθει από τον υπολογιστή για μια φάση αναφοράς κι να δημιουργήσει την επιθυμητή πίεση του αέρα. Σε κανονική μέτρηση οι βάνες 10 και 11 είναι κλειστές, ώστε απομονωθούν αμφότερες οι πλευρές του υοειδή σωλήνα από την ατμόσφαιρα ενώ ο στρόφαλος βρίσκεται στη θέση αναφοράς, έτσι μια προς τα εμπρός και προς τα πίσω κίνηση του εμβόλου θα δημιουργήσει θετική/ αρνητική πίεση του αέρα σε σχέση με την ατμόσφαιρα. Ποικίλες μορφές σχέσεων πίεση-χρόνου μπορούν να παραχθούν μέσω του συστήματος ελέγχου περιστροφής του κινητήρα, όπως ημιτονοειδής, υπό κλίση, βηματική ή άλλες πολύπλοκες μορφές. Εφαρμόζοντας εναλλασσόμενα θετική και αρνητική πίεση, η τάση του δείγματος να μετακινείται προς τη μία κατεύθυνση του υοειδή σωλήνα μπορεί να εξαλειφθεί.



Σχήμα 4.1. Δυναμικό ρεόμετρο υοειδή σωλήνα (Xu et al., 2004).

Οι δύο μεταλλάκτες πίεσης 3 και 7 παρέχουν το μέσο για την παρακολούθηση της εφαρμοζόμενης πίεσης αέρα στην αριστερή και στην δεξιά πλευρά του

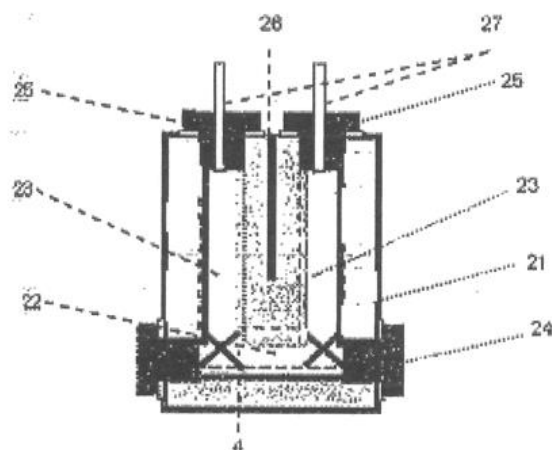
δείγματος αντίστοιχα. Οι μεταλλάκτες αυτοί είναι προτιμότερο να αποτελούνται από μεταλλάκτη πυριτίου πιεζοηλεκτρικού τύπου με τα σχετικά κυκλώματα επεξεργασίας του σήματος ικανά να στέλνουν το σήμα στον υπολογιστή.

Οι μονάδες νεκρού όγκου βάνας 1 και 9 είναι ενσωματωμένες στην αριστερή πλευρά και στη δεξιά πλευρά του υοειδή σωλήνα αντίστοιχα. Όταν οι βάνες ελέγχου είναι ανοιχτές, οι όγκοι που αντιστοιχούν περιλαμβάνονται στο σύστημα, μεταβάλλοντας τον ολικό νεκρό όγκο στην αντίστοιχη πλευρά του υοειδή σωλήνα.

Η βαθμολογημένη μικρή μονάδα εμβόλου-κυλίνδρου 8, μπορεί να είναι μια βαθμολογημένη σύριγγα, είναι συνδεδεμένη στη δεξιά πλευρά του υοειδή σωλήνα για να παρέχει μια εγνωσμένη μετατόπιση του όγκου για τον προσδιορισμό του νεκρού όγκου στην πλευρά αυτή του υοειδή σωλήνα.

Η λεπτομερής διάταξη της κατασκευής της μονάδας του υοειδή σωλήνα φαίνεται στο Σχήμα 4.2. Η μονάδα είναι κατασκευασμένη από ένα ορθογώνιο συμπαγές τεμάχιο αλουμινίου 21, όπου μέσω του κεντρικού επιπέδου του έχουν διατρηθεί τρεις συγκοινωνούντες αγωγοί, οι οποίοι είναι: στο χαμηλότερο επίπεδο ένας οριζόντιος 22, που τέμνεται από δύο κατακόρυφους αγωγούς 23. Οι τρεις αγωγοί έχουν την ίδια διάμετρο και όλοι φέρουν στο εσωτερικό τοίχωμά τους, σπείρωμα. Στο μέσο της μονάδας υπάρχει οπή 26 για την τοποθέτηση του αισθητήρα θερμοκρασίας. Ο οριζόντιος αγωγός 22 μπορεί να σφραγιστεί από αμφότερες τις πλευρές με τα φέροντα σπειρώματα συστήματος πώματος-φλάντζας 24 ώστε να δημιουργηθεί ο υοειδής σωλήνας δηλαδή ένας αγωγός υοειδούς σχήματος σε διασύνδεση με τους κατακόρυφους αγωγούς 23. Ο σωλήνας σύνδεσης 27 έχει το ένα άκρο προσαρμοσμένο στην κορυφή των συστημάτων πώματος-φλάντζας 25, αφήνοντας ελεύθερο το άλλο άκρο για επικοινωνία με άλλα μέρη του ρεομέτρου. Τα

του
αυτού



πλεονεκτήματα
σχεδιασμού
περιλαμβάνουν:

Σχήμα 4.2. Μονάδα του υοειδή σωλήνα του δυναμικού ρεόμετρου (Xuetal., 2004).

- Καλή θερμοκρασιακή ομοιογένεια σ' όλη τη μονάδα του υοειδή σωλήνα λόγω της υψηλής θερμικής αγωγιμότητας του αλουμινίου.
- Το σπείρωμα που υπάρχει στο εσωτερικό τοίχωμα των αγωγών εξυπηρετεί αμφότερες τις ανάγκες στερέωσης των πωμάτων και την παρεμπόδιση της ολίσθησης των υπό δοκιμή δειγμάτων πάνω στο τοίχωμα του υοειδή σωλήνα και
- Απομακρύνοντας τα συστήματα των πωμάτων-φλαντζών του αγωγού του υοειδή σωλήνα, αυτός μπορεί εύκολα να καθαριστεί.

4.3.2. Αρχή λειτουργίας ρεομέτρου

Το υπό μέτρηση δείγμα αφήνεται να δημιουργήσει πηκτή στον υοειδή σωλήνα 4 σε θερμοκρασία προκαθορισμένη από τη μονάδα του θερμοστάτη 6 και με τις βάνες 10 και 11 αφημένες ανοικτές ώστε να επικοινωνούν με την ατμόσφαιρα. Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων αμφότερες οι πλευρές του δείγματος απομονώνονται από το περιβάλλον με το κλείσιμο των βανών 10 και 11. Στη συνέχεια στην αριστερή πλευρά του δείγματος εφαρμόζεται πίεση αέρα που δημιουργείται από τη μονάδα δημιουργίας πίεσης 2. η εφαρμοζόμενη πίεση αέρα καταγράφεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του μεταλλάκτη πίεσης 3. Το εύρος της εφαρμοζόμενης πίεσης μπορεί να επιλεχθεί περιλαμβάνοντας ορισμένο νεκρό όγκο του στοιχείου 1 μέσω της βάνας ελέγχου του. Ο όγκος μετατόπισης του δείγματος κάτω από την

επίδραση της εφαρμοζόμενης πίεσης προκαλεί μεταβολή στην πίεση στον κλειστό χώρο στη δεξιά πλευρά του υοειδή σωλήνα που επίσης καταγράφεται στον υπολογιστή μέσω του μεταλλάκτη πίεσης 7. Η πίεση στη δεξιά πλευρά του υοειδή σωλήνα ονομάζεται ανάδραση, η οποία εξισορροπεί την εφαρμοζόμενη πίεση αέρα στην αριστερή πλευρά με αποτέλεσμα τη δημιουργία μειωμένης πίεσης. Το μέγεθος της ανάδρασης μπορεί να επηρεαστεί από την συμπερίληψη μέρους του νεκρού όγκου του στοιχείου 9 μέσω της βάνας έλεγχου του. Η εκμετάλλευση της ανάδρασης στην παρούσα εφεύρεση επιτρέπει την μέτρηση της ακαμψίας πολύ ασθενών πηκτών με ένα προβλέψιμο όριο μετατόπισης του όγκου. Το βαθμολογημένο μικρό σύστημα εμβόλου-κυλίνδρου 8, για το οποίο μια σύριγγα μπορεί να χρησιμοποιηθεί, παρέχει το προσδιορισμό του νεκρού όγκου που υπάρχει στο άνω μέρος της δεξιάς πλευράς του δείγματος. Η μετατόπιση του όγκου μπορεί κατόπιν να υπολογιστεί από την ανάδραση. Ο συντελεστής ακαμψίας του δείγματος υπολογίζεται από την επενεργούσα πίεση και την προκύπτουσα μετατόπιση του όγκου (Xu et al., 2004).

Η κύρια μέθοδος λειτουργίας περιλαμβάνει:

- Προετοιμασία του υπό δοκιμή δείγματος στον υοειδή σωλήνα έχοντας τις βάνες 10 και 11 ανοιχτές
- Τοποθέτηση του στροφάλου τη θέση αναφοράς
- Κλείσιμο των βανών 10 και 11
- Ενεργοποίηση της μονάδας δημιουργίας πίεσης για επίτευξη μιας επιθυμητής πίεσης αέρα και καταγραφή των πιέσεων σε αμφότερες πλευρές του δείγματος
- Επανάληψη της μέτρησης ανά χρονικά διαστήματα για να παρακολουθείται η συμπεριφορά του δείγματος. Για να αποφευχθεί η πιθανή μετακίνηση του δείγματος προς τη μία πλευρά του υοειδή σωλήνα, πράγμα που μπορεί να συμβεί σε μια πηκτή δείγματος που υφίσταται συναίρεση,

εφαρμόζονται εναλλασσόμενες θετικές και αρνητικές κινούσες πιέσεις (Xu et al., 2004).

4.3.3. Μαθηματικές σχέσεις

Θεωρητικά το ρεόμετρο λειτουργεί με βάση τον νόμο των τέλειων αερίων που αναφέρει ότι σε ένα κλειστό θάλαμο το γινόμενο της πίεσης P και του όγκου V παραμένει σταθερό κατά τη διάρκεια μιας ισόθερμης διεργασίας εκφραζόμενο από την εξίσωση $P_1 \cdot V_1 = P_0 \cdot V_0$, όπου ο δείκτης 0 αντιπροσωπεύει μια κατάσταση αναφοράς και ο δείκτης 1 αντιπροσωπεύει μια οποιαδήποτε άλλη κατάσταση. Η βασική αυτή εξίσωση μπορεί να εφαρμοστεί στην περίπτωση του ρεόμετρου υοειδή σωλήνα. Όταν οι βάνες 10 και 11 είναι ανοικτές στην ατμόσφαιρα επιτρέπουν την ισορροπία πίεσης να επιτευχθεί σε αμφότερες τις πλευρές του υοειδή σωλήνα οπότε η $P_0 = 1 \text{ atm}$, η κατάσταση αυτή ορίζεται ως η κατάσταση αναφοράς στην οποία ο στρόφαλος κανονικά οδηγείται στη θέση αναφοράς και το έμβολο στέκεται στο σημείο περίπου του μέσου της διαδρομής. Κλείνοντας αυτές τις βάνες ορισμένη ποσότητα αέρα εγκλωβίζεται σε αμφότερες τις πλευρές του υοειδή σωλήνα και η κατάσταση που ακολουθεί θα πρέπει να ερευνηθεί με τη χρήση της παραπάνω βασικής εξίσωσης. Εφαρμόζοντας την βασική εξίσωση στον εγκλωβισμένο όγκο της αριστερής πλευράς του υοειδή σωλήνα προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$P_1 \cdot V_1 = (P_{10} + \Delta P_1) \cdot (V_{10} + \Delta V_1) = P_{10} \cdot V_{10}$$

Όπου το 1 δηλώνει την αριστερή πλευρά και επίσης εκφράζεται μια νέα κατάσταση σε επίπεδο διαδοχικών αυξήσεων σε σχέση με την κατάσταση αναφοράς δηλαδή ΔP_1 και ΔV_1 . Είναι προφανές ότι το μέγεθος των αυξήσεων της πίεσης ΔP_1 που δημιουργείται από μια αύξηση του όγκου ΔV_1 με τη μετατόπιση του εμβόλου εξαρτάται από το V_{10} , που είναι ο αρχικός όγκος εγκλωβισμένος στην αριστερή πλευρά. Μέσω του στοιχείου 1 που χρησιμεύει για να συμπεριλάβει ή να αποκλείσει νεκρό όγκο, το V_{10} μπορεί τότε να ρυθμιστεί ώστε να παρέχει το επιθυμητό μέγεθος πίεσης αέρα, δηλαδή μικρότερο V_{10} για υψηλότερη πίεση και μεγαλύτερο V_{10} για χαμηλότερη πίεση. Επιπλέον, σε στατική κατάσταση, ελαττωμένη πίεση αέρα μπορεί να επιτευχθεί από μια μικρότερη γωνία στροφής του κινητήρα και

επομένως της μετακίνησης του εμβόλου. Αμφότερες οι εκδοχές χρησιμοποιούνται στην πράξη μέσω του προγραμματισμού (Xuetal., 2004).

Το πλάτος της μετατόπισης του όγκου ενός παλινδρομικού εμβόλου και τα πλάτη των επιτυγχανόμενων πιέσεων αέρα για όλους τους συνδυασμούς του στοιχείου 1 του νεκρού όγκου μπορεί να υπολογιστεί από τις σχετικές διαστάσεις του ρεομέτρου χρησιμοποιώντας την προαναφερθείσα βασική εξίσωση και επίσης μπορεί να ελεγχθεί πειραματικά. Πίεση του αέρα που δημιουργήθηκε από δεδομένη γωνιακή μετατόπιση του στροφάλου σε σχέση με τη θέση αναφοράς μπορεί να υπολογιστεί με βάση το πλάτος και τη σχέση το ημίτονου. Πλάτη σε διάφορους συνδυασμούς νεκρού όγκου αποθηκεύονται στον υπολογιστή για αναζήτηση όταν επιζητείται να δημιουργηθεί μια επιθυμητή πίεση αέρα.

Ομοίως, εφαρμόζοντας την βασική εξίσωση στον εγκλωβισμένο όγκο στη δεξιά πλευρά του υοειδούς σωλήνα προκύπτει μια εξίσωση ανάλογη εκείνης της αριστερής πλευράς:

$$P_r * V_r = (P_{r0} + \Delta P_r) * (V_{r0} + \Delta V_r) = P_{r0} * V_{r0}$$

Όπου ο δείκτης r δηλώνει τη δεξιά πλευρά. Είναι προφανές ότι η μετατόπιση του όγκου ΔV_r προκαλεί αύξηση της πίεσης κατά ΔP_r του οποίου το μέγεθος επηρεάζεται από τον αρχικό εγκλωβισμένο όγκο V_{r0} . Γι' αυτό, με το στοιχείο 9 που χρησιμοποιείται για να συμπεριλάβει ή να αποκλείσει νεκρό όγκο, το V_{r0} , και επομένως το ΔP_r μπορεί να ρυθμιστεί. Το ΔP_r , που μπορεί να ονομαστεί ανάδραση, συντελεί σε μια μειούμενη πραγματική πίεση που είναι η πίεση του αέρα στην αριστερή πλευρά μείον αυτή που βρίσκεται στη δεξιά πλευρά. Αυτός ο αυτοπροσαρμοζόμενος χαρακτήρας επιτρέπει την μέτρηση να πραγματοποιείται σε ένα δείγμα εξαιρετικά χαμηλής ακαμψίας, δηλαδή μια μικρή πίεση αέρα που εφαρμόζεται στο δείγμα προκαλεί μια μεταβολή ΔV_r η οποία με τη σειρά της προκαλεί μια μεταβολή ΔP_r που είναι συγκρίσιμη με την εφαρμοζόμενη κινούσα πίεση του αέρα (Xuetal., 2004).

Είναι επίσης προφανές ότι αν το V_{r0} είναι γνωστό, η μετατόπιση του όγκου μπορεί να υπολογιστεί από την αύξηση της πίεσης ΔP_r . Ο V_{r0} , ο αρχικός νεκρός όγκος εγκλωβισμένος στο επάνω πάνω μέρος της δεξιάς πλευράς του δείγματος μπορεί να προσδιοριστεί από μια γνωστή αύξηση του όγκου ΔV_r ,

που προκαλεί το βαθμολογημένο μικρό σύστημα εμβόλου –κυλίνδρου 8 και η αύξηση της πίεσης ΔP_r , που δημιουργείται, βασίζεται στην προαναφερθείσα εξίσωση. Στην πράξη ο V_{r0} διαιρείται σε δύο μέρη τα οποία προσδιορίστηκαν χωριστά. Πρώτα η μονάδα του υοειδούς σωλήνα αποσυνδέθηκε από τη διάταξη που είναι συνδεδεμένη στη δεξιά πλευρά του και ο νεκρός όγκος προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας το μικρό σύστημα εμβόλου-κυλίνδρου 8 όπως προαναφέρθηκε για να αποφευχθούν σφάλματα που προκαλούνται από την παραμόρφωση του δείγματος, ενώ ο νεκρός όγκος που υφίσταται στη μονάδα του υοειδούς σωλήνα προσδιορίζεται από τις διαστάσεις του. Κατόπιν η τιμή του V_{r0} λαμβάνεται από την άθροιση των δύο μερών. Για δεδομένη κατασκευή είναι προφανές ότι οι τιμές του πρώτου μέρους του V_{r0} για όλους τους συνδυασμούς του στοιχείου νεκρού όγκου 9 του ρεομέτρου, είναι σταθερές γι' αυτό μπορούν να αποθηκευτούν στον υπολογιστή για ανεύρεση όταν απαιτείται, ενώ το δεύτερο μέρος του V_{r0} θα πρέπει να προσδιοριστεί για κάθε δείγμα. Η τιμή του V_{r0} προσδιορίστηκε και εισήχθηκε στον υπολογιστή προτού να αρχίσει το πείραμα.

Για ένα εντελώς ελαστικό δείγμα ο συντελεστής διάτμησης μετρούμενος με τη μέθοδο του υοειδή σωλήνα μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη εξίσωση ανάλογη αυτής του Poiseuille:

$$G = \pi R^4 (P_l - P_r) / 8L \Delta V_r$$

Όπου P_l και P_r είναι οι μετρηθείσες πιέσεις από την αριστερή και από τη δεξιά πλευρά αντίστοιχα

L είναι ο ολικό μήκος του δείγματος,

R είναι η πραγματική ακτίνα του υοειδή σωλήνα,

ΔV_r είναι η μετατόπιση του όγκου του δείγματος που μπορεί να υπολογιστεί από τη δημιουργούμενη ΔP_r , οπότε προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση για το G που υπολογίζεται από μετρήσεις της πίεσης:

$$G = (\pi R^4 / 8L V_{r0}) * (P_l - P_r) * (1 + P_{r0} / \Delta P_r)$$

Υποθέτοντας ότι $P_{r0} / \Delta P_r \gg 1$, πράγμα που συχνά συμβαίνει στην πράξη, το G μπορεί να ληφθεί κατά προσέγγιση από την ακόλουθη εξίσωση:

$$G = (\pi^2 R^4 P_{r0} / 8L \Delta V_r) \Delta P_i / (\Delta P_r - 1)$$

Από την οποία η πραγματική ουσία της παρούσας εφεύρεσης γίνεται ακόμη πιο προφανής, δηλαδή το G μετρείται από τον λόγο των πιέσεων των μανόμετρων από αμφότερες τις πλευρές του δείγματος, που είναι $\Delta P_i / \Delta P_r$. Για ένα δείγμα πολύ χαμηλού συντελεστή ακαμψίας ο λόγος του $\Delta P_i / \Delta P_r$ μειώνεται περίπου στο 1, που αποτελεί λόγο ύπαρξης ανάδρασης ΔP_r σχεδόν ίσης με την κινούσα δύναμη ΔP_i . Τέτοιου είδους μέτρηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με μια περιορισμένη μετατόπιση του όγκου του δείγματος, στην παρούσα εφεύρεση με την κατάλληλη επιλογή της κινούσας πίεσης ΔP_i και του νεκρού όγκου V_{r0} .

Δυναμικές μετρήσεις ή ερπυσμού με τη χρήση της συσκευής είναι δυνατό να γίνουν για ρεολογική μοντελοποίηση και ιξωδοελαστική ανάλυση (Xu et al., 2004).

4.4 Μελέτη της ρεολογικής συμπεριφοράς των δειγμάτων

Το δείγμα τοποθετήθηκε στον υποδοχέα (υοειδή σωλήνα) μέχρι καθορισμένου ύψους. Η ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος καλύφτηκε με λεπτό στρώμα παραφίνης, για να αποφευχθούν φαινόμενα εξάτμισης και δημιουργίας υμενίου στην επιφάνεια του δείγματος. Στη συνέχεια το δείγμα απομονώθηκε από το περιβάλλον με το κλείσιμο των δύο βανών, αριστερά και δεξιά του σωλήνα. Μικρή ποσότητα του δείγματος, αφού μεταφέρθηκε σε ποτήρι ζέσεως και εμβαπτίστηκε σε αυτό pH-μέτρο για τον έλεγχο της τιμής του pH, τοποθετήθηκε μέσα σε θερμοστατούμενο χώρο δίπλα στο όργανο. Η θερμοκρασία σε όλη τη διάρκεια του πειράματος παρέμενε σταθερή τόσο στον περιέκτη όσο και στον θερμοστατούμενο χώρο. Στη συνέχεια επιλέχθηκε η επιθυμητή θερμοκρασία (37°C) και τέθηκε σε λειτουργία το ρεόμετρο μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή. Ανά 1-5min και μέχρι το δείγμα να καταρρεύσει καταγράφονταν οι τιμές των G' και G'' , της θερμοκρασίας και του pH σε συνάρτηση με το χρόνο.

4.5. Μέτρηση pH

Για τη ρύθμιση του pH των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το εργαστηριακό πεχάμετρο EDT Instruments GP353 ATCrHMETER. Το όργανο ρυθμίστηκε με τη βοήθεια ρυθμιστικών διαλυμάτων (Buffer 4 και 7) και η θερμοκρασία του προσαρμόστηκε στη θερμοκρασία του δείγματος. Στη συνέχεια το ηλεκτρόδιο εμβαπτίστηκε στο γάλα και ακολούθησε η προσθήκη του διαλύματος γαλακτικού οξέος μέχρι η ένδειξη του οργάνου να σταθεροποιηθεί στην επιθυμητή τιμή.

4.6. Στατιστικός έλεγχος

Στα στοιχεία του πειράματος εφαρμόστηκε η ανάλυση της διακύμανσης δύο επιλέξιμων παραγόντων (Two-Way ANOVA): αναλογία πρωτεϊνών ΚΑ:ΣΠΟ (5 επίπεδα: (4:0, 3:1, 1:1, 1:3 και 0:4), θερμική επεξεργασία (2 επίπεδα: ΧΘΕ και ΜΘΕ). Σε περίπτωση που τα αποτελέσματα της ANOVA εμφάνισαν στατιστική σημαντικότητα του μελετούμενου παράγοντα, εφαρμόστηκε ο έλεγχος των πολλαπλών συγκρίσεων του Tukey ώστε να εντοπιστούν αυτές οι διαφορές (Πετρίδης, 2000). Η στατιστική ανάλυση των δεδομένων έγινε με τη χρήση του προγράμματος Minitab 16.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από τα διαγράμματα μεταβολής των δύο συντελεστών (G' και G'') και του ρH σε σχέση με το χρόνο πήξης, υπολογίστηκαν ο χρόνος που απαιτείται για την έναρξη ανόδου του G' , η τιμή ρH στην έναρξη ανόδου του G' , η μέγιστη τιμή του G' , ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της μέγιστης τιμής G' , το ρH και η τιμή της $\tan\delta$ στη μέγιστη τιμή του G' (Πίνακας 5.1).

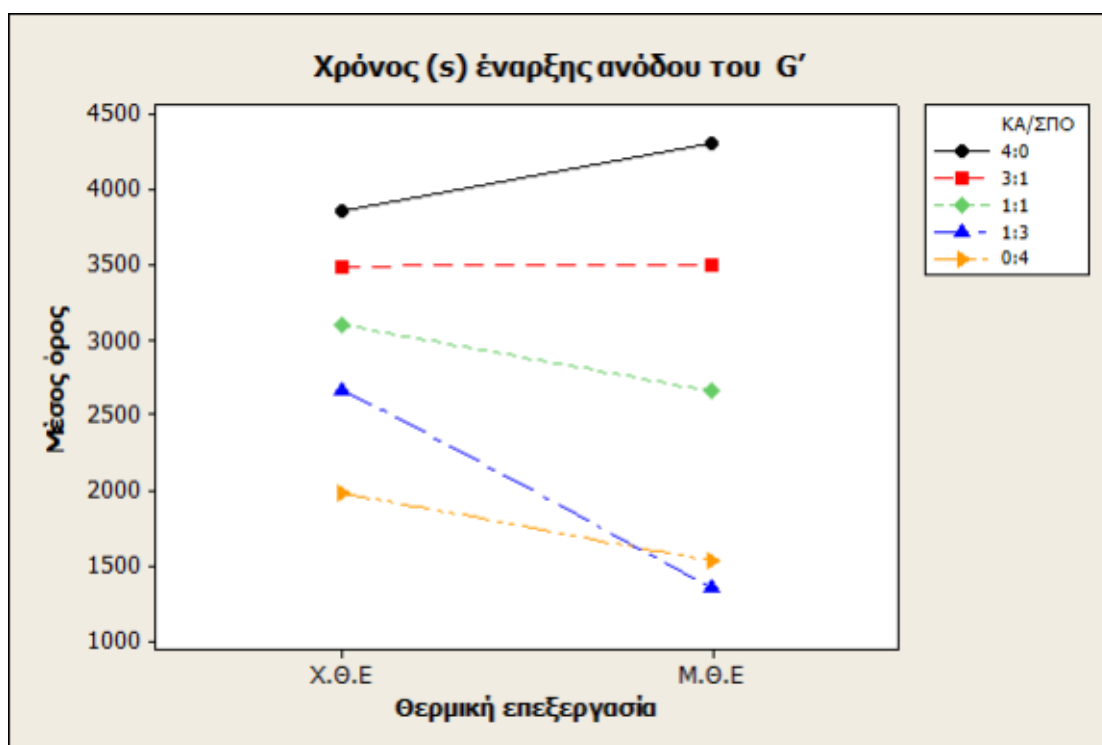
Πίνακας 5.1.Χρόνος που απαιτείται για την έναρξη ανόδου του συντελεστή ελαστικότητας (G'), τιμή ρH στην έναρξη ανόδου του G' , μέγιστη τιμή του G' , χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της μέγιστης τιμής G' , τιμές ρH και $\tan\delta$ στη μέγιστη τιμή του G' .

Αναλογία ΚΑ:ΣΠΟ	ΘΕ	t έναρξης G' (s)	ρH έναρξης G'	max G' (PA)	t G' max (s)	$\rho H G'$ max	$\tan\delta$
4:0	Χ.Θ.Ε	3868	5,12	165,6	9518	4,30	0,28
3:1	Χ.Θ.Ε	3499	5,20	79,5	8909	4,40	0,28
1:1	Χ.Θ.Ε	3109	5,22	19,3	8516	4,41	0,23
1:3	Χ.Θ.Ε	2676	5,36	3,0	6120	4,75	0,15
0:4	Χ.Θ.Ε	1980	5,19	1,2	3240	4,86	0,02
4:0	Μ.Θ.Ε	4320	5,27	151,3	11160	4,47	0,26
3:1	Μ.Θ.Ε	3510	5,30	98,3	8370	4,70	0,28
1:1	Μ.Θ.Ε	2670	5,42	74,5	6060	4,68	0,30
1:3	Μ.Θ.Ε	1350	5,68	49,8	4230	4,97	0,22
0:4	Μ.Θ.Ε	1530	5,50	2,6	4230	4,86	0,08

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ANOVA, ο χρόνος που απαιτείται για την έναρξη ανόδου του G' επηρεάζεται στατιστικά σημαντικά και από του δύο παράγοντες που μελετήθηκαν ($p < 0,05$) αλλά και από την αλληλεπίδραση τους ($p < 0,05$), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.1.

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.1, η αύξηση της αναλογίας των ΣΠΟ στο μίγμα είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου που απαιτείται για την έναρξη ανόδου του G' . Μάλιστα η μείωση αυτή ήταν πιο έντονη στην περίπτωση όπου το δείγμα είχε υποστεί θερμική επεξεργασία. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο διαφορετικό ισοηλεκτρικό σημείο που έχουν οι πρωτεΐνες ορού (5,2) σε σχέση με τις καζεΐνες (4,6). Όσο πλησιάζει το pH του συστήματος στο ισοηλεκτρικό σημείο των πρωτεϊνών επέρχεται μείωση του ηλεκτρικού τους φορτίου και κατ' επέκταση των απώσεων μεταξύ των μορίων τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα μόρια να πλησιάζουν το ένα το άλλο και να σχηματίζονται αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους, προκαλώντας την αύξηση των τιμών του G' . Όσο πιο υψηλό είναι το ισοηλεκτρικό σημείο των πρωτεϊνών, όπως στην περίπτωση των πρωτεϊνών ορού, τόσο πιο γρήγορα ξεκινάει ο σχηματισμός του πρωτεϊνικού πλέγματος. Μάλιστα στην περίπτωση όπου το μίγμα έχει υποστεί θερμική επεξεργασία και έχουν ενωθεί οι πρωτεΐνες ορού με τις καζεΐνες (δημιουργία συμπλόκου μεταξύ της κ-καζεΐνης και της β-γαλακτογλοβουλίνης), ο σχηματισμός της πηκτής ξεκινάει νωρίτερα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο μεγαλύτερο μέγεθος των καζεϊνών σε σχέση με τις πρωτεΐνες ορού. Οι καζεΐνες βρίσκονται στο γάλα υπό τη μορφή συμπλόκων (καζεϊνικών μικκυλίων). Τα σύμπλοκα αυτά εμφανίζουν αυξημένο υδροδυναμικό όγκο και σε συνδυασμό με την επιπλέον αύξηση του όγκου τους λόγω μετουσίωσης των πρωτεϊνών ορού, κατά τη μείωση του pH έρχονται σε επαφή μεταξύ τους πιο γρήγορα δημιουργώντας ισχυρές αλληλεπιδράσεις. Οι πρωτεΐνες ορού (και καθώς αυξάνεται η αναλογία τους) μέσω των συμπλόκων τους με τις καζεΐνες, ή τη μεταξύ τους συμπλοκοποίηση (δείγμα 0:4 ΜΘΕ) επίσης επιταχύνουν το σχηματισμό του πλέγματος εξαιτίας όμως της υψηλότερης τιμής του ισοηλεκτρικού τους σημείου. Ωστόσο, το δείγμα που περιείχε μόνο ΚΑ και υπέστη θερμική επεξεργασία εμφάνισε αύξηση του χρόνου που απαιτείται για την έναρξη ανόδου του G' , σε σχέση με αυτό που δεν υπέστη. Αυτό πιθανόν να μπορεί να αποδοθεί σε απόσπαση από τα μόρια των καζεϊνών φωσφορικών και πεπτιδικών δεσμών, εξαιτίας της έντονης θερμικής επεξεργασίας, η οποία τελικά μείωσε το μέγεθος των μικκυλίων και χρειάστηκε περισσότερος χρόνος για να έρθουν σε επαφή μεταξύ τους.

Όσον αφορά τους αυξημένους χρόνους έναρξης ανόδου του G' στα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την προσθήκη ΚΑ, θα μπορούσαν επίσης να αποδοθούν και στην μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα των καζεϊνών σε σχέση με τις πρωτεΐνες ορού (Salaünetal., 2005). Η παρουσία των καζεϊνικών αλάτων απαιτεί την παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας οξέος προκειμένου να μειωθεί το pH, οδηγώντας σε αύξηση του απαιτούμενου χρόνου για την έναρξη σχηματισμού της πηκτής.



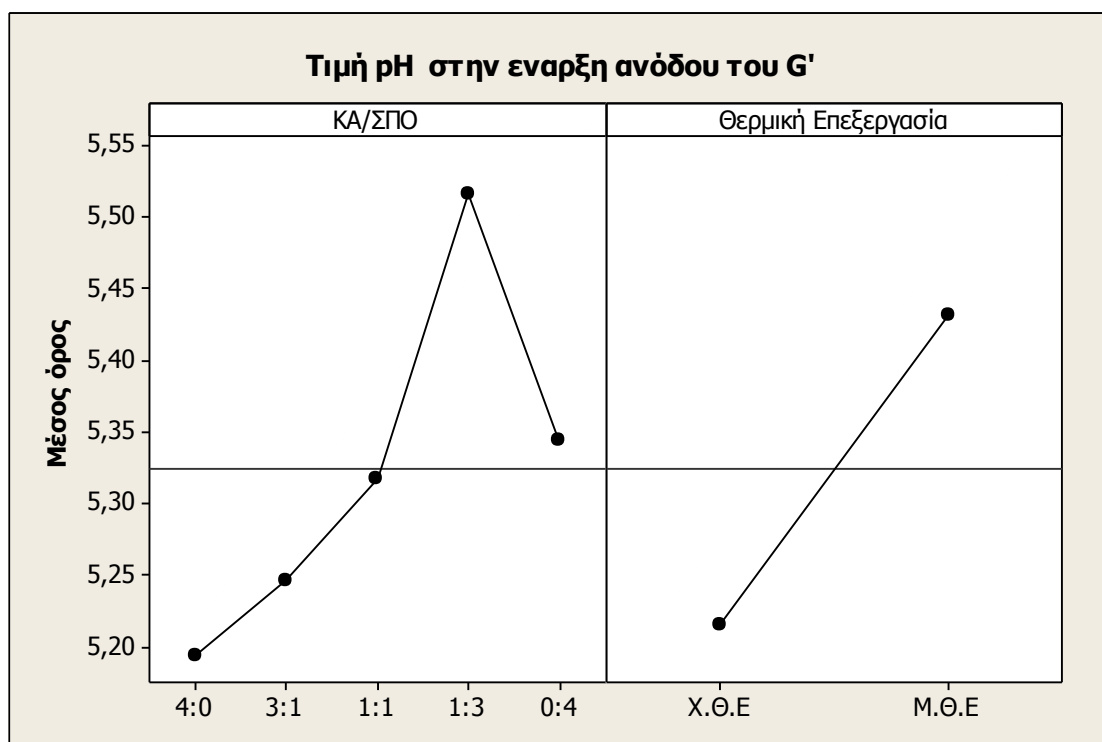
Σχήμα 5.1. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας και της αναλογίας ΚΑ:ΣΠΟ στο χρόνο που απαιτείται για την έναρξη ανόδου του συντελεστή ελαστικότητας (G').

Η τιμή pH στην έναρξη ανόδου του G' επηρεάζεται στατιστικά σημαντικά και από τους δύο υπό μελέτη παράγοντες ($p < 0,05$), αλλά και από την αλληλεπίδραση τους ($p < 0,05$). Η κατάταξη των δειγμάτων κατά αύξουσα σειρά σύμφωνα με τον έλεγχο των πολλαπλών συγκρίσεων του Tukey είναι η εξής: 4:0 > 3:1 > 1:1 > 1:3 > 0:4 και για τη θερμική επεξεργασία Χ.Θ.Ε > Μ.Θ.Ε

Τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με αυξημένες αναλογίες ΣΠΟ παρουσίασαν αύξηση της τιμής pH κατά την έναρξη ανόδου του G' . Το ίδιο

συνέβη και με τη θερμική επεξεργασία των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα του pH στην έναρξη ανόδου του G', επιβεβαιώνουν τα όσα προαναφέρθηκαν για το χρόνο έναρξης ανόδου του G'. Οι Lucey et al. (1999) αναφέρουν ότι σε πηκτές (με χρήση GDL) που έχουν σχηματιστεί από θερμικά επεξεργασμένο γάλα, η έναρξη της πήξης πραγματοποιήθηκε σε τιμή pH 5,17, ενώ στο μη θερμικά επεξεργασμένο γάλα σε pH 4,83. Οι υψηλότερες τιμές pH που παρουσίασαν τα δείγματα στην παρούσα εργασία, σε σχέση με τα αντίστοιχα των Lucey et al. (1999), μπορούν να αποδοθούν στην αυξημένη θερμοκρασία πήξης. Παρόμοια τιμή pH (5,54) έναρξης σχηματισμού της πήξης θερμικά επεξεργασμένου γάλακτος (με χρήση GDL) αναφέρουν οι Lucey et al (1998c) για θερμοκρασία πήξης 42°C.

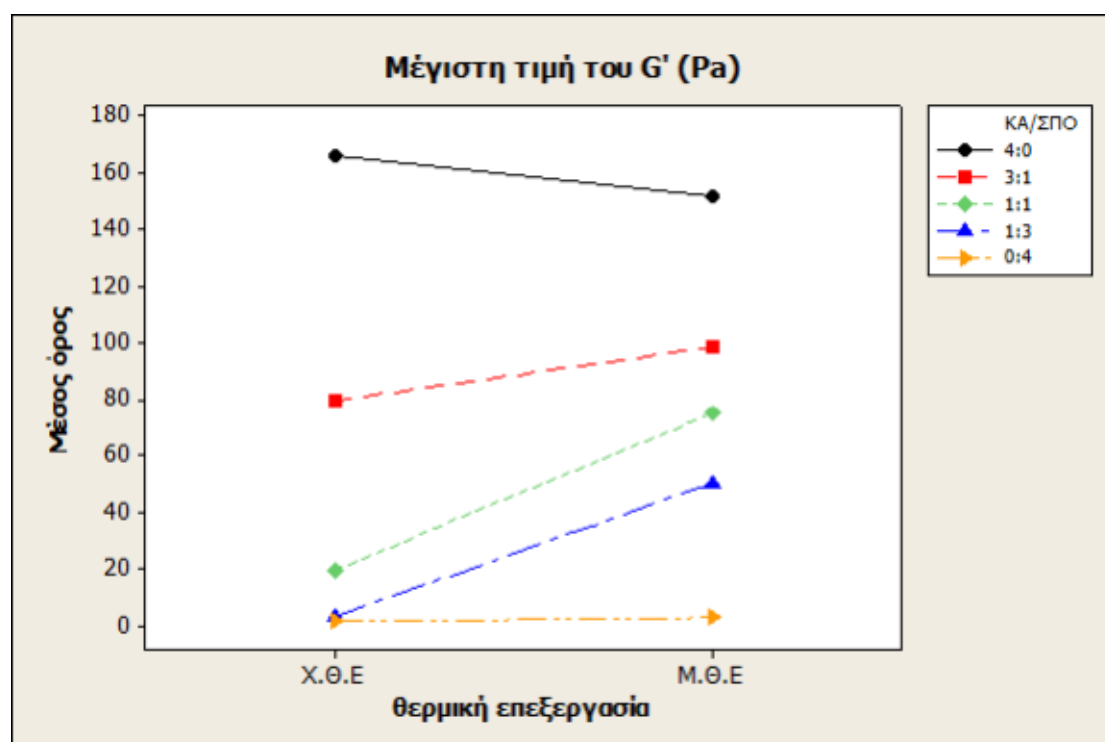
Η μειωμένη τιμή pH του δείγματος 0:4 σε σχέση με το 1:3, όπου υπήρχαν μόνο πρωτεΐνες ορού πιθανόν να μπορεί να εξηγηθεί εάν ληφθεί υπόψη το μικρότερο μέγεθος των πρωτεϊνών ορού σε σχέση με τις καζεΐνες. Σε αυτήν την περίπτωση για να έρθουν σε επαφή τα μόρια απαιτείτε περαιτέρω μείωση του pH (σε σχέση με το μίγμα όπου υπάρχουν ΚΑ και ΣΠΟ μαζί), ώστε να μπορέσουν να έρθουν τα μόρια σε επαφή μεταξύ τους.



Σχήμα 5.2. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας και της αναλογίας ΚΑ:ΣΠΟ στην τιμή pH που απαιτείται για την έναρξη ανόδου του συντελεστή ελαστικότητας (G').

Η εφαρμογή της ANOVA έδειξε ότι η μέγιστη τιμή του G' επηρεάζεται στατιστικά σημαντικά από την αναλογία ΚΑ:ΣΠΟ ($p < 0,05$), από τη θερμική επεξεργασία του γάλακτος ($p < 0,05$) αλλά και από την αλληλεπίδραση τους ($p < 0,05$), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.3.

Τη μεγαλύτερη τιμή του G' εμφάνισαν τα δείγματα με προσθήκη μόνο ΚΑ. Η παρουσία των ΣΠΟ στο σύστημα μείωσε τις τιμές του G' . Μάλιστα το δείγμα με προσθήκη μόνο ΣΠΟ εμφάνισε πολύ χαμηλή τιμή του G' . Τα ανωτέρω φανερώνουν το σπουδαίο ρόλο των καζεϊνών στο σχηματισμό των όξινων πηκτών γάλακτος. Εξαιτίας του αυξημένου υδροδυναμικού όγκου που παρουσιάζουν τα καζεϊνικά μικκύλια αλλά και των μεταξύ τους ισχυρών αλληλεπιδράσεων, δημιουργούν πρωτεϊνικό πλέγμα με αυξημένη συνοχή και ελαστικότητα.



Σχήμα 5.3. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας και της αναλογίας ΚΑ:ΣΠΟ στην μέγιστη τιμή του συντελεστή ελαστικότητας (G').

Οι πρωτεΐνες ορού επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό την ελαστικότητα του πλέγματος όταν υποστούν μετουσίωση και συμπλοκοποιηθούν με τις καζεΐνες. Με τη μετουσίωση τα μόρια των πρωτεϊνών ορού ξεδιπλώνονται και δεσμοί που ήταν παγιδευμένοι στο εσωτερικό τους εκτίθενται στην επιφάνεια και μπορούν αλληλεπιδράσουν τόσο μεταξύ τους όσο και με τις καζεΐνες. Σε αυτήν την περίπτωση έχουν ενεργή συμμετοχή στο σχηματισμό του πλέγματος. Το πρωτεϊνικό πλέγμα παρουσιάζει αυξημένη συνεκτικότητα εξαιτίας της αύξησης του αριθμού των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πρωτεϊνικών μορίων. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν και οι Lucey et al. (1999) για την προσθήκη ΣΠΟ πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία του γάλακτος, το οποίο πήζει με την επίδραση GDL. Όταν η προσθήκη των ΣΠΟ έγινε μετά τη θερμική επεξεργασία, η μέγιστη τιμή του G' της πηκτής ήταν μικρότερη από την αντίστοιχη του δείγματος όπου η προσθήκη έγινε πριν τη θερμική επεξεργασία. Σε αυτήν την περίπτωση οι προστιθέμενες πρωτεΐνες ορού δε μετουσιώθηκαν και δε συμμετείχαν στο σχηματισμό της δομής της πηκτής.

Στο δείγμα που παρασκευάστηκε μόνο με ΣΠΟ είτε είχε υποστεί θερμική επεξεργασία είτε όχι δεν υπήρχαν ισχυρές αλληλεπιδράσεις ικανές για να σχηματίσουν πηκτή (το δείγμα παρέμεινε σε ρευστή κατάσταση).

Το δείγμα ΚΑ ΜΘΕ εμφάνισε μειωμένες τιμές του G' σε σχέση με το αντίστοιχο που δεν υπέστη θερμική επεξεργασία. Αυτό πιθανόν να μπορεί να αποδοθεί στην απόσπαση από τα μόρια των καζεϊνών φωσφορικών και πεπτιδικών δεσμών, όπως προαναφέρθηκε, η οποία μείωσε το μέγεθος των μικκυλίων και επομένως την ελαστικότητα των σχηματιζόμενων συμπλόκων.

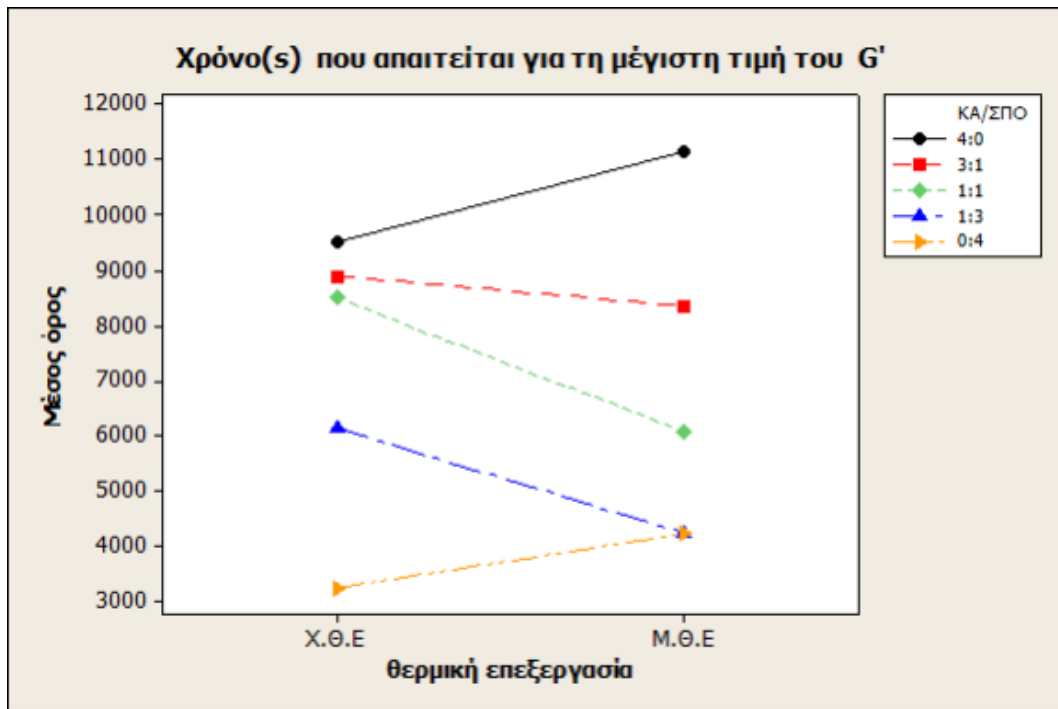
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ANOVA ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της μέγιστης τιμής του G' επηρεάζεται στατιστικά σημαντικά και από του δύο παράγοντες που μελετήθηκαν ($p < 0,05$) αλλά και από την αλληλεπίδραση τους ($p < 0,05$), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.4.

Ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της μέγιστης τιμής του G' είναι μεγαλύτερος στα δείγματα που περιείχαν αυξημένα ποσοστά ΚΑ. Αυτό μπορεί να αποδοθεί αφενός στην αυξημένη ρυθμιστική ικανότητα των καζεϊνών και αφετέρου στο γεγονός ότι οι καζεΐνες έχουν ισοηλεκτρικό σημείο χαμηλότερο από ότι οι πρωτεΐνες ορού. Αυτό σημαίνει ότι για να αποσταθεροποιηθούν πλήρως και το πρωτεϊνικό πλέγμα να αποκτήσει τη μέγιστη συνεκτικότητα πρέπει το pH να μειωθεί σε ακόμη πιο χαμηλές τιμές, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα τις τιμές pH στην μέγιστη τιμή του G' που ακολουθούν.

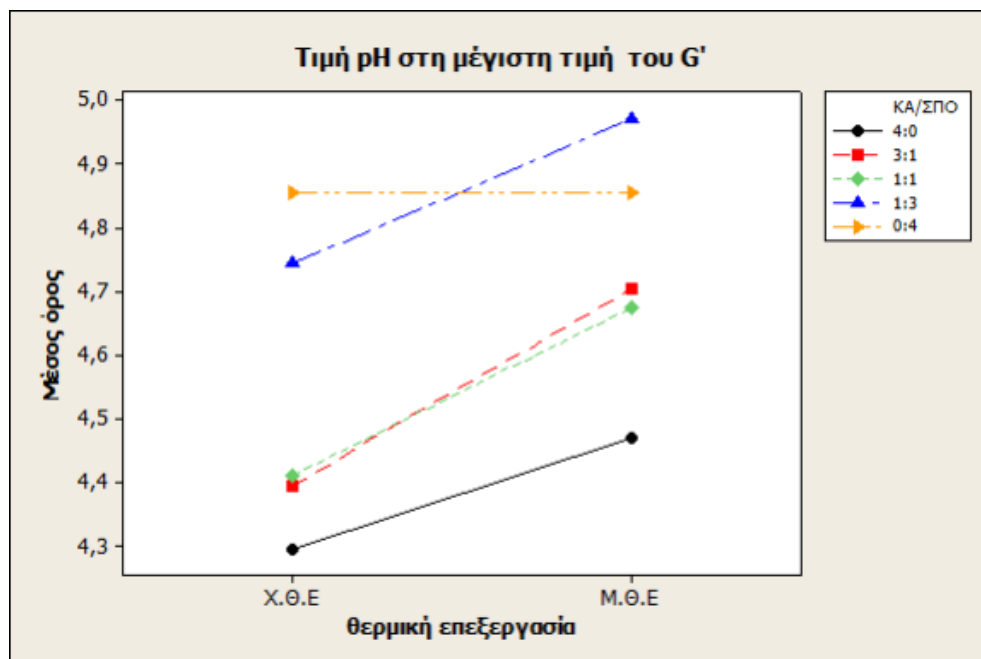
Η θερμική επεξεργασία των μιγμάτων ΚΑ και ΣΠΟ είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου για την επίτευξη της μέγιστης τιμής του G' . Αυτό οφείλεται στη μετουσίωση των πρωτεϊνών ορού που είχε ως αποτέλεσμα την έναρξη σχηματισμού της πηκτής αλλά και την αποσταθεροποίηση των πρωτεϊνών σε υψηλότερες τιμές pH και επομένως σε πιο μικρούς χρόνους επώασης.

Η αύξηση του χρόνου για την επίτευξη της μέγιστης τιμής του G' που εμφάνισε το δείγμα ΚΑ με θερμική επεξεργασία σε σχέση με το αντίστοιχο που δεν υπέστη θερμική επεξεργασία, οφείλεται όπως προαναφέρθηκε στη μείωση του μεγέθους των μικκυλίων εξαιτίας της διάσπασης φωσφορικών και πεπτιδικών δεσμών.

Η εφαρμογή της ANOVA έδειξε ότι η τιμή pH στη μέγιστη τιμή του G' επηρεάζεται στατιστικά σημαντικά από την αναλογία ΚΑ:ΣΠΟ ($p < 0,05$), από τη θερμική επεξεργασία του γάλακτος ($p < 0,05$) αλλά και από την αλληλεπίδραση τους ($p < 0,05$), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.5.



Σχήμα 5.4. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας και της αναλογίας ΚΑ:ΣΠΟ στον χρόνο που απαιτείται για την επίτευξη της μέγιστης τιμής του συντελεστή ελαστικότητας (G').



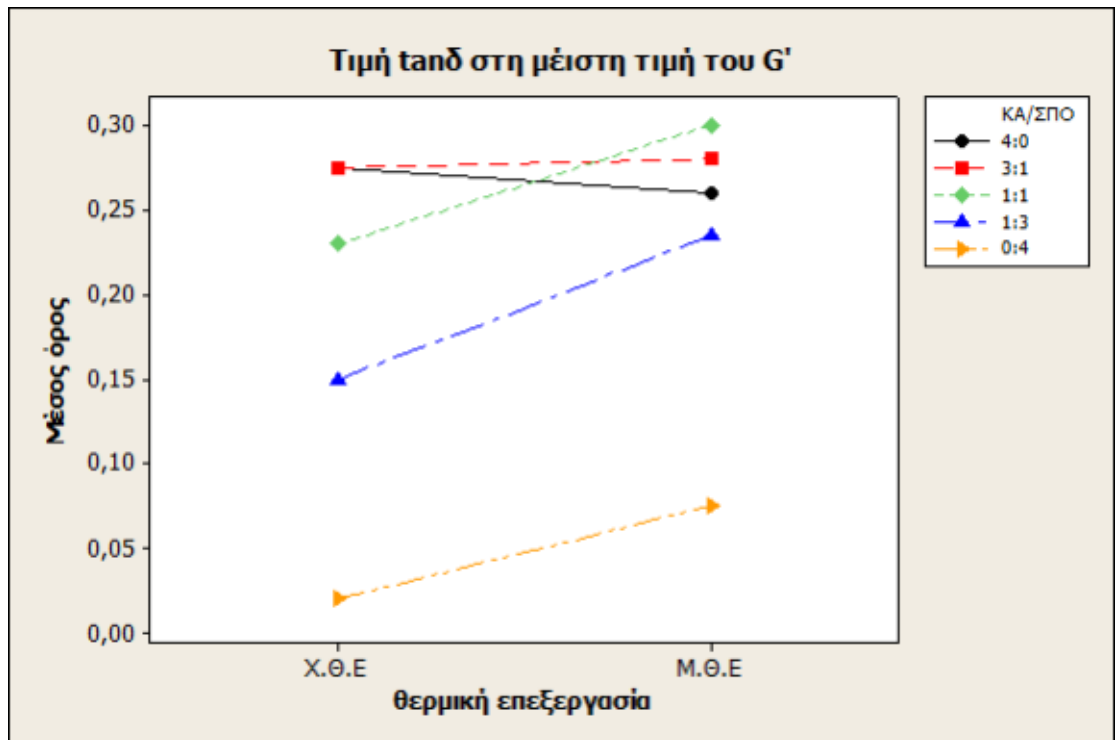
Σχήμα 5.5. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας και της αναλογίας ΚΑ:ΣΠΟ στην τιμή pH που αντιστοιχεί στη μέγιστη τιμή του συντελεστή ελαστικότητας (G').

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.5, η αύξηση του ποσοστού προσθήκης των ΣΠΟ στο μίγμα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής pH στη μέγιστη τιμή του G', εξαιτίας της υψηλότερης τιμής που έχει το ισοηλεκτρικό τους σημείο σε σχέση με τις καζεΐνες, όπως προαναφέρθηκε. Η θερμική επεξεργασία προκάλεσε την αύξηση των τιμών pH εξαιτίας της μετουσίωσης των πρωτεϊνών ορού όπως προαναφέρθηκε. Η αύξηση του pH στη μέγιστη τιμή του G' στο δείγμα KA με θερμική επεξεργασία σε σχέση με το αντίστοιχο που δεν υπέστη θερμική επεξεργασία, πιθανών να οφείλεται στη διάσπαση φωσφορικών και πεπτιδικών δεσμών από τις καζεΐνες. Η διάσπαση αυτή πιθανόν να επηρεάζει τις φορτισμένες ομάδες των καζεϊνών και κατ' επέκταση την τιμή pH που ολοκληρώνεται η αποσταθεροποίηση τους.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ANOVA η τιμή της $\tan\delta$ στη μέγιστη τιμή του G' επηρεάζεται στατιστικά σημαντικά και από του δύο παράγοντες που μελετήθηκαν ($p < 0,05$) αλλά και από την αλληλεπίδραση τους ($p < 0,05$), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.6.

Υψηλές τιμές της $\tan\delta$ υποδηλώνουν έντονη ανακατανομή της δομής και επομένως αύξηση του ιξώδους χαρακτήρα των δειγμάτων. Η αύξηση του ποσοστού προσθήκης των KA είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των τιμών της $\tan\delta$ στη μέγιστη τιμή του G'. Αυτό πιθανόν να μπορεί να αποδοθεί στη διαλυτοποίηση του κολλοειδούς φωσφορικού ασβεστίου από τα μικκύλια με τη μείωση του pH. Μάλιστα τα δείγματα με υψηλά ποσοστά KA εμφάνισαν και χαμηλότερες τιμές pH στην αντίστοιχη τιμή της $\tan\delta$. Η συνεχής απομάκρυνση των αλάτων από τη δομή των καζεϊνικών μικκυλίων με τη μείωση του pH, προκαλούσε ανακατανομή της δομής και επομένως αύξηση του ιξώδους χαρακτήρα των δειγμάτων.

Η αύξηση των τιμών της $\tan\delta$ στα δείγματα που υπέστησαν θερμική επεξεργασία μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη ικανότητα συγκράτησης νερού που εμφανίζουν οι μετουσιωμένες πρωτεΐνες ορού. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται ο ιξώδης χαρακτήρας των δειγμάτων εξαιτίας των μορίων του νερού που δεσμεύονται από τα σύμπλοκα.



Σχήμα 5.6. Επίδραση της θερμικής επεξεργασίας και της αναλογίας ΚΑ:ΣΠΟ στην τιμή $\tan\delta$ που αντιστοιχεί στη μέγιστη τιμή του συντελεστή ελαστικότητας (G').

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η αύξηση της αναλογίας των ΚΑ είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της συνεκτικότητας των όξινων πηκτών (αύξηση των τιμών του G').

Η αύξηση της αναλογίας των ΣΠΟ επιτάχυνε το σχηματισμό της πηκτής (μείωση του χρόνου που απαιτείται για την έναρξη ανόδου αλλά και για την επίτευξη της μέγιστης τιμής του G').

Η τιμή pH για την έναρξη ανόδου του G' , αλλά και για την επίτευξη της μέγιστης τιμής του ήταν υψηλότερη στα δείγματα με αυξημένη αναλογία ΣΠΟ.

Η θερμική επεξεργασία παρουσία των ΣΠΟ οδήγησε σε σημαντική αύξηση των τιμών του G' .

Η θερμική επεξεργασία παρουσία των ΣΠΟ είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου που απαιτείται για την έναρξη ανόδου του G' και του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη της μέγιστης τιμής G' .

Η θερμική επεξεργασία παρουσία των ΣΠΟ προκάλεσε την αύξηση της τιμής pH στην έναρξη ανόδου του G' , της τιμής pH στη μέγιστη τιμή του G' και της τιμής της $\tan\delta$ στη μέγιστη τιμή του G' .

Η τιμή της $\tan\delta$ στη μέγιστη τιμή του G' αυξήθηκε με την αύξηση της αναλογίας των ΚΑ.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A. Ξένη

- Cho, Y. H., Lucey, J. A., & Singh, H. (1999). Rheological properties of acid milk gels as affected by the nature of the fat globule surface material and heat treatment of milk. *International Dairy Journal*, 9, 537-545.
- Lucey, J. A. (2004). Cultured dairy products: an overview of their gelation and texture properties. *International Journal of Dairy Technology*, 57, 77-84.
- Lucey, J. A., & Singh, H. (1998). Formation and physical properties of acid milk gels: a review. *Food Research International*, 30, 529-542.
- Lucey, J. A., Munro, P. A., & Singh, H. (1998a). Rheological properties and microstructure of acid milk gels as affected by fat content and heat treatment. *Journal of Food Science*, 63, 660-664.
- Lucey, J. A., Munro, P. A., & Singh, H. (1999). Effects of heat treatment and whey protein addition on the rheological properties and structure of acid skim milk gels. *International Dairy Journal*, 9, 275-279.
- Lucey, J. A., Tamehana, M., Singh, H., & Munro, P. A. (1998b). Effect of interactions between denatured whey proteins and casein micelles on the formation and rheological properties of acid skim milk gels. *Journal of Dairy Research*, 65, 555-567.
- Lucey, J. A., Teo, C. T., Munro, P. A., & Singh, H. (1997). Rheological properties at small (dynamic) and large (yield) deformations of acid gels made from heated milk. *Journal of Dairy Research*, 64, 591-600.

- Xu, Z., & Raphaelides, S. N. (1998). Flow behavior of concentrated starch dispersions using a tube rheometer of novel design. *Journal of Texture Studies*, 29, 1-13.
- Sun W., Yu S.J., Yang X.Q., Wang J.W., Zhang J.B., Zhang Ye., Zheng E.L. (2011). Study on the rheological properties of heat-induced whey protein isolate-dextran conjugate gel. *Food research international*, 44, 3259-3263.
- Tamine, A. Y., & Robinson, R. K. (2007). *Tamine and Robinson's yogurt. Science and technology* (3rd ed.). BocaRaton, Boston, NewYork, Washington, DC: CRC Press.
- Walstra, P., Wouters, J. T. M., & Geurts, T. J. (2006). *Dairy Science and Technology*, (2nd ed). BocaRaton: Taylor&Francis, CRC Press.
- Tabilo-Munizaga, G. & Barbosa-Canovas, G.V. (2005). *Rheology for the food industry*. *Journal of Food Engineering*, 67, 147-156.
- Nielsen, S.S. (1998). *Rheological principles for food analysis*, 2nd edition. (pp. 553-569). Aspen Publishers.
- Steffe, J. F. (1996). *Rheological methods in food process engineering*, 2nd edition. Freeman Press, East Lansing, USA.
- Hamann, D.D. and MacDonald, G.A. 1992. Rheology and texture properties of surimi and surimi-based foods. In: L.C. Lanier & C.M. Lee (Ed). *Surimi technology*. Marcel Dekker. Inc (chapter 7).
- Salaün, F., Mietton, B., & Gaucheron, F. (2005). Buffering capacity of dairy products. *International Dairy Journal*, 15, 95-109.

B. Ελληνική

- Ανυφαντάκης, Ε. Μ. (1994). *Χημεία και Ανάλυση του Γάλακτος*. Εκδόσεις Α. Σταμούλης: Πειραιάς.
- Μάντης, Α. Ι. (2005). *Υγιεινή και Τεχνολογία του Γάλακτος και των Προϊόντων του, 3^η Έκδοση*. Εκδοτικός Οίκος Αδελφών Κυριακίδη, Α.Ε: Αθήνα.
- Καμιναρίδης Σ., Μοάτσου Γ. (2009). *Γαλακτοκομία*. Εκδόσεις Έμβρυο. Αθήνα
- Πετρίδης, Δ. (2000). *Εφαρμοσμένη στατιστική*. Εκδόσεις Όμηρος, Θεσσαλονίκη.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

General Linear Model: τέναρξης G' versus Αναλογία καζ; θερμική επεξ

Factor	Type	Levels	Values
Αναλογία καζ/ωpc	fixed	5	4:0; 3:1; 1:1; 1:3; 0:4
θερμική επεξεργασία	fixed	2	X.Θ.Ε; Μ.Θ.Ε

Analysis of Variance for τέναρξης G', using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS
F				
Αναλογία καζ/ωpc	4	15512483	15512483	3878121
480,45				
θερμική επεξεργασία	1	614672	614672	614672
76,15				
Αναλογία καζ/ωpc*θερμική επεξεργασία	4	1742701	1742701	435675
53,97				
Error	10	80719	80719	8072
Total	19	17950574		

Source	P
Αναλογία καζ/ωpc	0,000
θερμική επεξεργασία	0,000
Αναλογία καζ/ωpc*θερμική επεξεργασία	0,000
Error	
Total	

S = 89,8435 R-Sq = 99,55% R-Sq(adj) = 99,15%

Grouping Information Using Tukey Method and 95,0% Confidence

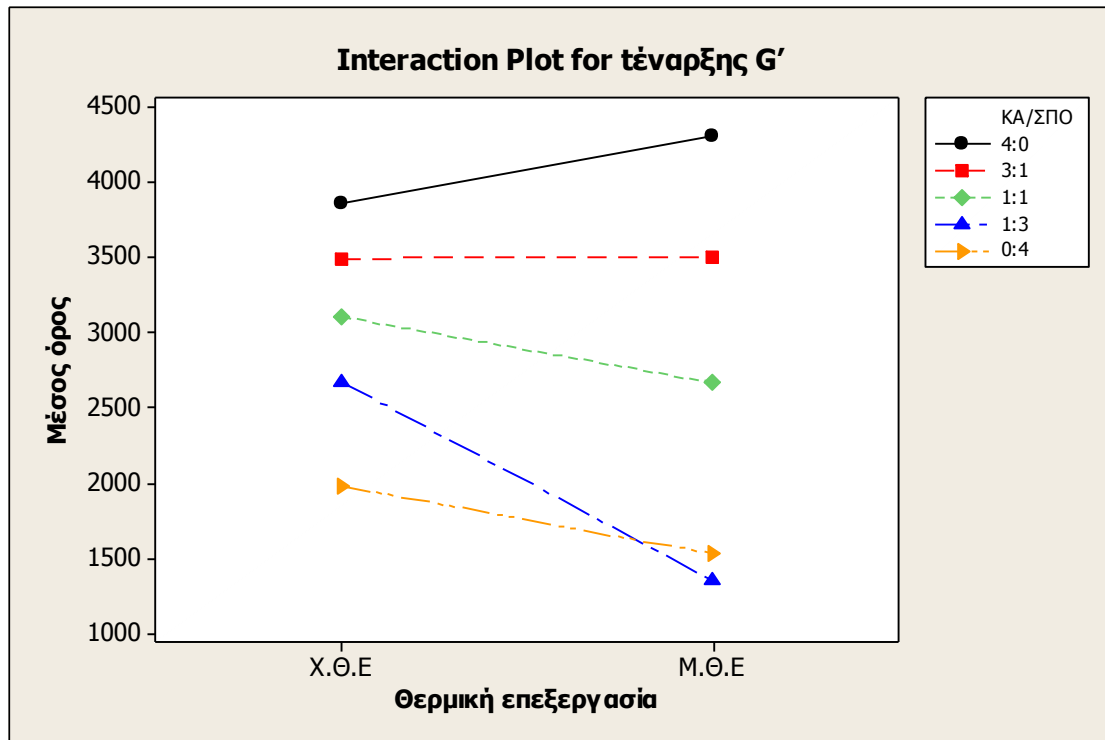
Αναλογία καζ/ωpc			
	N	Mean	Grouping
4:0	4	4094,4	A
3:1	4	3504,6	B
1:1	4	2889,6	C
1:3	4	2013,0	D
0:4	4	1755,0	E

Means that do not share a letter are significantly different.

Grouping Information Using Tukey Method and 95,0% Confidence

θερμική επεξεργασία			
	N	Mean	Grouping
X.Θ.Ε	10	3026,6	A
Μ.Θ.Ε	10	2676,0	B

Means that do not share a letter are significantly different.



Main Effects Plot for τέναρξης G'

Interaction Plot for τέναρξης G'

General Linear Model: pH έναρξης,G versus Αναλογία καζ; θερμική επεξ

Factor	Type	Levels	Values
Αναλογία καζ/ωpc	fixed	5	4:0; 3:1; 1:1; 1:3; 0:4
θερμική επεξεργασία	fixed	2	Χ.Θ.Ε; Μ.Θ.Ε

Analysis of Variance for pH έναρξης,G, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS
F				
Αναλογία καζ/ωpc	4	0,241670	0,241670	0,060418
44,59				
θερμική επεξεργασία	1	0,235445	0,235445	0,235445
173,76				
Αναλογία καζ/ωpc*θερμική επεξεργασία	4	0,037830	0,037830	0,009458
6,98				
Error	10	0,013550	0,013550	0,001355
Total	19	0,528495		

Source	P
Αναλογία καζ/ωpc	0,000
θερμική επεξεργασία	0,000
Αναλογία καζ/ωpc*θερμική επεξεργασία	0,006
Error	
Total	

S = 0,0368103 R-Sq = 97,44% R-Sq(adj) = 95,13%

Grouping Information Using Tukey Method and 95,0% Confidence

Αναλογία

καζ/ωpc	N	Mean	Grouping
1:3	4	5,5	A
0:4	4	5,3	B
1:1	4	5,3	B C
3:1	4	5,2	C D
4:0	4	5,2	D

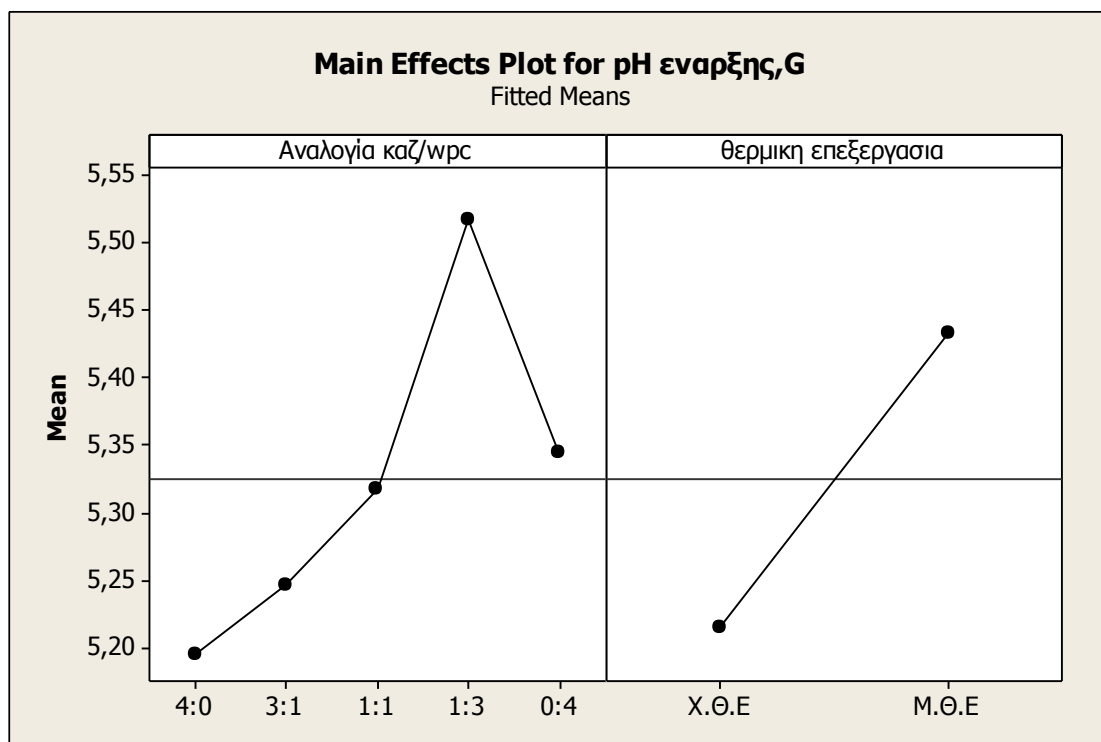
Means that do not share a letter are significantly different.

Grouping Information Using Tukey Method and 95,0% Confidence

θερμικη

επεξεργασια	N	Mean	Grouping
Μ.Θ.Ε	10	5,4	A
Χ.Θ.Ε	10	5,2	B

Means that do not share a letter are significantly different.



Main Effects Plot for pH αναρξης,G

Interaction Plot for pH αναρξης,G

General Linear Model: max G versus Αναλογία καζ/ωpc; θερμικη επεξεργασια

Factor	Type	Levels	Values
Αναλογία καζ/ωpc	fixed	5	4:0; 3:1; 1:1; 1:3; 0:4
θερμικη επεξεργασια	fixed	2	Χ.Θ.Ε; Μ.Θ.Ε

Analysis of Variance for max G, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F
Αναλογία καζ/ωpc	4	60393,1	60393,1	15098,3	1603,13
θερμική επεξεργασία	1	2332,8	2332,8	2332,8	247,70
Αναλογία καζ/ωpc*θερμική επεξεργασία	4	3461,2	3461,2	865,3	91,88
Error	10	94,2	94,2	9,4	
Total	19	66281,3			

Source	P
Αναλογία καζ/ωpc	0,000
θερμική επεξεργασία	0,000
Αναλογία καζ/ωpc*θερμική επεξεργασία	0,000
Error	
Total	

S = 3,06888 R-Sq = 99,86% R-Sq(adj) = 99,73%

Grouping Information Using Tukey Method and 95,0% Confidence

Αναλογία				
καζ/ωpc	N	Mean	Grouping	
4:0	4	158,4	A	
3:1	4	88,9	B	
1:1	4	46,9	C	
1:3	4	26,4	D	
0:4	4	1,9	E	

Means that do not share a letter are significantly different.

Grouping Information Using Tukey Method and 95,0% Confidence

θερμική				
επεξεργασία	N	Mean	Grouping	
M.Θ.E	10	75,3	A	
X.Θ.E	10	53,7	B	

Means that do not share a letter are significantly different.



Main Effects Plot for max G

Interaction Plot for max G

General Linear Model: t G max versus Αναλογία καζ/ωpc; θερμική επεξεργασία

Factor	Type	Levels	Values
Αναλογία καζ/ωpc	fixed	5	4:0; 3:1; 1:1; 1:3; 0:4
θερμική επεξεργασία	fixed	2	X.Θ.Ε; Μ.Θ.Ε

Analysis of Variance for t G max, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS
Αναλογία καζ/ωpc	4	111629094	111629094	27907274
θερμική επεξεργασία	1	1016103	1016103	1016103
Αναλογία καζ/ωpc*θερμική επεξεργασία	4	12552690	12552690	3138173
Error	10	483374	483374	48337
Total	19	125681262		

Source	F	P
Αναλογία καζ/ωpc	577,34	0,000
θερμική επεξεργασία	21,02	0,001
Αναλογία καζ/ωpc*θερμική επεξεργασία	64,92	0,000
Error		
Total		

S = 219,858 R-Sq = 99,62% R-Sq(adj) = 99,27%

Unusual Observations for t G max

Obs	t G max	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
19	3780,0	4230,0	155,5	-450,0	-2,89 R

20 4680,0 4230,0 155,5 450,0 2,89 R

R denotes an observation with a large standardized residual.

Grouping Information Using Tukey Method and 95,0% Confidence

Αναλογία

καζ/ωpc	N	Mean	Grouping
4:0	4	10339,4	A
3:1	4	8639,6	B
1:1	4	7288,1	C
1:3	4	5175,0	D
0:4	4	3735,0	E

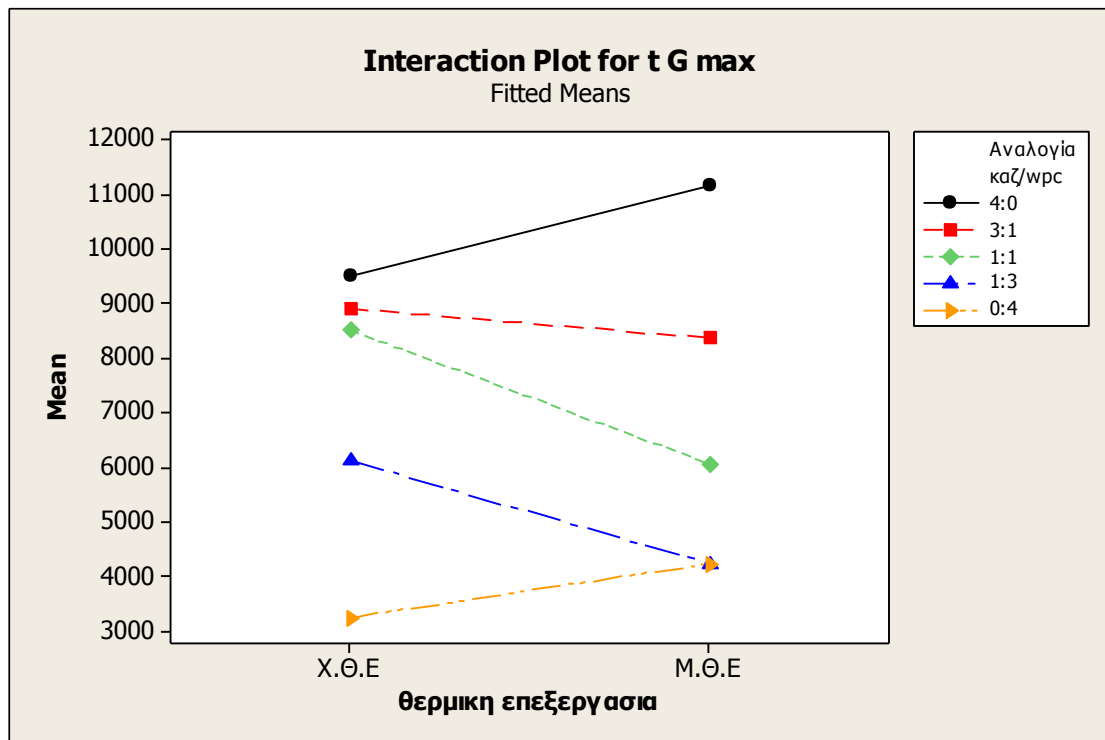
Means that do not share a letter are significantly different.

Grouping Information Using Tukey Method and 95,0% Confidence

θερμικη επεξεργασια

επεξεργασια	N	Mean	Grouping
Χ.Θ.Ε	10	7260,8	A
Μ.Θ.Ε	10	6810,0	B

Means that do not share a letter are significantly different.



Main Effects Plot for t G max

Interaction Plot for t G max

General Linear Model: pH G max versus Αναλογια καζ/ωpc; θερμικη επεξεργα

Factor	Type	Levels	Values
Αναλογια καζ/ωpc	fixed	5	4:0; 3:1; 1:1; 1:3; 0:4

θερμική επεξεργασία fixed 2 X.Θ.Ε; Μ.Θ.Ε

Analysis of Variance for pH G max, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F
Αναλογία καζ/ωpc	4	0,70965	0,70965	0,17741	117,10
θερμική επεξεργασία	1	0,19012	0,19013	0,19013	125,50
Αναλογία καζ/ωpc*θερμική επεξεργασία	4	0,05745	0,05745	0,01436	9,48
Error	10	0,01515	0,01515	0,00152	
Total	19	0,97238			

Source	P
Αναλογία καζ/ωpc	0,000
θερμική επεξεργασία	0,000
Αναλογία καζ/ωpc*θερμική επεξεργασία	0,002
Error	
Total	

S = 0,0389230 R-Sq = 98,44% R-Sq(adj) = 97,04%

Grouping Information Using Tukey Method and 95,0% Confidence

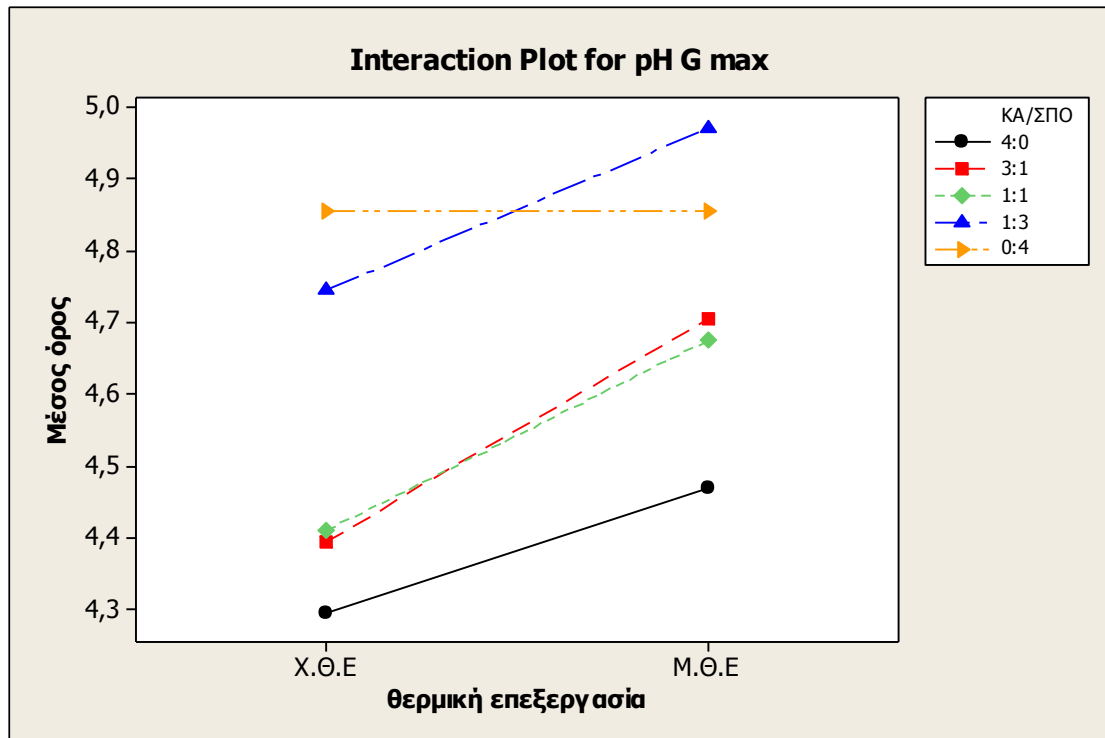
Αναλογία καζ/ωpc	N	Mean	Grouping
1:3	4	4,9	A
0:4	4	4,9	A
3:1	4	4,5	B
1:1	4	4,5	B
4:0	4	4,4	C

Means that do not share a letter are significantly different.

Grouping Information Using Tukey Method and 95,0% Confidence

θερμική επεξεργασία	N	Mean	Grouping
Μ.Θ.Ε	10	4,7	A
Χ.Θ.Ε	10	4,5	B

Means that do not share a letter are significantly different.



Main Effects Plot for pH G max

Interaction Plot for pH G max

General Linear Model: $\tan\delta$ versus Αναλογία καζ/ωpc; θερμική επεξεργασία

Factor	Type	Levels	Values
Αναλογία καζ/ωpc	fixed	5	4:0; 3:1; 1:1; 1:3; 0:4
θερμική επεξεργασία	fixed	2	X.Θ.E; M.Θ.E

Analysis of Variance for $\tan\delta$, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS
F				
Αναλογία καζ/ωpc	4	0,150400	0,150400	0,037600
940,00				
θερμική επεξεργασία	1	0,008000	0,008000	0,008000
200,00				
Αναλογία καζ/ωpc*θερμική επεξεργασία	4	0,007400	0,007400	0,001850
46,25				
Error	10	0,000400	0,000400	0,000040
Total	19	0,166200		

Source	P
Αναλογία καζ/ωpc	0,000
θερμική επεξεργασία	0,000
Αναλογία καζ/ωpc*θερμική επεξεργασία	0,000
Error	
Total	

S = 0,00632456 R-Sq = 99,76% R-Sq(adj) = 99,54%

Unusual Observations for tanδ

Obs	tanδ	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
7	0,160000	0,150000	0,004472	0,010000	2,24 R
8	0,140000	0,150000	0,004472	-0,010000	-2,24 R

R denotes an observation with a large standardized residual.

Grouping Information Using Tukey Method and 95,0% Confidence

Αναλογία

καζ/ωpc	N	Mean	Grouping
3:1	4	0,3	A
4:0	4	0,3	A
1:1	4	0,3	A
1:3	4	0,2	B
0:4	4	0,0	C

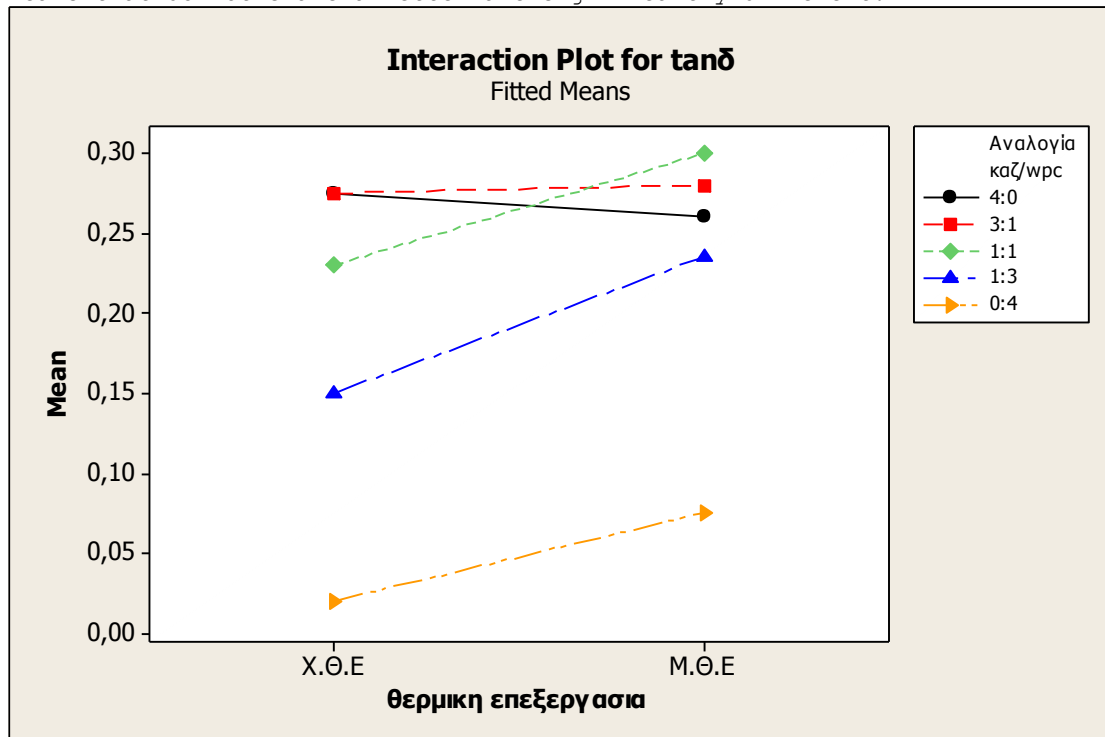
Means that do not share a letter are significantly different.

Grouping Information Using Tukey Method and 95,0% Confidence

θερμικη

επεξεργασια	N	Mean	Grouping
Μ.Θ.Ε	10	0,2	A
Χ.Θ.Ε	10	0,2	B

Means that do not share a letter are significantly different.



Main Effects Plot for tanδ

Interaction Plot for tanδ

