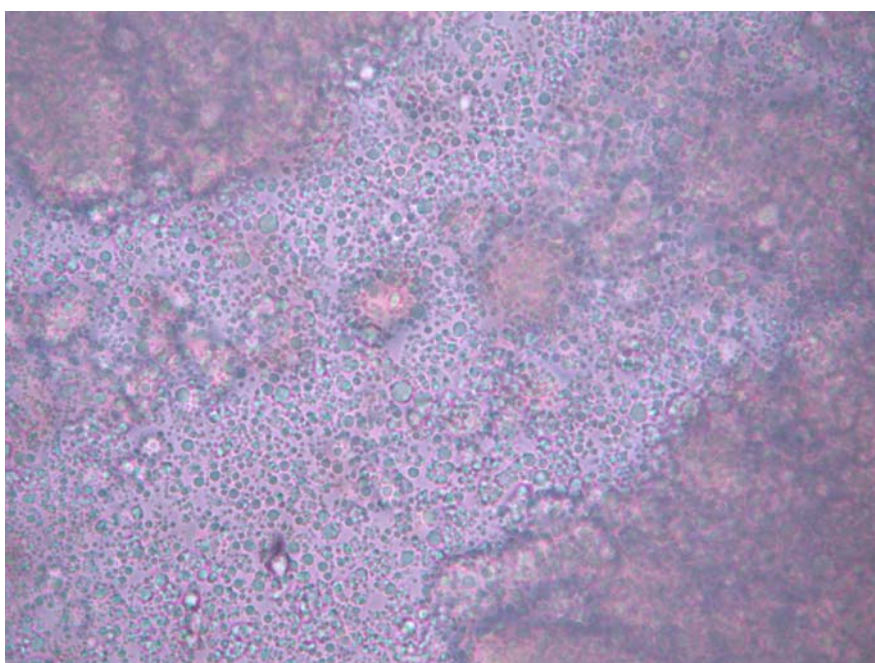




ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΑΝΩΤΑΤΟ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



**ΚΡΟΚΙΔΩΣΗ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ ΥΠΟ ΤΗΝ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΥΞΙΝΗΣ:
ΡΕΟΛΟΓΙΑ & ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ**

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ:
ΞΕΝΤΕ ΕΛΕΝΗ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
ΡΙΤΖΟΥΛΗΣ ΧΡΗΣΤΟΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2009

Ευχαριστίες

Αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω όλους εκείνους που συντέλεσαν με τον δικό τους τρόπο στην εκπόνηση αυτής της πτυχιακής εργασίας.

Πρώτον απ' όλους θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Χ. Ριτζούλη, για το ενδιαφέρον που επέδειξε, για τη βοήθεια και τις συμβουλές, που συνεχώς μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Εν συνεχεία θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Γ. Δημητρέλη, τον κ. Σ. Εξαρχόπουλο και τον κ. Γ. Βλαχάβα για τη βοήθεια και την καθοδήγηση που μου παρείχαν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γ. Μανουσάκη για την βοήθειά του και για την ηθική συμπαράσταση.

Περίληψη

Η συμπεριφορά γαλακτωμάτων ελαίου σε νερό υπό την επίδραση της γλυκοπρωτεΐνης της σιέλου, της μυξίνης, μελετάται με ρεολογικές μεθόδους σε πειράματα τα οποία πραγματοποιήθηκαν στο τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων του ΑΤΕΙ – Θεσσαλονίκης. Τα αποτελέσματα συσχετίζουν φαινόμενα κροκίδωσης υπό την επίδραση της γλυκοπρωτεΐνης με την ανάπτυξη μικροδομών από το διαχωρισμό των φάσεων κατά την παραπάνω κροκίδωση. Οι παραπάνω μικροδομές σε συσχετισμό με τη ρεολογία μπορούν να δώσουν εξηγήσεις στις σχέσεις αιτίου – αιτιατού στην κιναισθητική αντίληψη του κρεμώδους των τροφίμων στο στόμα.

Οι πειραματικές διαδικασίες που πραγματοποιήθηκαν ήταν οι εξής:

- ❖ Μέτρηση μεγέθους σταγονιδίων των γαλακτωμάτων στο Mastersizer 2000
- ❖ Μέτρηση φαινομενικού ιξώδους των γαλακτωμάτων στο ιξωδόμετρο TR-1
- ❖ Μέτρηση τελεστών ρεολογικής συμπεριφοράς των γαλακτωμάτων στο δυναμικό ρεόμετρο υοειδή σωλήνα

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την δράση της μυξίνης συνοψίζονται ως εξής:

- ❖ Προκαλεί στα γαλακτώματα κροκίδωση
- ❖ Συντελεί στην αύξηση της απόλυτης τιμής του φαινομενικού ιξώδους τους
- ❖ Συμβάλει στην αλλαγή της ρεολογικής τους συμπεριφοράς
- ❖ Οδηγεί στην εμφάνιση του φαινομένου της αποκορύφωσης

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	1
2. Γενικά χαρακτηριστικά γαλακτωμάτων	2
2.1 Σταθερότητα γαλακτωμάτων	3
2.1.1 Θερμοδυναμική αστάθεια	4
2.1.2 Κινητική σταθερότητα	4
2.1.3 Βαρυτικός διαχωρισμός	5
2.1.4 Θρόμβωση.....	5
2.1.5 Συνένωση	6
2.1.6 Ωρίμανση Ostwald.....	7
2.1.7 Αναστροφή φάσεων	7
2.1.8 Χημική και βιοχημική σταθερότητα	8
2.2 Μοριακές αλληλεπιδράσεις	9
2.3 Κolloειδής αλληλεπιδράσεις	10
2.3.1 Δυνάμεις van der Waals.....	10
2.3.2 Ηλεκτροστατικές δυνάμεις	11
2.4 Επιφανειοδραστικές ουσίες	12
2.4.1 Μοριακά χαρακτηριστικά	12
2.4.2 Λειτουργικές ιδιότητες.....	13
2.4.2.1 Κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης.....	13
2.4.4.2 Σημείο Kraft.....	14
2.4.4.3 Διαλυτοποίηση επιφανειοδραστικών ουσιών	14
2.5 Διεπιφανειακές ιδιότητες	14
2.5.1 Μοριακή βάση των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας.....	15
2.5.1.1 Διεπιφάνεια μεταξύ δύο υγρών.....	15
2.5.1.2 Διεπιφάνεια μεταξύ δύο υγρών με προσροφημένους γαλακτωματοποιητές	16
2.5.1.3 Σύσταση της διεπιφάνειας και ανταγωνιστική προσρόφηση.....	17
2.6 Ρεολογία.....	18
2.6.1 Παράγοντες που καθορίζουν τη ρεολογία των γαλακτωμάτων.....	20
2.6.1.1 Κλάσμα όγκου διεσπαρμένης φάσης.....	20
2.6.1.2 Ρεολογία των φάσεων	20
2.6.1.3 Μέγεθος σταγονιδίων	20
2.6.1.4 Κolloειδής αλληλεπιδράσεις	21
2.6.1.5 Φορτίο σωματιδίων	21
2.7 Πρωτεΐνες στα τρόφιμα	21
2.1.7 Δομή πρωτεϊνών	22
2.7.2 Λειτουργικές ιδιότητες.....	23
2.7.3 Καζεΐνες.....	23
2.7.4 Μυξίνη	24
3. Σκοπός.....	25
4. Υλικά και Μέθοδοι	26
4.1 Υλικά	26
4.2 Όργανα μέτρησης	26
4.2.1 Mastersizer.....	27
4.2.1.1 Γενικές αρχές	27
4.2.1.2 Αρχή λειτουργίας του Mastersizer 2000.....	27
4.2.2 Ίξωδόμετρο TR-1	28

4.2.2.1. Περιγραφή του ιξωδομέτρου	28
4.2.2.2 Επεξεργασία μετρήσεων	30
4.2.3 Δυναμικό ρεόμετρο υοειδή σωλήνα	33
4.2.3.1 Περιγραφή του οργάνου	33
4.2.3.2 Αρχή λειτουργίας ρεομέτρου	36
4.2.3.3 Μαθηματικές σχέσεις	37
4.2.4 Υπερηχητικός αναδευτήρας	40
4.3 Πειραματική διαδικασία	40
5. Αποτελέσματα – συζήτηση	42
5.1 Προσδιορισμός χρόνου ομογενοποίησης	42
5.2 Επίδραση μυξίνης	43
5.2.1 Μεταβολή διαμέτρου σωματιδίων	43
5.2.2 Ιξώδες	44
5.2.3 Δυναμική ρεολογική συμπεριφορά	46
6. Συμπεράσματα	49
7. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	50
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	54
Μετρήσεις διαμέτρου σωματιδίων	54
Μετρήσεις ιξωδομέτρου TR-1	54
Μετρήσεις ρεομέτρου υοειδούς σωλήνα	57

1. Εισαγωγή

Η επιστήμη των γαλακτωμάτων αποτελεί ένα σύνθετο αντικείμενο το οποίο συνδυάζει τη χημεία, τη φυσική και τη μηχανική. Σκοπός της είναι η βελτίωση της ποιότητας των τροφίμων μέσω της χρήσης των αρχών και τεχνικών που την διέπουν. Πολλά φυσικά καθώς και επεξεργασμένα τρόφιμα αποτελούνται μερικώς είτε εξ' ολοκλήρου από γαλακτώματα ή έχουν υπάρξει σε κατάσταση γαλακτωματοποίησης σε κάποια χρονική στιγμή κατά τη διάρκεια της παραγωγής τους. Στα τρόφιμα αυτά συμπεριλαμβάνονται το γάλα, το βούτυρο, η μαργαρίνη, η μαγιονέζα, το παγωτό και οι σάλτσες. Προϊόντα όπως αυτά παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία διαφορετικών φυσικοχημικών και οργανοληπτικών χαρακτηριστικών, όπως είναι η εμφάνιση, το άρωμα, η υφή, η γεύση και ο χρόνος ζωής (McClements, 1999).

Η παρουσία της γλυκοπρωτεΐνης μυξίνης στη σίελο επηρεάζει την αντίληψη της υφής των τροφίμων και γι' αυτό γίνεται μελέτη της επίδρασής της στη ρεολογική συμπεριφορά των γαλακτωμάτων.

2. Γενικά χαρακτηριστικά γαλακτωμάτων

Ο όρος γαλάκτωμα αναφέρεται σε ένα μίγμα δυο μη μιγνυόμενων υγρών, συνήθως νερό και έλαιο, με το ένα από τα δύο να βρίσκεται διεσπαρμένο στο άλλο υπό τη μορφή μικρών σφαιρικών σταγονιδίων. Στα περισσότερα τρόφιμα η διάμετρος των σταγονιδίων κυμαίνεται μεταξύ 0,1 και 100 μm. Τα γαλακτώματα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σύμφωνα με τη διασπορά της λιπαρής και υδατικής φάσης. Ένα σύστημα που αποτελείται από σταγονίδια λίπους διεσπαρμένα σε μια υδατική φάση καλείται γαλάκτωμα ελαίου σε νερό (O/W), όπως είναι το γάλα και η μαγιονέζα. Από την άλλη, ένα σύστημα που αποτελείται από σταγονίδια νερού διεσπαρμένα σε μια ελαιώδη φάση καλείται γαλάκτωμα νερού σε έλαιο (W/O), όπως η μαργαρίνη και το βούτυρο. Τα σωματίδια που βρίσκονται σε διασπορά αποτελούν την διεσπαρμένη ή εσωτερική φάση ενώ το υγρό που τα περιβάλλει ονομάζεται συνεχής ή εξωτερική φάση. Επίσης είναι δυνατή η παρασκευή πολλαπλών γαλακτωμάτων, όπως γαλάκτωμα ελαίου σε νερό σε λάδι (O/W/O) και γαλάκτωμα νερού σε λάδι, σε νερό (W/O/W) (McClements, 1999; Dickinson, 1992).

Η διαδικασία της μετατροπής δυο ξεχωριστών μη μιγνυόμενων υγρών σε γαλάκτωμα καθώς και η μείωση του μεγέθους των σταγονιδίων σε ένα ήδη υπάρχον γαλάκτωμα ονομάζεται ομογενοποίηση. Στη βιομηχανία τροφίμων, χρησιμοποιούνται συσκευές που καλούνται ομογενοποιητές οι οποίες υποβάλουν τα υγρά σε έντονη μηχανική ανάδευση. Είναι δυνατόν να σχηματιστεί ένα γαλάκτωμα ομογενοποιώντας καθαρό νερό και έλαιο αλλά οι δύο φάσεις θα διαχωριστούν άμεσα σχηματίζοντας ένα σύστημα αποτελούμενο από ένα στρώμα ελαίου πάνω από ένα στρώμα νερού. Αυτό συμβαίνει γιατί η επαφή μεταξύ των μορίων νερού και ελαίου είναι ενεργειακά μη προτιμητέα με αποτέλεσμα τα σταγονίδια του ελαίου να ενώνονται μεταξύ τους και να διαχωρίζονται από τα μόρια του νερού. Υπό αυτές τις συνθήκες τα γαλακτώματα θεωρούνται ασταθή θερμοδυναμικά συστήματα (McClements, 1999).

Για να σχηματιστούν κινητικά σταθερά γαλακτώματα για ένα εύλογο χρονικό διάστημα (από μερικές ημέρες έως κάποια χρόνια) χρησιμοποιούνται ουσίες γνωστές ως γαλακτωματοποιητές. Πρόκειται για επιφανειοδραστικά μόρια τα οποία προσροφώνται στην επιφάνεια των σχηματιζόμενων σταγονιδίων κατά τη διάρκεια της ομογενοποίησης, σχηματίζοντας μια προστατευτική μεμβράνη αποτρέποντας τα

σταγονίδια να έρθουν τόσο κοντά ώστε να σχηματίζουν συσσωματώματα. Οι περισσότεροι γαλακτωματοποιητές είναι αμφίφιλα μόρια, δηλαδή έχουν πολικές και μη πολικές περιοχές στο ίδιο μόριο. Οι πιο κοινοί απ' αυτούς που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων είναι αμφιφιλικές πρωτεΐνες και φωσφολιπίδια (Krog, 1997).

2.1 Σταθερότητα γαλακτωμάτων

Ο όρος σταθερότητα γαλακτώματος αναφέρεται στην ικανότητά του να αντιστέκεται στις αλλαγές των ιδιοτήτων του με την πάροδο του χρόνου. Όσο πιο σταθερό είναι ένα γαλάκτωμα τόσο πιο αργά μεταβάλλονται οι ιδιότητες του. Διάφορες φυσικές και χημικές διεργασίες καθώς και μικροβιολογικοί παράγοντες μπορούν να προκαλέσουν μεταβολές στη σταθερότητα αυτή. Η φυσική αστάθεια έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της χωρικής κατανομής και της οργάνωσης της μοριακής δομής. Η κρέμωση, η συνένωση, η θρόμβωση, η αναστροφή φάσεων και η ωρίμανση Ostwald είναι παραδείγματα φυσικής αστάθειας. Απ' την άλλη η χημική αστάθεια έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της χημικής δομής των μορίων, όπως είναι η οξείδωση και η υδρόλυση (McClements, 1999; Dickinson, 1992).

Η χρονική περίοδος για την οποία ένα γαλάκτωμα πρέπει να παραμένει σταθερό εξαρτάται από τη φύση του τροφίμου. Μερικά γαλακτώματα εμφανίζονται στα ενδιάμεσα στάδια της παραγωγής ενός προϊόντος και έτσι ο χρόνος σταθερότητας τους δεν απαιτείται να είναι μεγάλος, όπως για παράδειγμα το ωμό μίγμα των αρτοσκευασμάτων. Αντιθέτως τρόφιμα, όπως η μαγιονέζα, πρέπει να παραμείνουν σταθερά για μεγάλο χρονικό διάστημα πριν την κατανάλωση τους (Dickinson, 1992).

Αναφορικά με την σταθερότητα θα πρέπει να γίνει διαχωρισμός μεταξύ της θερμοδυναμικής και της κινητικής σταθερότητας. Η μεταβολή της θερμοδυναμικής σταθερότητας ευθύνεται για το αν θα συμβεί ή όχι μια δεδομένη διαδικασία. Το δε ρυθμό της εξέλιξης της διαδικασίας διέπει η μεταβολή της κινητικής σταθερότητας (Dickinson, 1992).

Όλα τα γαλακτώματα είναι θερμοδυναμικά ασταθή συστήματα και σε βάθος χρόνου διαχωρίζονται. Γι' αυτό οι διαφορές στην κινητική σταθερότητα είναι υπεύθυνες κατά κύριο λόγο για το εύρος των διαφορετικών χαρακτηριστικών που παρουσιάζονται (McClements, 1999).

2.1.1 Θερμοδυναμική αστάθεια

Η θερμοδυναμική αστάθεια ενός γαλακτώματος επιδεικνύεται ξεκάθαρα με την ανάδευση σε ένα κλειστό δοχείο καθαρού νερού και ελαίου και την παρατήρηση των αλλαγών στην εμφάνιση του συστήματος με την πάροδο του χρόνου. Το αρχικά διαμορφωμένο αδιάφανο γαλάκτωμα διαχωρίζεται μέχρι μια στρώση ελαίου εμφανιστεί στην επιφάνεια του νερού. Η προέλευση της αστάθειας αυτής αναδεικνύεται από τη σύγκριση της ελεύθερης ενέργειας ενός συστήματος αποτελούμενο από μια ελαιώδη και μια υδατική φάση, πριν και μετά την γαλακτωματοποίηση. Η ελεύθερη ενέργεια που σχετίζεται με την δημιουργία ενός γαλακτώματος δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta G = \gamma \Delta A,$$

όπου γ είναι η διεπιφανειακή τάση και ΔA η μεταβολή της διεπιφάνειας.

Από αυτήν προκύπτει ότι η δημιουργία ενός γαλακτώματος είναι πάντοτε θερμοδυναμικώς μη προτιμητέα, λόγω της αύξησης της διεπιφάνειας μετά την γαλακτωματοποίηση (McClements, 1999).

2.1.2 Κινητική σταθερότητα

Η σπουδαιότητα της επίδρασης της κινητικής σταθερότητας μπορεί να υπογραμμιστεί συγκρίνοντας γαλακτώματα μεγάλης χρονικά σταθερότητας με την ίδια σύσταση αλλά διαφορετικού μεγέθους σταγονιδίων. Το γαλάκτωμα που περιέχει τα μικρότερα σταγονίδια έχει συνήθως περισσότερο χρόνο ζωής (μεγαλύτερη κινητική σταθερότητα) παρόλο που είναι περισσότερο θερμοδυναμικά ασταθές λόγω της μεγαλύτερης διεπιφάνειας (ΔA). Παρόλο που τα γαλακτώματα βρίσκονται σε θερμοδυναμικά ασταθή κατάσταση, τα περισσότερα από αυτά παραμένουν κινητικώς σταθερά για μήνες ή και για χρόνια. Η σταθερότητα αυτή μπορεί να αποδοθεί στην ενέργεια ενεργοποίησης (ΔG^*), η οποία θα πρέπει να ξεπεραστεί πριν το γαλάκτωμα φτάσει στην περισσότερο επιθυμητή θερμοδυναμικά κατάσταση. Για να είναι το γαλάκτωμα κινητικά σταθερό θα πρέπει η ενέργεια ενεργοποίησης να είναι αρκετά μεγαλύτερη από την θερμική ενέργεια του συστήματος (kT) (McClements, 1999).

2.1.3 Βαρυτικός διαχωρισμός

Τα σταγονίδια ενός γαλακτώματος έχουν διαφορετική πυκνότητα από εκείνη του υγρού που τα περιβάλλει κι έτσι ασκείται σε αυτά εκτός από την βαρυτική δύναμη και η άνωση. Εάν η πυκνότητα των σταγονιδίων είναι μικρότερη από αυτήν του περιβάλλοντος υγρού τότε αυτά έχουν την τάση να κινούνται προς τα επάνω. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται κρέμωση. Αντίθετα, εάν η πυκνότητά τους είναι μεγαλύτερη από του υγρού, κινούνται προς τα κάτω και τότε το φαινόμενο καλείται κατακάθιση (Dickinson, 1992).

Οι πυκνότητες των περισσότερων εδωδιμων ελαίων είναι χαμηλότερες από του νερού, έτσι τα μόρια των ελαίων έχουν την τάση να συγκεντρώνονται στο ανώτερο μέρος των γαλακτωμάτων. Κατά συνέπεια, τα σταγονίδια σε ένα γαλάκτωμα ελαίου σε νερό (O/W) έχουν την τάση να κινούνται ανοδικά εμφανίζοντας το φαινόμενο της κρέμωσης ενώ τα σταγονίδια σε ένα γαλάκτωμα νερού σε έλαιο (W/O) τείνουν να καθιζάνουν, εμφανίζοντας το φαινόμενο της κατακάθισης (Dickinson, 1992).

Το φαινόμενο του βαρυτικού διαχωρισμού επηρεάζει αρνητικά τόσο την ποιότητα όσο και την εμφάνιση των τροφίμων. Ο καταναλωτής περιμένει από ένα τρόφιμο να είναι ομογενές, οπότε η εμφάνιση ενός αδιαφανούς ελαιώδους στρώματος δεν είναι επιθυμητή. Αρνητικά αποτελέσματα παρουσιάζονται και στην γεύση καθώς ένα γαλάκτωμα που έχει υποστεί κρέμωση θα παρουσιάζει ιδιαίτερα λιπαρή αίσθηση στο στόμα όταν καταναλώνεται το ανώτερο τμήμα του και αντίστοιχα υδαρή αίσθηση όταν καταναλώνεται το κατώτερο τμήμα του (McClements, 1999).

2.1.4 Θρόμβωση

Τα σταγονίδια ενός γαλακτώματος βρίσκονται σε συνεχή κίνηση λόγω της επίδρασης της θερμικής ενέργειας, της βαρύτητας ή άλλων μηχανικών δυνάμεων. Καθώς κινούνται συγκρούονται με τα γειτονικά τους σταγονίδια και είτε παραμένουν χωριστά είτε συσσωματώνονται. Θρόμβωση είναι η αντιστρεπτή διαδικασία κατά την οποία δυο ή περισσότερα σταγονίδια ενώνονται σχηματίζοντας ένα συσσωμάτωμα χαλαρών δομών, τύπου τσαμπιού ενός σταφυλιού, όπου οι αρχικές σταγόνες διατηρούν την ταυτότητά τους (Παναγιώτου, 1998; McClements, 1999).

Ανάλογα με την φύση του τροφίμου, η θρόμβωση μπορεί να είτε επιθυμητή είτε επιζήμια για την ποιότητά του. Η θρόμβωση επιταχύνει το ρυθμό του βαρυτικού

διαχωρισμού σε αραιά γαλακτώματα, κάτι που είναι ανεπιθύμητο καθώς μειώνεται ο χρόνος ζωής του τροφίμου. Επίσης προκαλεί αύξηση του ιξώδους του γαλακτώματος και μπορεί να οδηγήσει ακόμα και στο σχηματισμό πηκτής. Ορισμένα τρόφιμα θα πρέπει να έχουν χαμηλό ιξώδες, έτσι η θρόμβωση στην περίπτωση αυτή είναι επιζήμια. Σε άλλα όμως προϊόντα, μια ελεγχόμενου βαθμού θρόμβωση μπορεί να είναι επιθυμητή καθώς οδηγεί στην εμφάνιση της κατάλληλης υφής (McClements, 1999).

Η εμφάνιση, η υφή και η σταθερότητα των γαλακτωμάτων επηρεάζονται ιδιαίτερα από τα χαρακτηριστικά των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων, όπως τον αριθμό τους, το μέγεθός τους και την ελαστικότητά τους. Η δομή και οι ιδιότητες των συσσωματωμάτων αυτών εξαρτώνται από την φύση των κολλοειδών και των υδροδυναμικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σταγονιδίων καθώς επίσης και από τον μηχανισμό που ευθύνεται για την σύγκρουσή τους (κίνηση Brown, βαρύτητα, μηχανική ανατάραξη) (McClements, 1999).

2.1.5 Συνένωση

Συνένωση είναι η μη αντιστρεπτή διαδικασία κατά την οποία τα σταγονίδια ενός γαλακτώματος ενώνονται σχηματίζοντας ένα μεγαλύτερο σταγονίδιο, με αποτέλεσμα οι σταγόνες να χάνουν την αρχική τους ταυτότητα. Αυτός είναι ο κύριος μηχανισμός μέσω του οποίου ένα γαλάκτωμα μεταβαίνει στην πιο σταθερή θερμοδυναμικά κατάστασή του, λόγω της μείωσης της επιφάνειας επαφής μεταξύ της υδατικής και της ελαιώδους φάσης (McClements, 1999).

Το φαινόμενο της συνένωσης προκαλεί την κρέμωση ή την κατακάθιση πιο γρήγορα, λόγω της αύξησης του μεγέθους των σταγονιδίων. Στα γαλακτώματα ελαίου/νερού, δημιουργείται ένα στρώμα ελαίου στο ανώτερο τμήμα τους, ενώ στα νερού/ελαίου συγκεντρώνεται η υδατική φάση στο κατώτερο μέρος τους (McClements, 1999).

Όσον αφορά το χρόνο ζωής ενός τροφίμου, η συνένωση αποτελεί μια περισσότερο σοβαρή μορφή αστάθειας από ότι η κρέμωση καθώς όταν γίνεται αντιληπτή από τους καταναλωτές κατά κανόνα θεωρείται ιδιαίτερα μη αποδεκτή. Από την άλλη μεριά, η διαδικασία της συνένωσης παρουσιάζει σε ορισμένα τρόφιμα θετικά αποτελέσματα, καθώς εξασφαλίζει την απελευθέρωση της επιθυμητής γεύσης και αρώματος κατά την διάρκεια της μύησης. Η κατανάλωση βουτύρου αφορά το

λιώσιμο του λίπους στο στόμα και την απελευθέρωση των σταγονιδίων του νερού (Dickinson, 1992).

2.1.6 Ωρίμανση Ostwald

Η αύξηση του μεγέθους των μεγαλύτερων σταγόνων εις βάρος των μικρότερων λόγω της μεταφοράς μάζας της διαλυτής διεσπαρμένης φάσης διαμέσου του μέσου διασποράς, ονομάζεται ωρίμανση Ostwald. Αποτελεί ένα αμελητέο φαινόμενο εκτός εάν η διεσπαρμένη φάση είναι έστω και ελάχιστα διαλυτή στη συνεχή φάση του γαλακτώματος.

Τα τριγλυκερίδια είναι ουσιαστικά αδιάλυτα στο νερό και έτσι το φαινόμενο αυτό δεν λαμβάνει χώρα στα περισσότερα τρόφιμα που είναι γαλακτώματα του τύπου ελαίου σε νερό. Το νερό είναι ελάχιστα διαλυτό σε έλαιο τριγλυκεριδίων. Έτσι είναι δυνατόν να συμβεί μερικώς ωρίμανση Ostwald σε γαλακτώματα του τύπου νερό σε έλαιο, παρότι θα επιβραδυνθεί η διαδικασία σχετικά γρήγορα στην περίπτωση όπου το νερό περιέχει άλατα, καθώς τα μικρά ιόντα είναι αδιάλυτα στην ελαιώδη φάση. Τα αιθέρια έλαια όπως είναι το λιμονένιο, είναι αισθητά διαλυτά στο νερό. Έτσι ένα είδος γαλακτώματος του τύπου έλαιο σε νερό που είναι επιρρεπές στην ωρίμανση Ostwald είναι το γαλάκτωμα ελαίου φρούτων όπως το έλαιο πορτοκαλιού, το οποίο χρησιμοποιείται ως αρωματικό των αναψυκτικών ποτών (Dickinson, 1992).

2.1.7 Αναστροφή φάσεων

Η μετατροπή ενός γαλακτώματος του τύπου έλαιο/νερό σε νερό/έλαιο ή αντιστρόφως ονομάζεται αναστροφή φάσεων. Στα τρόφιμα η διαδικασία αυτή δεν συμβαίνει συνήθως αυθόρμητα αλλά απαιτούνται μεγάλες ποσότητες μηχανικής ενέργειας. Αυτό συμβαίνει επειδή η αναστροφή δεν είναι μια απλή φυσική διαδικασία όπως η κρέμωση, η θρόμβωση ή η συνένωση, αλλά ένα πολυσύνθετο φαινόμενο που περιλαμβάνει τόσο όλες τις προαναφερθείσες διαδικασίες όσο και άλλες ακόμα πιο σύνθετες ενδιάμεσες κολλοειδής καταστάσεις (αφροί, πολλαπλά γαλακτώματα) (Dickinson, 1992).

Η αναστροφή φάσεων συνήθως ενεργοποιείται από κάποια αλλαγή στην σύσταση ή στις περιβαλλοντικές συνθήκες ενός γαλακτώματος (κλάσμα όγκου διεσπαρμένης φάσης, τύπος γαλακτωματοποιητή, συγκέντρωση γαλακτωματοποιητή, θερμοκρασία ή μηχανική ανάδευση). Ορισμένα μόνο είδη γαλακτωμάτων είναι ικανά

να υφίστανται αναστροφή φάσης από το να καταστρέφονται τελείως διαχωριζόμενα στις περιεχόμενες τους φάσεις. Αυτά τα γαλακτώματα μπορούν να υπάρξουν σε μια κινητικά σταθερή κατάσταση αφότου έχει λάβει χώρα η αναστροφή φάσεων. Συνήθως είναι απαραίτητη η ανατάραξη του γαλακτώματος κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της αναστροφής γιατί διαφορετικά θα ξεχωρίσουν οι περιεχόμενες σε αυτό φάσεις (Dickinson, 1992; McClements, 1999).

Η αναστροφή φάσεων στα γαλακτώματα των τροφίμων μπορεί να χωριστεί σε 2 κατηγορίες ανάλογα με την προέλευσή της:

- Αναστροφή φάσεων λόγω της επίδρασης των επιφανειοδραστικών ουσιών

Ο τύπος αυτός συμβαίνει σε γαλακτώματα τα οποία σταθεροποιούνται από μικρού μεγέθους επιφανειοδραστικές ουσίες και προκαλείται καθώς αλλάζει η γεωμετρία των επιφανειοδραστικών μορίων. Αυτού του είδους η αναστροφή είναι αναστρέψιμη διαδικασία, καθώς όταν το γαλάκτωμα ψύχεται ή μειώνεται η ιονική ισχύς, το νερό/έλαιο γαλάκτωμα που έχει προκύψει επανέρχεται στην αρχική μορφή έλαιο/νερό (Dickinson, 1992; McClements, 1999).

- Αναστροφή φάσεων λόγω κρυστάλλωσης του ελαίου

Όταν ένα γαλάκτωμα ελαίου/νερού που περιέχει πλήρως υγρά σταγονίδια ψύχεται σε θερμοκρασία όπου τα σταγονίδια μερικώς κρυσταλλώνουν, τότε λαμβάνει χώρα αναστροφή φάσεων και το γαλάκτωμα μετατρέπεται σε νερού/ελαίου. Ο κύριος λόγος για τον οποίο συμβαίνει αυτό το φαινόμενο είναι η μερική συνένωση των σταγονιδίων, σχηματίζοντας έτσι ένα συνεχόμενο δίκτυο κρυστάλλων λίπους στο οποίο παγιδεύονται τα σταγονίδια του νερού. Η διαδικασία αυτή αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα βήματα στην παραγωγή μαργαρίνης και βουτύρου (Dickinson, 1992; McClements, 1999).

2.1.8 Χημική και βιοχημική σταθερότητα

Μια από τις πιο κοινές μορφές χημικής αστάθειας στα τρόφιμα τα οποία περιέχουν έλαια είναι η οξείδωση αυτών. Η οξείδωση οδηγεί στην εμφάνιση δυσάρεστων οσμών και γεύσεων και σε πιθανά προϊόντα τοξικών αντιδράσεων. Επιπρόσθετα μπορεί να διευκολύνει και την φυσική αποσταθεροποίηση ορισμένων γαλακτωμάτων. Για παράδειγμα πολλά από τα προϊόντα της αντίδρασης της οξείδωσης είναι επιφανειοδραστικά, τα οποία είναι ικανά να αλληλεπιδράσουν με την διεπιφανειακή μεμβράνη που περιβάλλει τα σταγονίδια, προκαλώντας τα έτσι να

συνενωθούν. Γίνονται προσπάθειες να καθυστερεί η οξείδωση στα γαλακτώματα με την προσθήκη αντιοξειδωτικών ουσιών ή με τον έλεγχο των συνθηκών αποθήκευσης των τροφίμων.

Οι βιοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα συντελούν κι εκείνες στην μεταβολή των ιδιοτήτων των τροφίμων, οι οποίες είναι δυνατόν να αλλάξουν σημαντικά σε περίπτωση όπου οι προσροφημένες πρωτεΐνες διαρραγούν από την υδρόλυση των ενζύμων (McClements, 1999).

2.2 Μοριακές αλληλεπιδράσεις

Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει σαφώς αντιληπτή η ανάγκη για την καλύτερη κατανόηση από τη βιομηχανία τροφίμων, της μοριακής βάσης των φυσικοχημικών και των οργανοληπτικών ιδιοτήτων των τροφίμων. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή καλύτερης ποιότητας προϊόντων. Μέσα σε ένα γαλάκτωμα τροφίμου τα μόρια μπορούν να αντιδρούν μεταξύ τους σχηματίζοντας διαφορετικές δομικές μονάδες. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες ενός γαλακτώματος εξαρτώνται από τη φύση, τις ιδιότητες και της αλληλεπιδράσεις των σχημάτων που δημιουργούνται από τα μόρια. Η δομική οργάνωση ενός συγκεκριμένου συνόλου μορίων καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τις δυνάμεις που δρουν μεταξύ τους καθώς και από τις συνθήκες που επικρατούν (θερμοκρασία, πίεση) (McClements, 1999).

Εντούτοις, τα τρόφιμα σπανίως βρίσκονται στην πιο θερμοδυναμικά σταθερή κατάσταση. Κατά συνέπεια η δομική οργάνωση των μορίων συχνά καθορίζεται από διάφορους κινητικούς παράγοντες, οι οποίοι τα αποτρέπουν από το να δημιουργήσουν σχηματισμούς με την χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια. Γι' αυτό το λόγο, η οργάνωση των μορίων στα τρόφιμα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την προϊστορία τους, δηλαδή τις θερμοκρασίες, τις πιέσεις και τις μηχανικές δυνάμεις που εξασκήθηκαν κατά τη διάρκεια της ζωής τους (McClements, 1999).

Με στόχο την κατανόηση, την πρόβλεψη και τον έλεγχο της συμπεριφοράς των γαλακτωμάτων των τροφίμων, είναι απαραίτητη η γνώση της προέλευσης και της φύσης των δυνάμεων που ευθύνονται για την συγκράτηση των μορίων μεταξύ τους και του τρόπου που αυτές οι δυνάμεις οδηγούν στην δημιουργία των διαφόρων δομών που απαντώνται στα γαλακτώματα (McClements, 1999).

Οι δυνάμεις που δρουν σε μοριακό επίπεδο είναι ηλεκτρομαγνητικής φύσεως και μπορούν να χωριστούν σε 4 είδη: τις ομοιοπολικές, τις ηλεκτροστατικές, τις

δυνάμεις van der Waals και τις δυνάμεις στερικής επικάλυψης. Παρά το γεγονός ότι δρουν σε εξαιρετικά μικρές αποστάσεις, συχνά μερικών Å, οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι κυρίως υπεύθυνες για τις φυσικοχημικές και οργανοληπτικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων (Dickinson and Stainsby, 1982).

2.3 Κολλοειδής αλληλεπιδράσεις

Τα γαλακτώματα των τροφίμων είναι μικρο-ετερογενή υλικά τα οποία περιέχουν πληθώρα διαφορετικών δομικών μονάδων που διαφέρουν σε μέγεθος, σχήμα, φυσικοχημικές ιδιότητες και περιλαμβάνουν άτομα, μόρια, συσσωματώματα, μικύλια, σταγονίδια, κρυστάλλους και φυσαλίδες αέρα. Πολλές από αυτές τις δομικές μονάδες έχουν τουλάχιστον μια διάσταση η οποία βρίσκεται στο εύρος των κολλοειδών διαστάσεων (μερικά νανόμετρα έως μερικά μικρόμετρα). Τα χαρακτηριστικά των κολλοειδών σωματιδίων και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους ευθύνονται για αρκετές από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές και οργανοληπτικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων (Dickinson and Stainsby, 1982).

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των μορίων μεταξύ τους καθώς και με το μέσο που τα περιβάλλει. Παρόλα αυτά, τα χαρακτηριστικά των αλληλεπιδράσεων μεταξύ κολλοειδών σωματιδίων διαφέρουν συχνά από των αντίστοιχων μοριακών, εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών που παρουσιάζονται λόγω του σχετικά μεγάλου μεγέθους των κολλοειδών σωματιδίων σε σύγκριση με τα μεμονωμένα μόρια (Dickinson and Stainsby, 1982).

Τα κυριότερα είδη αλληλεπιδράσεων είναι οι δυνάμεις van der Waals και οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις.

2.3.1 Δυνάμεις van der Waals

Τα γενικά χαρακτηριστικά αυτών των δυνάμεων είναι τα ακόλουθα:

- η αλληλεπίδραση μεταξύ δυο σταγονιδίων ελαίου ή νερού είναι πάντοτε ελκτική.
- η αλληλεπίδραση γίνεται δυνατώτερη όσο αυξάνει το μέγεθος των σταγονιδίων
- η ένταση της αλληλεπίδρασης εξαρτάται από τις φυσικές ιδιότητες των σταγονιδίων και του περιβάλλοντος υγρού καθώς και από την σύσταση και το

πάχος του στρώματος του προσροφηθέντος γαλακτωματοποιητή (McClements, 1999).

Οι δυνάμεις van der Waals δρουν ανάμεσα σε όλους τους τύπους των κολλοειδών σωματιδίων, επομένως θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τον υπολογισμό του συνολικού δυναμικού μεταξύ των σταγονιδίων του γαλακτώματος. Το γεγονός ότι οι δυνάμεις van der Waals είναι πάντοτε ελκτικές και αρκετά δυνατές, θα δημιουργούσε την τάση στα σταγονίδια να είναι διαρκώς συνενωμένα. Στην πράξη, πολλά γαλακτώματα τροφίμων αντιστέκονται στην συσσωμάτωση των σταγονιδίων τους, πράγμα που υποδηλώνει την ύπαρξη απωστικών δυνάμεων, οι οποίες είναι αρκετά δυνατές ώστε να υπερισχύσουν των δυνάμεων van der Waals. Οι σημαντικότερες από τις απωστικές δυνάμεις είναι οι ηλεκτροστατικές (Friberg, 1997).

2.3.2 Ηλεκτροστατικές δυνάμεις

Τα γενικά χαρακτηριστικά αυτών των δυνάμεων είναι τα ακόλουθα:

- Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις μπορεί να είναι είτε ελκτικές είτε απωστικές ανάλογα με το φορτίο των σταγονιδίων. Είναι κυρίως απωστικές επειδή συνήθως το φορτίο των σταγονιδίων είναι το ίδιο.
- η έντασή τους είναι ανάλογη του μεγέθους των σταγονιδίων του γαλακτώματος.
- Η έντασή τους μειώνεται καθώς διαχωρίζονται τα σταγονίδια.

Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις διαδραματίζουν ένα πολύ σημαντικό ρόλο, καθώς είναι αρκετά δυνατές ώστε να αποτρέψουν τα σταγονίδια από το να συσσωματωθούν, ιδιαίτερα σε γαλακτώματα τα οποία σταθεροποιούνται με την χρήση πρωτεϊνών. Ακόμα επηρεάζουν και μερικές από τις ιδιότητες των γαλακτωμάτων των τροφίμων, όπως είναι ο διαχωρισμός των συστατικών τους και ο ρυθμός ορισμένων χημικών αντιδράσεων. Για παράδειγμα, ο διαχωρισμός ενός ιονισμένου πτητικού συστατικού, όπως είναι το βουτυρικό οξύ, από το υπόλοιπο γαλάκτωμα, ευνοείται από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Το αρνητικά φορτισμένο αυτό συστατικό έλκεται από θετικά φορτισμένα σταγονίδια, προκαλώντας έτσι μείωση της πτητικότητάς του, καταλήγοντας στην ελάττωση του αρώματος. Η οξείδωση των λιπιδίων στα γαλακτώματα έχει συχνά ως καταλύτη πολυσθενή ιόντα, όπως του σιδήρου, τα οποία

βρίσκονται συνήθως παρόντα στην υδατική φάση. Έχει παρατηρηθεί ότι ο ρυθμός της οξειδωσης σε γαλακτώματα του τύπου έλαιο/νερό αυξάνεται όταν τα σταγονίδια έχουν αρνητικό φορτίο, επειδή τα θετικά φορτισμένα ιόντα σιδήρου και τα σταγονίδια ελαίου έλκονται (McClements, 1999).

2.4 Επιφανειοδραστικές ουσίες

Ορισμένες οργανικές ουσίες, όπως τα λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες, έχουν την ικανότητα να διαλύονται τόσο στο νερό όσο και στο λάδι. Το υδρογονανθρακικό μέρος του μορίου διαλύεται στην ελαιώδη φάση, ενώ η πολική ομάδα του (-COOH ή -OH) διαλύεται στο νερό. Όταν τα μόρια αυτά βρεθούν στην διεπιφάνεια νερού/ελαίου, έχουν την τάση να προσανατολίζονται τοποθετώντας την υδρόφιλη ομάδα-κεφαλή στην υδατική φάση και την λιπόφιλη αλυσίδα-ουρά στην ελαιώδη φάση. Οι ουσίες που παρουσιάζουν αυτή την ιδιότητα, ονομάζονται επιφανειοδραστικές (Παναγιώτου, 1998).

Οι προσροφημένες επιφανειοδραστικές ουσίες στην διεπιφάνεια ελαίου/νερού δρουν προστατευτικά με τους ακόλουθους τρόπους:

- μειώνουν τη διεπιφανειακή ενέργεια του συστήματος
- δημιουργούν ένα ανθεκτικό και ιξώδες φράγμα στη διεπιφάνεια, εμποδίζοντας έτσι την συνένωση των σταγονιδίων κατά τη σύγκρουσή τους
- τα ιονικά επιφανειοδραστικά μόρια προσδίδουν ένα φορτίο στη διεπιφάνεια οπότε τα σταγονίδια, ως ομώνυμα φορτισμένα, απωθούνται ενισχύοντας με τον τρόπο αυτό τη σταθερότητά τους (Παναγιώτου, 1998).

2.4.1 Μοριακά χαρακτηριστικά

Ο κύριος ρόλος των επιφανειοδραστικών είναι να ενισχύουν το σχηματισμό και την σταθερότητα των γαλακτωμάτων. Μπορούν όμως να μεταβάλλουν τις ιδιότητες τους με διάφορους τρόπους, όπως αντιδρώντας με πρωτεΐνες ή πολυσακχαρίτες σχηματίζοντας επιφανειοδραστικά μυκίλια ή αλλοιώνοντας τη δομή των κρυστάλλων λίπους. Τα χαρακτηριστικά μιας επιφανειοδραστικής ουσίας εξαρτώνται από τη φύση της ομάδας-κεφαλής και της ομάδας-ουράς. Η ομάδα-κεφαλή μπορεί να είναι ανιονική, κατιονική, μη ιονική ή αμφι-ιονική. Στην βιομηχανία τροφίμων χρησιμοποιούνται επιφανειοδραστικά κυρίως μη ιονικά (μονοακυλογλυκερόλες), ανιονικά (λιπαρά οξέα) ή αμφι-ιονική (λεκιθίνη). Η ομάδα-ουρά συνήθως αποτελείται

από μία ή περισσότερες υδρογονανθρακικές αλυσίδες, με 10 έως 20 άτομα άνθρακα ανά αλυσίδα. Οι αλυσίδες αυτές μπορεί να είναι κορεσμένες ή ακόρεστες, ευθύγραμμες ή διακλαδισμένες, αλειφατικές ή αρωματικές. Τα περισσότερα επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα έχουν είτε μία είτε δύο ευθύγραμμες αλειφατικές αλυσίδες, οι οποίες μπορεί να είναι κορεσμένες ή ακόρεστες (Friberg, 1997; McClements, 1999).

2.4.2 Λειτουργικές ιδιότητες

Οι βασικότερες λειτουργικές ιδιότητες των επιφανειοδραστικών ουσιών είναι η κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης (CMC), το σημείο Kraft και η διαλυτοποίησή τους.

2.4.2.1 Κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης

Ένα επιφανειοδραστικό σχηματίζει μικύλια σε υδατικά διαλύματα, όταν η συγκέντρωσή του υπερβεί ένα κρίσιμο σημείο, γνωστό ως κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης. Κάτω από αυτήν, τα μόρια του επιφανειοδραστικού βρίσκονται διεσπαρμένα κυρίως ως μονομερή, μόλις όμως αυτή ξεπεραστεί, τα πλεονάζοντα μόρια σχηματίζουν μικύλια και η συγκέντρωση του μονομερούς παραμένει σχεδόν σταθερή. Όταν μια επιφανειοδραστική ουσία προστίθεται σε ένα διάλυμα πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης, τότε τείνει να αυξηθεί ο αριθμός των μικυλίων παρά το μέγεθος ή το σχήμα των αυτόνομων μικυλίων (McClements, 1999). Πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης παρατηρούνται απότομες αλλαγές σε διάφορες φυσικές ιδιότητες των επιφανειοδραστικών, όπως η ωσμωτική πίεση, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η επιφανειακή τάση και η θολότητα. Αυτό συμβαίνει επειδή οι ιδιότητες των μορίων όταν είναι διεσπαρμένα μονομερή διαφέρουν από αυτές όταν σχηματίζουν μικύλια. Για παράδειγμα, τα μονομερή είναι αμφίφιλα και έχουν μεγάλη επιφανειακή τάση, ενώ από την άλλη, τα μικύλια έχουν μικρή επιφανειακή τάση, καθώς η επιφάνειά τους είναι καλυμμένη με τις υδρόφιλες ομάδες-κεφαλές (Παναγιώτου, 1998; McClements, 1999).

2.4.4.2 Σημείο Kraft

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες που σχηματίζουν μικύλια πάνω από μια ορισμένη θερμοκρασία εμφανίζουν απότομη αύξηση της διαλυτότητας τους. Η θερμοκρασία αυτή είναι γνωστή ως σημείο Kraft. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι η διαλυτότητα των ανεξάρτητων μονομερών είναι μικρή, ενώ η διαλυτότητα των μικυλίων είναι πολύ μεγάλη. Κάτω από το σημείο Kraft, η διαλυτότητα δεν είναι αρκετή ώστε να δημιουργηθούν μικύλια. Καθώς όμως αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνει και η διαλυτότητα μέχρις ότου να πλησιάσει την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλιοποίησης στο σημείο Kraft. Πάνω από τη θερμοκρασία αυτή, είναι δυνατή η διασπορά μεγαλύτερης ποσότητας επιφανειοδραστικού με τη μορφή μικυλίων, οπότε και παρατηρείται μεγάλη αύξηση της διαλυτότητας (Παναγιώτου, 1998).

2.4.4.3 Διαλυτοποίηση επιφανειοδραστικών ουσιών

Τα υδατικά διαλύματα των επιφανειοδραστικών ουσιών, μπορούν να διαλυτοποιήσουν μόρια τα οποία είναι συνήθως αδιάλυτα ή ελάχιστα διαλυτά στο νερό, ενσωματώνοντάς τα στο εσωτερικό των μικυλίων τους. Το σύστημα που προκύπτει είναι θερμοδυναμικά σταθερό. Τα μικύλια αυτά που περιέχουν διαλυτοποιημένα υλικά ονομάζονται μικρογαλακτώματα. Η ικανότητα των μικυλίων να διαλυτοποιούν μη πολικά μόρια έχει πολλές εφαρμογές στην βιομηχανία τροφίμων, όπως είναι η εκλεκτική απομάκρυνση μη πολικών μορίων από τα έλαια και η μεταφορά μη πολικών μορίων διαμέσου υδατικών μεμβρανών (Παναγιώτου, 1998; McClements, 1999).

2.5 Διεπιφανειακές ιδιότητες

Η περιοχή της διεπιφάνειας η οποία διαχωρίζει την ελαιώδη από την υδατική φάση αποτελεί μόνο ένα μικρό κλάσμα του συνολικού όγκου ενός γαλακτώματος. Παρόλα αυτά έχει άμεση επίδραση τόσο στις φυσικοχημικές όσο και στις οργανοληπτικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων των τροφίμων, όπως ο σχηματισμός τους, η σταθερότητά τους, η ρεολογία και η γεύση τους (Dickinson, 1992).

Η διεπιφάνεια είναι μία στενή περιοχή που διαχωρίζει δύο φάσεις οι οποίες μπορεί να είναι ένα αέριο και ένα υγρό, ένα αέριο και ένα στερεό, δύο μη αναμίξιμα υγρά, ένα υγρό και ένα στερεό ή δύο στερεά. Οι δύο φάσεις μπορούν να

αποτελούνται από διαφορετικά είδη μορίων (π.χ νερό και λάδι) ή από ίδια μόρια τα οποία όμως βρίσκονται σε διαφορετική φυσική κατάσταση (π.χ. νερό και πάγος) (Dickinson, 1992).

2.5.1 Μοριακή βάση των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας

2.5.1.1 Διεπιφάνεια μεταξύ δύο υγρών

Η διεπιφάνεια που διαχωρίζει την ελαιώδη από την υδατική φάση συχνά θεωρείται ότι είναι μια επίπεδη επιφάνεια απειροελάχιστου πάχους (σχήμα 1α). Αυτή η υπόθεση είναι εξυπηρετική για πολλούς λόγους αλλά αγνοεί την υψηλά δυναμική φύση της διεπιφάνειας, καθώς και τη δομή και την οργάνωση των διάφορων ειδών μορίων που συμμετέχουν στο γαλάκτωμα (McClements, 1999).

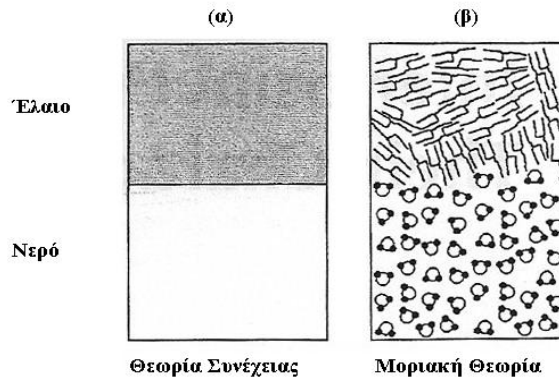
Σε μοριακό επίπεδο, τα μόρια του νερού και του ελαίου ανακατεύονται μεταξύ τους σε αποστάσεις της τάξης μερικών διαμέτρων μορίων. Έτσι η σύσταση του συστήματος δεν αλλάζει απότομα αλλά διαφοροποιείται ελαφρώς κατά μήκος της διεπιφάνειας (σχήμα 1β) (McClements, 1999)..

Τα μόρια του ελαίου δεν έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του νερού. Έτσι η ανάμιξη ελαίου και νερού είναι ισχυρώς ανεπιθύμητη λόγω του υδροφοβικού φαινομένου. Για αυτό το λόγο, καθίσταται αναγκαία η προσφορά ενέργειας στο σύστημα ελαίου-νερού. Η ποσότητα της παρεχόμενης αυτής ενέργειας είναι ανάλογη της αύξησης της επιφάνειας επαφής μεταξύ των μορίων του νερού και του ελαίου :

$$\Delta G = \gamma \Delta A,$$

όπου ΔG η ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για να αυξηθεί η επιφάνεια επαφής μεταξύ δυο μη αναμίξιμων υγρών κατά ΔA (σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία) και γ η επιφανειακή τάση (McClements, 1999).

Πολλές σημαντικές μακροσκοπικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων των τροφίμων εξαρτώνται από την διεπιφανειακή τάση, όπως είναι η τάση των σταγονιδίων να έχουν σφαιρικό σχήμα, η πυρηνογέννεση και ο σχηματισμός κρυστάλλων πάγου και λίπους (McClements, 1999)..



Σχήμα 1. Η διεπιφάνεια θεωρείται ως επίπεδη επιφάνεια απειροελάχιστου πάχους (α), στην πραγματικότητα είναι δυναμική κι έχει συγκεκριμένο πάχος, εξαρτώμενο από τις διαστάσεις κι αλληλεπιδράσεις των μορίων (β).

2.5.1.2 Διεπιφάνεια μεταξύ δύο υγρών με προσροφημένους γαλακτωματοποιητές

Τα γαλακτώματα των τροφίμων περιέχουν διάφορα είδη επιφανειοδραστικών ουσιών τα οποία συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια και έτσι μεταβάλλουν τις ιδιότητές τους. Η αλλαγή στην ενέργεια αλληλεπίδρασης που προκαλείται σαν αποτέλεσμα της προσρόφησης προέρχεται από δύο πηγές, μια σχετιζόμενη με την ίδια την επιφάνεια και μια με το ίδιο το μόριο του γαλακτωματοποιητή (McClements, 1999)..

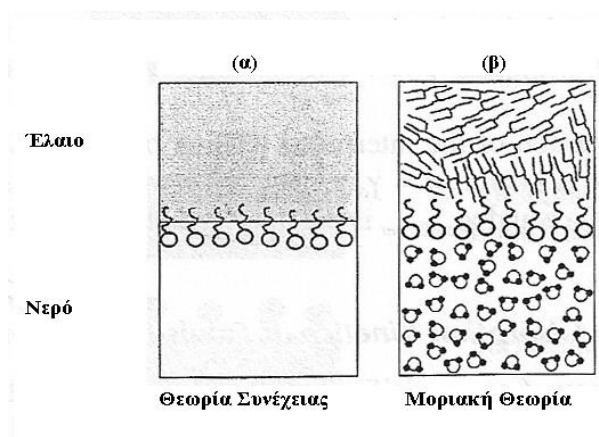
Αρχικά, με την προσρόφηση σε μια διεπιφάνεια νερού – ελαίου τα μόρια του γαλακτωματοποιητή μπορούν να απομονώσουν τα μόρια του ελαίου από του νερού. Η άμεση επαφή μεταξύ μορίων νερού και ελαίου αντικαθίσταται από επαφές μεταξύ των μη πολικών τμημάτων του γαλακτωματοποιητή και των μορίων ελαίου και μεταξύ των πολικών τμημάτων του γαλακτωματοποιητή και των μορίων νερού (McClements, 1999)..

Αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι ενεργειακώς μη προτιμητέες απ' ότι η άμεση αλληλεπίδραση μεταξύ νερού και ελαίου. Εν συνεχεία, τα μόρια του γαλακτωματοποιητή συνήθως έχουν ταυτόχρονα και πολικά και μη πολικά τμήματα και όταν διαχέονται σε νερό, μερικά από τα μη πολικά τμήματα έρχονται σε επαφή με το νερό το οποίο λόγω του υδροφοβικού φαινομένου είναι ενεργειακώς μη προτιμητέο. Καθώς τα μόρια του γαλακτωματοποιητή προσροφώνται σε μια διεπιφάνεια έχουν την ικανότητα να μεγιστοποιήσουν τον αριθμό των ενεργειακών προτιμητέων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πολικών τμημάτων και του νερού και

ταυτόχρονα να ελαχιστοποιούν τον αριθμό των μη προτιμητέων αλληλεπιδράσεων μεταξύ μη πολικών τμημάτων και νερού (σχήμα 2) (McClements, 1999).

Η κύρια κινητήρια δύναμη που ευνοεί την προσρόφηση ενός αμφιφιλικού μορίου με μια διεπιφάνεια είναι κατά συνέπεια το υδροφοβικό φαινόμενο.

Παρόλα αυτά διάφοροι απλοί τύποι αλληλεπιδράσεων μπορούν να συνεισφέρουν στην δραστικότητα της επιφάνειας οι οποίες μπορούν είτε να ενισχύουν είτε να αντιτίθενται στην προσρόφηση (π.χ. ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, στερικές αλληλεπιδράσεις, δεσμοί υδρογόνου) (McClements, 1999).



Σχήμα 2. Επιφανειοδραστικά μόρια συσσωρεύονται στην διεπιφανειακή περιοχή ελαττώνοντας έτσι την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος.

2.5.1.3 Σύσταση της διεπιφάνειας και ανταγωνιστική προσρόφηση

Η πλειονότητα των γαλακτωμάτων των τροφίμων περιέχουν σταγονίδια τα οποία επικαλύπτονται από ένα μείγμα διαφορετικών ειδών επιφανειοδραστικών συστατικών (πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, φωσφολιπίδια) και όχι από ένα μεμονωμένο καθαρό χημικό τύπο. Η σύσταση της διεπιφάνειας καθορίζεται από τον τύπο και την συγκέντρωση των επιφανειοδραστικών συστατικών, την σχετική συνάφεια για την διεπιφάνεια, τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του γαλακτώματος και τις συνθήκες του διαλύματος (π.χ. θερμοκρασία, pH, ιονική ισχύς).

Η σύσταση της διεπιφάνειας εξαρτάται από τους σχετικούς ρυθμούς προσρόφησης των διαφόρων τύπων επιφανειοδραστικών ουσιών κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ομογενοποίησης, καθώς και από κάθε αλλαγή που μπορεί να προκύψει μετά από αυτή. Αμέσως μετά την ομογενοποίηση τα σταγονίδια τείνουν να καλυφθούν από τα επιφανειοδραστικά μόρια τα οποία απορροφώνται από την

διεπιφάνεια πολύ γρήγορα κάτω από τυρβώδης συνθήκες. Παρόλα αυτά η σύσταση της διεπιφάνειας μπορεί να αλλάξει εξαιτίας κάποιων επιφανειοδραστικών μορίων που ήταν αρχικά παρόντα στην επιφάνεια του σταγονιδίου και αντικαταστάθηκαν από μόρια του διαλύτη τα οποία παρουσιάζουν μεγαλύτερη συνάφεια με την επιφάνεια.

Η σύσταση της διεπιφάνειας εξαρτάται ακόμα από τη σχετική συγκέντρωση των διαφορετικών ειδών γαλακτωματοποιητών. Ένα μικρό επιφανειοδραστικό συστατικό μπορεί να καλύψει ένα σημαντικό ποσοστό της μεμβράνης ενός σταγονιδίου όταν τα σταγονίδια είναι μεγάλα (μικρή συνολική επιφάνεια), αλλά έχει αμελητέα συνεισφορά όταν τα σταγονίδια είναι μικρά (μεγάλη συνολική επιφάνεια) (McClements, 1999).

2.6 Ρεολογία

Ρεολογία είναι η επιστήμη που μελετά την παραμόρφωση και τη ροή των υλικών υπό την επίδραση εξωτερικών δυνάμεων. Η ρεολογική συμπεριφορά ενός γαλακτώματος καθορίζει την χρησιμότητά του ή την καταλληλότητά του. Η ρεολογική αυτή συμπεριφορά εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως:

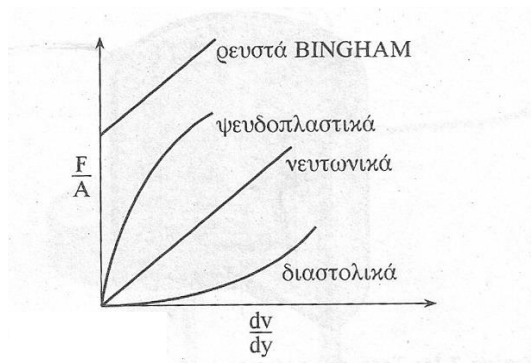
- το ιξώδες του μέσου διασποράς
- τη συγκέντρωση
- το σχήμα και το μέγεθος των κολλοειδών σωματιδίων
- τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις σωματιδίου-σωματιδίου και μέσου διασποράς-σωματιδίου (Παναγιώτου, 1998).

Στα γαλακτώματα συναντάται νευτωνική συμπεριφορά, ανάλογη της συμπεριφοράς των κοινών διαλυτών, αλλά και μη νευτωνική ή και ιξωδοελαστική συμπεριφορά ανάλογη των πολυμερών. Στο σχήμα 3 παρουσιάζονται τα είδη των γαλακτωμάτων ως προς την νευτωνική ή μη συμπεριφορά που επιδεικνύουν. Ο νόμος του ιξώδους του Νεύτωνα λέει ότι η ασκούμενη διατμητική τάση $\frac{F}{A}$ είναι ανάλογη

της μεταβολής $\frac{dv}{dy}$ και ο συντελεστής αναλογίας είναι το διατμητικό ιξώδες, η , του υγρού:

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dy}$$

Η εξίσωση αυτή αποτελεί την εξίσωση ορισμού του ιξώδους και όσα ρευστά υπακούουν σε αυτή ονομάζονται νευτώνικά ρευστά. Το ιξώδες των ρευστών αυτών είναι μια χαρακτηριστική τους ιδιότητα για δεδομένη θερμοκρασία και πίεση. Η νευτώνική συμπεριφορά συγκρίνεται με τη μη νευτώνική συμπεριφορά στο σχήμα 3. παραλλαγή της παραπάνω εξίσωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στην περίπτωση των μη νευτώνικών ρευστών για τον προσδιορισμό του φαινομενικού τους ιξώδους. Το ιξώδες στα μη νευτώνικά ρευστά είναι συνάρτηση του ρυθμού διάτμησης. Πυκνές κolloειδείς διασπορές ή διασπορές ασύμμετρων σωματιδίων εμφανίζουν συνήθως μη νευτώνική συμπεριφορά λόγω του σχηματισμού μιας δομής στο σύστημα ή του προσανατολισμού των ασύμμετρων σωματιδίων του οφειλόμενου στη μεταβολή της ταχύτητας ή το ρυθμό διάτμησης (Παναγιώτου, 1998).



Σχήμα 3. Σύγκριση νευτώνικής και μη νευτώνικής συμπεριφοράς

Πολλά από τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των γαλακτωμάτων των τροφίμων σχετίζονται άμεσα με τις ρεολογικές ιδιότητες τους, όπως η υφή, η ροή, η σκληρότητα και η ευθρυπτότητα. Ο χρόνος ζωής πολλών γαλακτωμάτων εξαρτάται από τα ρεολογικά χαρακτηριστικά των φάσεων που τα αποτελούν (π.χ. η κρεμώδης υφή των σταγονιδίων ελαίου εξαρτάται από το ιξώδες της υδατικής φάσης) (Darby,1984).

Οι πληροφορίες που παρέχονται από την ρεολογία των τροφίμων χρησιμοποιούνται έτσι ώστε να σχεδιάζονται οι διαδικασίες επεξεργασίας τους, που εξαρτώνται από τον τρόπο με τον οποίο τα τρόφιμα συμπεριφέρονται όταν ρέουν μέσα από σωλήνες, όταν αναδεύονται ή όταν συσκευάζονται σε περιέκτες. Επίσης, η ρεολογία παρέχει θεμελιώδης πληροφορίες σχετικά με τη δομική οργάνωση και τις αλληλεπιδράσεις των συστατικών ενός γαλακτώματος (Darby,1984).

2.6.1 Παράγοντες που καθορίζουν τη ρεολογία των γαλακτωμάτων

2.6.1.1 Κλάσμα όγκου διεσπαρμένης φάσης

Το ιξώδες ενός γαλακτώματος αυξάνεται ανάλογα με το κλάσμα όγκου της διεσπαρμένης φάσης. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις σταγονιδίων, η αύξηση αυτή είναι γραμμική συνάρτηση του κλάσματος όγκου ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις η αύξηση γίνεται απότομη. Όταν ξεπεραστεί η κρίσιμη τιμή του κλάσματος όγκου της διεσπαρμένης φάσης, τα σωματίδια βρίσκονται τόσο κοντά μεταξύ τους που δεν μπορούν εύκολα να κινηθούν και έτσι το γαλάκτωμα αποκτά ιδιότητες γέλης. Η ακριβής φύση της εξάρτησης του ιξώδους από το κλάσμα όγκου καθορίζεται κυρίως από τη φύση των κολλοειδών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σταγονιδίων ((McClements, 1999).

2.6.1.2 Ρεολογία των φάσεων

Το ιξώδες ενός γαλακτώματος είναι ανάλογο με το ιξώδες της συνεχούς φάσης και έτσι οποιαδήποτε αλλαγή στις ρεολογικές ιδιότητες της φάσης αυτής έχει άμεσο αντίκτυπο στη ρεολογία ολόκληρου του γαλακτώματος. Γι' αυτόν το λόγο η παρουσία ενός πηκτικού παράγοντα στην υδατική φάση ενός γαλακτώματος ελαίου/νερού ή η παρουσία ενός κρυσταλλικού δικτύου λίπους στην ελαιώδη φάση ενός γαλακτώματος νερού/ελαίου καθορίζει τις συνολικές ρεολογικές ιδιότητες του συστήματος. Η ρεολογία της διεσπαρμένης φάσης έχει μόνο μια μικρή επίδραση στη ρεολογία των γαλακτωμάτων των τροφίμων επειδή τα σταγονίδια είναι καλυμμένα με μία σχεδόν ιξωδοελαστική μεμβράνη το οποίο σημαίνει ότι έχουν παρόμοιες ιδιότητες συμπαγείς σφαίρες (Robins, 2002).

2.6.1.3 Μέγεθος σταγονιδίων

Η επίδραση του μεγέθους και της κατανομής των σταγονιδίων στη ρεολογία ενός γαλακτώματος εξαρτάται από το κλάσμα όγκου της διεσπαρμένης φάσης καθώς και από τη φύση των κολλοειδών αλληλεπιδράσεων. Το ιξώδες αραιών γαλακτωμάτων είναι ανεξάρτητο από το μέγεθος των σταγονιδίων όταν δεν υπάρχουν μεγάλης εύρους ελκτικές ή απωστικές κολλοειδής αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Το μέγεθος των σταγονιδίων επηρεάζει επίσης το βαθμό συσσωμάτωσης των σταγονιδίων σε ένα γαλάκτωμα επηρεάζοντας έτσι τη ρεολογία του. Για παράδειγμα,

όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των συσσωματωμάτων στο γαλάκτωμα τόσο μεγαλύτερο είναι το ιξώδες του (McClements, 1999).

2.6.1.4 Κολλοειδής αλληλεπιδράσεις

Η φύση των κολλοειδών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σταγονιδίων σε ένα γαλάκτωμα αποτελεί το σημαντικότερο παράγοντα που καθορίζει τη ρεολογική του συμπεριφορά. Όταν οι αλληλεπιδράσεις είναι ισχυρές απωστικές το φαινομενικό κλάσμα όγκου της διεσπαρμένης φάσης μπορεί να είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το πραγματικό κλάσμα όγκου, έτσι αυξάνεται το ιξώδες του γαλακτώματος. Όταν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων είναι επαρκώς ελκτικές, το φαινομενικό κλάσμα όγκου της διεσπαρμένης φάσης αυξάνεται λόγω της συσσωμάτωσης των σταγονιδίων, αυξάνοντας πάλι το ιξώδες του γαλακτώματος. Κατά συνέπεια οι ρεολογικές ιδιότητες ενός γαλακτώματος εξαρτώνται από το σχετικό μέγεθος των ελκτικών (van der Waals, υδροφοβικές) και απωστικών (ηλεκτροστατικές, στερικές) αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σταγονιδίων (McClements, 1999).

2.6.1.5 Φορτίο σωματιδίων

Το φορτίο των σταγονιδίων ενός γαλακτώματος μπορεί να επηρεάσει τις ρεολογικές ιδιότητές του με διάφορους τρόπους. Καταρχήν το φορτίο καθορίζει εάν τα σταγονίδια δημιουργούν συσσωματώματα ή όχι καθώς και την ελάχιστη απόσταση μεταξύ τους. Εν συνεχεία το φορτίο επηρεάζει την ρεολογία λόγω του ηλεκτροιξώδους φαινομένου. Καθώς τα φορτισμένα σωματίδια κινούνται μέσα στο υγρό, το νέφος των αντίθετα φορτισμένων ιόντων που τα περιβάλλει προκαλεί την παραμόρφωσή τους. Αυτό προκαλεί έλξη μεταξύ του φορτίου των σταγονιδίων και αυτού που αντιστοιχεί στο ιοντικό νέφος που ακολουθεί. Η έλξη αυτή αντιτίθεται στην κίνηση των σταγονιδίων και έτσι αυξάνεται το ιξώδες του γαλακτώματος επειδή απαιτείται περισσότερη ενέργεια για να κινηθούν τα σταγονίδια με τον ίδιο ρυθμό όπως τα αφόρτιστα (McClements, 1999).

2.7 Πρωτεΐνες στα τρόφιμα

Οι πρωτεΐνες παίζουν σημαντικό ρόλο στα βιολογικά συστήματα και στα τρόφιμα. Στους οργανισμούς αποτελούν δομικά υλικά (κολλαγόνο, κερατίνη) ή

χημικά ερεθίσματα – ορμόνες (ινσουλίνη), είτε εκπληρώνουν μια σειρά από λειτουργίες όπως καταλύσεις (ένζυμα), κίνηση (ακτίνη, μυοσίνη) άμυνα (ανοσοσφαιρίνες), αποθήκευση χημικών (καζεΐνη, αλβουμίνες). Οι λειτουργικές ιδιότητες των πρωτεϊνών στα τρόφιμα σχετίζονται με τη δομή τους και με άλλα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (Damodaran, 1997).

2.1.7 Δομή πρωτεϊνών

Οι πρωτεΐνες είναι πολυμερή που δημιουργούνται από 19 διαφορετικά αμινοξέα. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες, όπως είναι το φορτίο και η διαλυτότητα, των αμινοξέων (και κατά συνέπεια των πρωτεϊνών) εξαρτώνται από τη χημική φύση της ομάδας που βρίσκεται στην άκρη της αλυσίδας του μορίου. Αμινοξέα με αλυφατικά και αρωματικά άκρα είναι μη πολικά και παρουσιάζουν περιορισμένη διαλυτότητα στο νερό. Αμινοξέα με φορτισμένα και μη άκρα είναι αρκετά διαλυτά στο νερό (Damodaran, 1997).

Πρωτοταγής δομή: η πρωταρχική δομή μιας πρωτεΐνης δηλώνει την γραμμική αλληλουχία με την οποία τα αμινοξέα συνδέονται μέσω πεπτιδικών δεσμών. Το μήκος της αλυσίδας και η αλληλουχία των αμινοξέων στο πολυπεπτίδιο καθορίζουν την τελική τρισδιάστατη δομή του στο διάλυμα (Damodaran, 1997).

Δευτεροταγής δομή: Η δευτεροταγής δομή σχετίζεται με τη περιοδική δομή των πολυπεπτιδίων και πρωτεϊνών στις οποίες τα κατάλοιπα των προερχόμενων αμινοξέων λαμβάνουν τις ίδιες ϕ και ψ γωνίες. Οι πιο κοινές δευτεροταγείς δομές στις πρωτεΐνες είναι η α -έλικα και η β -έλασμα (Damodaran, 1997).

Τριτοταγής δομή: Η τριτοταγής δομή αναφέρεται στη διάταξη στο χώρο ολόκληρης της πολυπεπτιδικής αλυσίδας με τμήματα της δευτεροταγούς δομής σε αναδιπλούμενη τρισδιάστατη μορφή. Η μετατροπή μιας πρωτεΐνης από την πρωτοταγή γραμμική δομή στην τριτοταγή δομή είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που απαιτεί την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας των μορίων με τη βοήθεια διαφόρων δυνάμεων όπως υδροφοβικές, ηλεκτροστατικές, δεσμοί υδρογόνου, van der Waals. Η σημαντικότερη γεωμετρική ανακατανομή που λαμβάνει χώρα κατά τη δημιουργία της τριτοταγούς δομής είναι η επανατοποθέτηση των μη πολικών τμημάτων στο εσωτερικό και των υδροφιλικών τμημάτων στο εξωτερικό του μορίου της πρωτεΐνης (Damodaran, 1997).

Τεταρτοταγής δομή: Η τεταρτοταγής δομή αναφέρεται στη διάταξη στο χώρο μιας πρωτεΐνης που περιέχει πολλές πολυπεπτιδικές αλυσίδες. Τέτοιες είναι οι πρωτεΐνες που περιέχονται στα δημητριακά, στα όσπρια και στα σπορέλαια (Damodaran, 1997).

2.7.2 Λειτουργικές ιδιότητες

Οι πρωτεΐνες διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην έκφραση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τροφίμων, όπως είναι το χρώμα, η γεύση και η υφή. Για παράδειγμα η υφή ενός προϊόντος αρτοποιείας εξαρτάται άμεσα από τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες της γλουτένης του σιταριού. Επίσης οι πρωτεΐνες των μυών προσδίδουν μοναδικά χαρακτηριστικά στην υφή και την ευχυμία του κρέατος. Τέλος οι οργανοληπτικές ιδιότητες των γλυκών σχετίζονται άμεσα με τις ιδιότητες των πρωτεϊνών του αυγού (Zayas, 1997).

Με τον όρο λειτουργικές ιδιότητες περιγράφονται οι φυσικές και χημικές ιδιότητες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά των πρωτεϊνών στα τρόφιμα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, της αποθήκευσης, της προετοιμασίας και κατανάλωσής τους. Οι ιδιότητες αυτές περιλαμβάνουν το μέγεθος, το σχήμα, τη σύσταση και αλληλουχία των αμινοξέων, την κατανομή του φορτίου, τις δομές (δευτεροταγή, τριτοταγή, τεταρτοταγή) σε σχέση με το περιβάλλον (pH, θερμοκρασία) ή με την αλληλεπίδραση με άλλα συστατικά του τροφίμου (Zayas, 1997).

2.7.3 Καζεΐνες

Στην βιομηχανία τροφίμων οι καζεΐνες συναντώνται συνήθως με την μορφή των αλάτων τους, όπως είναι το καζεϊνικό κάλιο, το καζεϊνικό ασβέστιο και το καζεϊνικό νάτριο. Το καζεϊνικό νάτριο περιέχει ένα διαλυτό μίγμα από επιφανειοδραστικές καζεΐνες (α_{s1} -, α_{s2} -, β -, κ -) και παρουσιάζει την ικανότητα να απορροφάται με γρήγορο ρυθμό στις διεπιφάνειες ελαίου/νερού κατά την διαδικασία της γαλακτωματοποίησης. Χρησιμοποιείται ευρύτατα στα τρόφιμα καθώς, λόγω του συνδυασμού της ηλεκτροστατικής και στερεικής σταθεροποίησης, παρέχει στα γαλακτώματα σταθερότητα μεγάλης διάρκειας. Σε ένα γαλάκτωμα που έχει προετοιμαστεί σε ουδέτερο pH, τα προσροφημένα πολυμερή τα οποία συνεισφέρουν κυρίως στην σταθερότητα του συστήματος είναι οι α_{s1} - καζεΐνη και β - καζεΐνη (Dickinson, 2006).

2.7.4 Μυξίνη

Η μυξίνη είναι μια γλυκοπρωτεΐνη και αποτελεί το κύριο συστατικό της βλεννώδους μεμβράνης που καλύπτει τις επιφάνειες των επιθήλιων οργάνων και λειτουργεί ως φυσικό όριο μεταξύ του εξωκυτταρικού περιβάλλοντος και της πλασματικής μεμβράνης. Αυτή αποτελείται από 30% πρωτεΐνη και 50% υδρογονάνθρακες. Το ισχυρά γλυκολυόμενο μόριο της περιέχει ο-ολιγοσακχαρίδια, τα οποία βρίσκονται προσκολλημένα στο κεντρικό τμήμα του πεπτιδίου μέσω των αμινοξέων σερίνη και θρεονίνη (Shi et al, 1999).

Η μυξίνη έχει έναν αριθμό χαρακτηριστικών ιδιοτήτων, όπως πολύ υψηλά μοριακά βάρη, της τάξης των 2000 έως 40000 kDa, υπομονάδες 300 έως 2000 kDa που ενώνονται μέσω δισουλφιδικών γεφυρών και ολιγοσακχαριδικών πλευρικών αλυσίδων που συνήθως απαρτίζουν το 60 έως 80% του βάρους επί ξηρού αυτής και φέρει το αρνητικό φορτίο των πολυμερών (Round et al, 2004).

3. Σκοπός

Η γλυκοπρωτεΐνη μυξίνη αποτελεί ένα συστατικό της σιέλου και κατά συνέπεια έχει ιδιαίτερη σημασία η επίδρασή της στα τρόφιμα. Καθώς πολλά από τα τρόφιμα που καταναλώνονται είναι γαλακτώματα, παρουσιάζει ενδιαφέρον η δράση της μυξίνης στην αλλαγή της υφής τους κατά την μάσηση.

Σκοπός της πτυχιακής είναι η μελέτη της επίδρασης της μυξίνης στα ρεολογικά χαρακτηριστικά, στο ιξώδες και στην κροκίδωση των γαλακτωμάτων.

4. Υλικά και Μέθοδοι

4.1 Υλικά

Τα γαλακτώματα που μελετήθηκαν ήταν τύπου έλαιο/νερό (O/W), για την παρασκευή των οποίων χρησιμοποιήθηκε παρθένο ελαιόλαδο, απιονισμένο νερό και καζεϊνικό νάτριο ως γαλακτωματοποιητής. Ο όγκος των γαλακτωμάτων ήταν 50 ml και η συγκέντρωση του ελαίου 30%.

Για τη μελέτη της επίδρασης της μυξίνης στην σταθερότητα των γαλακτωμάτων, προστέθηκαν σε αυτά διαλύματα μυξίνης, διαφόρων συγκεντρώσεων.

Παρασκευή υδατικής φάσης γαλακτώματος

Για την παρασκευή της υδατικής φάσης διαλυτοποιήθηκαν 6 g Tris σε 700 ml απιονισμένου νερού. Στην συνέχεια προστέθηκε η απαραίτητη ποσότητα διαλύματος HCl 0,1 N προκειμένου το pH να γίνει 7. Τέλος ακολούθησε μεταφορά σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml όπου και συμπληρώθηκε η υπολειπόμενη ποσότητα νερού.

Παρασκευή γαλακτώματος

Για την παρασκευή του γαλακτώματος ζυγίσθηκαν 35 g υδατικής φάσης στα οποία προστέθηκαν 0,7 g καζεϊνικού νατρίου. Ακολούθησε ανάδευση του διαλύματος σε μαγνητικό αναδευτήρα για 1 ώρα μέχρι την ομογενοποίησή του. Έπειτα προστέθηκαν 14,7 g ελαίου και το μίγμα ομογενοποιήθηκε σε υπερηχητικό αναδευτήρα για 8 λεπτά στις 24000 rpm.

Παρασκευή διαλυμάτων μυξίνης

Για την παρασκευή των διαλυμάτων μυξίνης προστέθηκε σε 10 ml απιονισμένου νερού η κατάλληλη ποσότητα της πρωτεΐνης, σε στερεή μορφή, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή ανά περίπτωση συγκέντρωση. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων μυξίνης που παρασκευάστηκαν κυμάνθηκαν από 2 έως 5%.

4.2 Όργανα μέτρησης

Κατά τη διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών απαιτήθηκε ο προσδιορισμός της διαμέτρου των σταγονιδίων των γαλακτωμάτων, του ιξώδους τους καθώς και των ρεολογικών τους χαρακτηριστικών.

Η διάμετρος των σταγονιδίων των γαλακτωμάτων προσδιορίστηκε με τη χρήση του Mastersizer 2000, ενώ αντίστοιχα για το ιξώδες χρησιμοποιήθηκε το ιξωδόμετρο TR-1. Τέλος, ο προσδιορισμός των ρεολογικών χαρακτηριστικών των γαλακτωμάτων έγινε με τη χρήση του δυναμικού ρεόμετρου υοειδή σωλήνα (U-Tube).

4.2.1 Mastersizer

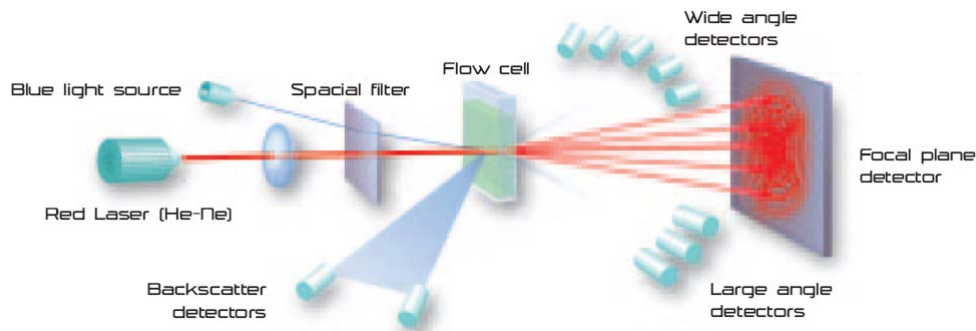
4.2.1.1 Γενικές αρχές

Η σκέδαση του φωτός χρησιμοποιείται για να προσδιοριστεί το μέγεθος σωματιδίων μεταξύ 0.01 έως 1000μm κι έτσι καθίσταται επαρκής μέθοδος για τον χαρακτηρισμό των περισσοτέρων σταγονιδίων που βρίσκονται στα γαλακτώματα των τροφίμων. Όταν μια ακτίνα φωτός κατευθύνεται διαμέσου ενός γαλακτώματος, σκεδάζεται από τα σταγονίδια αυτού. Η μέτρηση του βαθμού της σκέδασης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της κατανομής των μεγεθών των σταγονιδίων.

4.2.1.2 Αρχή λειτουργίας του Mastersizer 2000

Η αρχή λειτουργίας του οργάνου, σύμφωνα με τον κατασκευαστή, παρουσιάζεται στο σχήμα 4. Το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται σε ειδική κυψελίδα (flow cell) και ακτινοβολείται από διπλή δέσμη φωτός. Μια δέσμη laser χαμηλής συχνότητας («κόκκινη δέσμη») και μία υψηλότερης συχνότητας («μπλε δέσμη»), ώστε να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ακρίβεια. Οι δέσμες φωτός, εστιάζονται, φιλτράρονται και στη συνέχεια προσπίπτουν πάνω στα σωματίδια του υλικού και σκεδάζονται (ή ακόμα και οπισθοσκεδάζονται) σε γωνίες αντιστρόφως ανάλογες του μεγέθους των σωματιδίων. Οι σκεδαζόμενες δέσμες ανιχνεύονται με κατάλληλα γωνιακά τοποθετημένους φωτοευαίσθητους ανιχνευτές προκειμένου να επιτυγχάνεται βέλτιστη ανάλυση σε μεγάλο εύρος μεγεθών.

Η πληροφορία της γωνιακής κατανομής της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας είναι η κύρια πηγή για τον υπολογισμό του μεγέθους των σωματιδίων. Το μοντέλο σκέδασης του Mie, που προβλέπει με ακρίβεια τη σκέδαση σε συνάρτηση με το μέγεθος σφαιρικών σωματιδίων, χρησιμοποιείται από το συνοδευμένο λογισμικό προκειμένου το Mastersizer να εξάγει ακριβή αποτελέσματα στο μεγαλύτερο δυνατό εύρος.



Σχήμα 4. Αρχή λειτουργίας Mastersizer 2000 (Malvern, 2005)

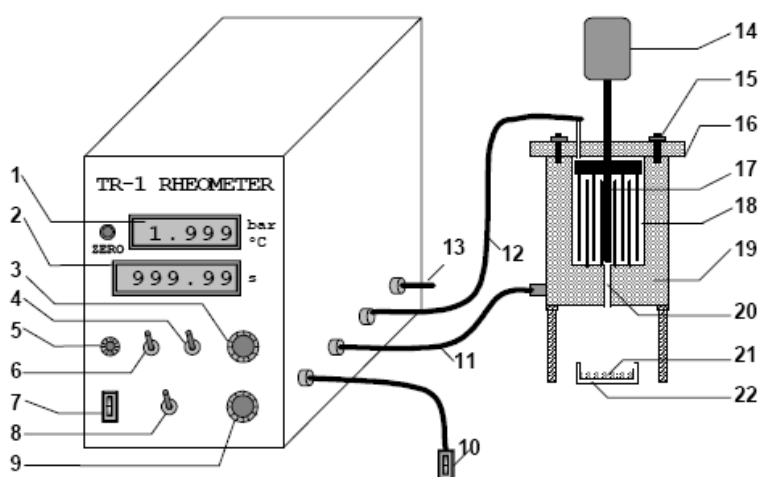
4.2.2 Ιξωδόμετρο TR-1

4.2.2.1. Περιγραφή του ιξωδομέτρου

Το ιξωδόμετρο, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5 επινοήθηκε και κατασκευάστηκε στο Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων του Α.Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκης. Πρόκειται για ένα ρεόμετρο πνευματικού σωλήνα πολλαπλών σκοπών που αποτελείται από ένα θάλαμο, ο οποίος τροφοδοτείται με πεπιεσμένο αέρα μέσω μιας βαλβίδας εισαγωγής. Η βαλβίδα εισαγωγής ελέγχεται από μια μονάδα ελέγχου της πίεσης έτσι ώστε η πίεση στο θάλαμο του αέρα να ρυθμίζεται με ακρίβεια στην προκαθορισμένη τιμή που μπορεί να κυμαίνεται από 0.010 έως 4.000 ± 0.001 bar. Επιπλέον, υπάρχει μια εκτονωτική βάννα για να μπορεί η πίεση στο θάλαμο του αέρα να ρυθμιστεί είτε προς τα πάνω είτε προς τα κάτω.

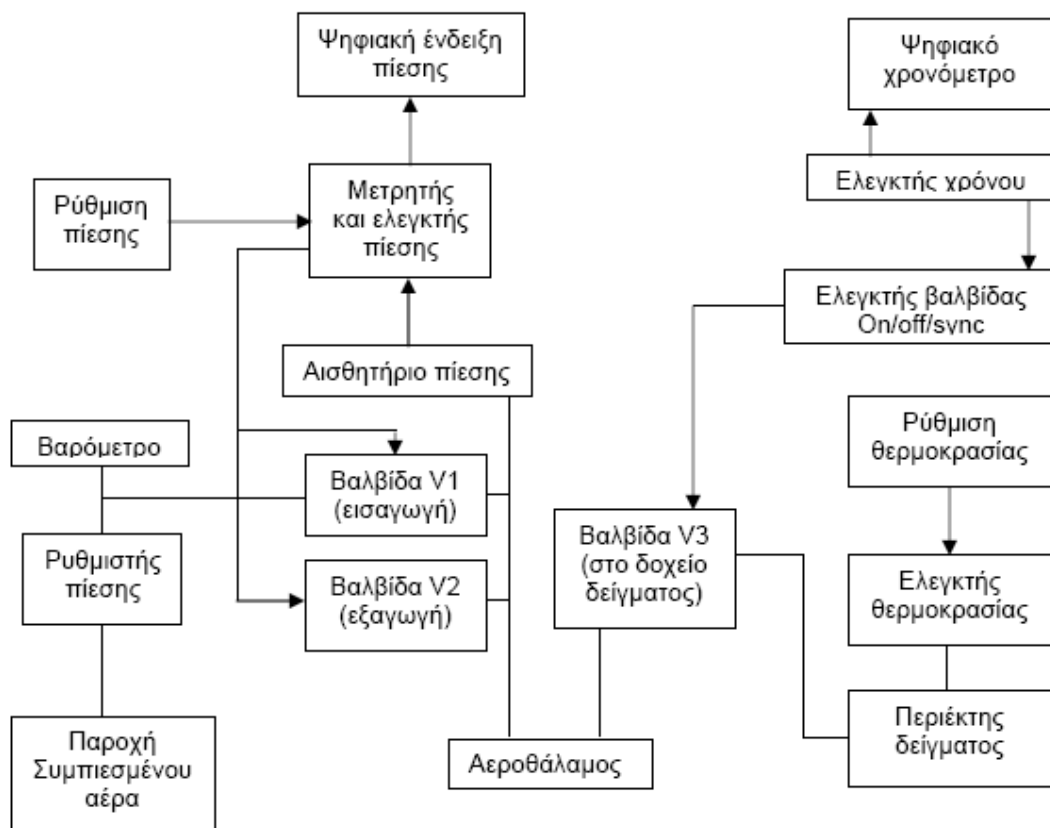
Η αρχή λειτουργίας του οργάνου φαίνεται στο Σχήμα 6. Ο συμπιεσμένος αέρας από το συμπιεστή περνά μέσω ενός φίλτρου, ενός χειροκίνητου ρυθμιστή και της βαλβίδας εισαγωγής V1 στο θάλαμο αέρα. Η βαλβίδα εισαγωγής V1 και η βαλβίδα εξόδου V2 ελέγχονται μέσω μιας μονάδας μέτρησης και ελέγχου, έτσι ώστε η πίεση στο θάλαμο να σταθεροποιείται στην επιθυμητή τιμή. Η πίεση εφαρμόζεται στον περιέκτη του δείγματος όταν ανοίγει η βαλβίδα V3. Σε διαφορετική περίπτωση ο περιέκτης του δείγματος επικοινωνεί με την ατμόσφαιρα μέσω της V3. Η βαλβίδα V3 ελέγχεται με τη βοήθεια ενός διακόπτη ο οποίος έχει τρεις θέσεις: ανοιχτή (on), κλειστή (off) ή συγχρονισμένη με το χρονοδιακόπτη (sync). Ανοίγοντας αυτή τη βαλβίδα, εφαρμόζεται στο ρευστό ελεγχόμενη πίεση αέρα που το αναγκάζει να ρέει μέσα από ένα σωλήνα στερεωμένο στη βάση του δοχείου με το δείγμα (Xu and Raphaelides, 1998).

Ο περιέκτης του δείγματος είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα, έχει χωρητικότητα 100 ml, ύψος 8,6 cm και εσωτερική διάμετρο 4,9 cm. Το δοχείο είναι εφοδιασμένο με έναν αναδευτήρα ο οποίος περιστρέφεται με σταθερή προκαθορισμένη ταχύτητα ρυθμιζόμενη από τη μονάδα ελέγχου του κινητήρα. Ο αναδευτήρας αποτελείται από τέσσερις ράβδους τοποθετημένες στη σειρά. Τέσσερις επιπλέον ράβδοι είναι στερεωμένες στον πυθμένα του περιέκτη σε θέσεις που δεν περιορίζουν την κίνηση των ράβδων του αναδευτήρα. Στο Σχήμα 7 φαίνονται οι διαστάσεις του δοχείου του ιξωδομέτρου ενώ στο Σχήμα 8 απεικονίζεται το σωληνωτό ιξωδομέτρο. Η θέρμανση του θαλάμου του ιξωδομέτρου γίνεται με τη βοήθεια ηλεκτρικών αντιστάσεων.



Σχήμα 5. Σχηματική απεικόνιση του Σωληνωτού Ρεομέτρου TR-1 (Dimitreli, 2006).

Οι αριθμοί δηλώνουν: (1) Οθόνη πίεσης/θερμοκρασίας, (2) Οθόνη χρόνου, (3) Ρύθμιση Θερμοκρασίας, (4) Διακόπτης επιλογής πίεσης/θερμοκρασίας, (5) Ρύθμιση θερμοκρασίας, (6) Επιλογή τιμής πίεσης X1/X2, (7) Διακόπτης λειτουργίας, (8) Έλεγχος βαλβίδας, ανοιχτή/κλειστή/συγχρονισμένη με το χρονόμετρο, (9) Ρύθμιση πίεσης, (10) Διακόπτης χρονομέτρου, (11) Καλώδιο ελέγχου θερμοκρασίας, (12) Έξοδος πεπιεσμένου αέρα (Βαλβίδα V3), (13) Είσοδος πεπιεσμένου αέρα (βαλβίδα εισόδου V1), (14) Κινητήρας, (15) Μπουλόνια κλεισίματος καπακιού, (16) Καπάκι, (17) Αναδευτήρας, (18) Δείγμα, (19) Περιέκτης δείγματος, (20) Τριχοειδής σωλήνας, (21) Εκρεώμενο υγρό, (22) Συλλέκτης δείγματος.



Σχήμα 6. Σχηματική απόδοση της αρχής λειτουργίας του σωληνωτού ρεομέτρου TR-1 (Xu and Raphaelides, 1998).

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά της συσκευής είναι:

Πίεση: $0-0,07 \text{ MPa}$ ($0-0,7 \text{ bar}$)

Χρόνος: $0-999,99 \text{ sec}$.

Θερμοκρασία: Θερμοκρασία περιβάλλοντος έως $100 \text{ }^\circ\text{C}$

Συμπιεσμένος αέρας: $0,03-0,5 \text{ MPa}$ ($0,3-5,0 \text{ bar}$)

Παροχή ρεύματος: $AC 220V$

4.2.2.2 Επεξεργασία μετρήσεων

Για την επεξεργασία των μετρήσεων, που έγιναν με τη χρήση του ιζωδομέτρου TR-1, χρησιμοποιήθηκε ένα πρόγραμμα υπολογιστή σε γλώσσα GW-Basic, το οποίο λαμβάνει υπόψη τις παρακάτω διορθώσεις για να υπολογίσει το ιζώδες του ρευστού σε συνάρτηση με το ρυθμό διάτμησης.

α διόρθωση:

Για ροή σε οριζόντιο σωλήνα κυκλικής διατομής, το ιζώδες η , ενός Νευτώνειου ρευστού υπολογίζεται από το νόμο των Hagen-Poiseuille:

$$\eta = \pi D^4 \frac{\Delta P}{128QL},$$

όπου D είναι η διάμετρος του σωλήνα, L είναι το μήκος του, ΔP είναι η πτώση πίεσης και Q είναι η ογκομετρική παροχή.

Για μη-Νευτώνεια ρευστά το φαινομενικό ιξώδες η_a , υπολογίζεται από τη διατμητική τάση στα τοιχώματα τ_w , και την αντίστοιχη ταχύτητα διάτμησης μετά τη μη-Νευτώνεια διόρθωση $\dot{\gamma}_{corr.}$, η οποία υπολογίζεται από τη φαινομενική μη διορθωμένη ταχύτητα διάτμησης $\dot{\gamma}_{uncorr.}$ με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\dot{\gamma}_{uncorr} = \frac{32Q}{\pi D^3},$$

$$\dot{\gamma}_{corr} = \frac{\dot{\gamma}_{uncorr} \cdot (3n+1)}{4n},$$

$$\tau_w = \frac{\Delta P \cdot D}{4L},$$

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_{corr}}$$

β διόρθωση (Φαινόμενα άκρων):

Στη ροή μέσω τριχοειδούς σωλήνα, η συγκλίνουσα ροή στην είσοδο καθώς και η αποκλίνουσα ροή στην έξοδο προκαλούν πτώσεις πίεσης γνωστές ως φαινόμενα άκρων. Αυτό δείχνει πως η ροή του ρευστού σε ένα τριχοειδή σωλήνα μπορεί να διαιρεθεί σε τρεις περιοχές: την περιοχή εισόδου, την περιοχή πλήρως ανεπτυγμένης ροής και την περιοχή εξόδου. Η περιοχή εισόδου περιέχει το τμήμα του τριχοειδούς σωλήνα όπου αρχίζει να σχηματίζεται ένα οριακό δακτυλιοειδές στρώμα. Η παρουσία αυτού του στρώματος έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση και των αξονικών και των ακτινικών συνιστωσών της ταχύτητας στο σημείο αυτό. Η μεταβολή της κατατομής της ταχύτητας προκαλεί απώλειες ενέργειας, και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή της πίεσης με μεγαλύτερα βήματα στην περιοχή εισόδου. Η επιμηκυμένη ροή συμβάλλει επίσης στην πτώση πίεσης στην περιοχή εισόδου. Όταν το ρευστό εξέρχεται από τον περιέκτη μέσα στον τριχοειδή σωλήνα, κατά μήκος του άξονά του, όπου ο ρυθμός διάτμησης ισούται με μηδέν, η ροή γίνεται επιμηκυμένη και το ιξώδες μπορεί να πάρει πολύ υψηλές τιμές, δίνοντας έτσι μεγαλύτερες πτώσεις πίεσης από το αναμενόμενο. Το πάχος του οριακού δακτυλιοειδούς στρώματος είναι θετική

συνάρτηση της απόστασής του από την είσοδο του τριχοειδούς σωλήνα, έτσι ώστε όταν η απόσταση αυτή ισούται με την ακτίνα του σωλήνα, μια πλήρως ανεπτυγμένη ροή σχηματίζεται και σε αυτό το σημείο αρχίζει η περιοχή μέτρησης του ιξώδους. Η περιοχή εξόδου δημιουργείται από την απότομη αλλαγή των συνθηκών στα άκρα του τριχοειδούς σωλήνα. Προβλήματα που έχουν σχέση με την έκταση και την επίδραση της περιοχής εξόδου, μπορεί να δημιουργηθούν στην ερμηνεία των πειραματικών μετρήσεων.

Γενικότερα, οι εσωτερικές απώλειες λόγω τριβών, που συμβαίνουν εξαιτίας της απότομης συστολής και διαστολής του σωλήνα, είναι συνάρτηση του λόγου της επιφάνειας του περιέκτη προς την επιφάνεια του τριχοειδούς σωλήνα, της κινητικής ενέργειας της ροής του ρευστού, τη γεωμετρία των άκρων του τριχοειδούς σωλήνα και της ίδιας της φύσης του ρευστού.

Τα φαινόμενα άκρων συνήθως εκφράζονται με τη μορφή ισοδύναμου μήκους (ζD) που προστίθεται στο μήκος του σωλήνα και η πραγματική διατμητική τάση τ_{eff} υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\tau_{eff} = \frac{\Delta P \cdot D}{4(L + \zeta D)},$$

Η τιμή του ζ για ένα συγκεκριμένο ρυθμό διάτμησης υπολογίζεται από την ευθεία του γραφήματος $\Delta P - \frac{L}{D}$, με την τεχνική της προέκτασης, όταν δώσουμε τιμή $\Delta P=0$. Η τεχνική αυτή είναι γνωστή ως διόρθωση του Bagley (1957). Η χρήση τριχοειδών σωλήνων με μεγάλο λόγο L/D συνιστάται έτσι ώστε τα φαινόμενα άκρων να γίνουν αμελητέα (Lapasin and Priel, 1995).

γ διόρθωση (κινητική ενέργεια):

Όταν ένα ρευστό εκτονώνεται μέσω ενός τριχοειδούς σωλήνα στον αέρα με μεγάλη ταχύτητα, έχει ένα σημαντικό ποσό κινητικής ενέργειας. Αυτή η κινητική ενέργεια μπορεί να αντιπροσωπεύει ένα μεγάλο ποσοστό της συνολικά εφαρμοζόμενης πίεσης και θα πρέπει να γίνεται διόρθωση της με τη χρήση της παρακάτω σχέσης:

$$\Delta P = \Delta P_{obs} - \frac{\rho u^2}{\alpha} = \Delta P_{obs} - \frac{16\rho Q^2}{\alpha\pi^2 D^4},$$

όπου ΔP είναι η διορθωμένη πίεση, ΔP_{obs} η μετρούμενη πίεση, α ο συντελεστής διορθωσης της κινητικής ενέργειας και ρ η πυκνότητα του ρευστού.

Ο συντελεστής α είναι συνάρτηση της κατατομής των ταχυτήτων του ρευστού που ρέει διαμέσου του τριχοειδούς σωλήνα. Για Νευτώνεια ρευστά η τιμή του α ισούται με άπειρο, ενώ για μη Νευτώνεια η τιμή του μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση (van Wazer et al., 1963):

$$\alpha = \frac{(4n+2)(5n+3)}{3(3n+1)^2}.$$

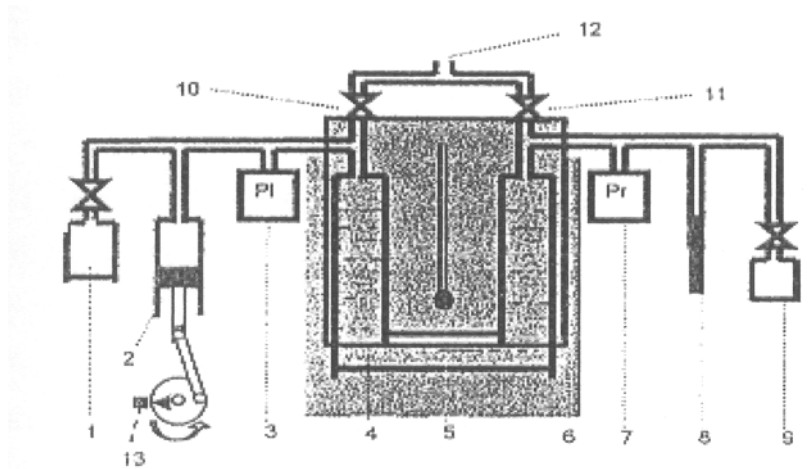
4.2.3 Δυναμικό ρεόμετρο υοειδή σωλήνα

4.2.3.1 Περιγραφή του οργάνου

Σύμφωνα με το Σχήμα 7 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).



Σχήμα 7 : Δυναμικό ρεόμετρο υοειδή σωλήνα (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.

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.

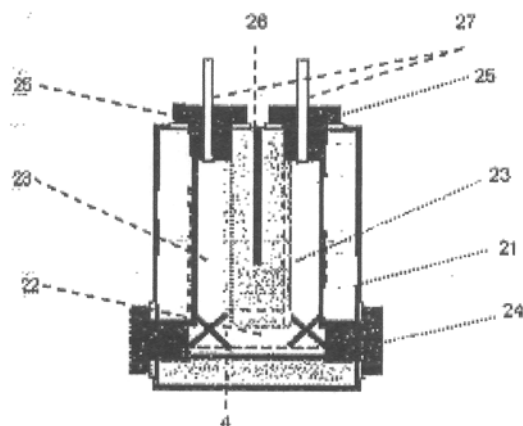
Οι μονάδες νεκρού όγκου βάνας 1 και 9 είναι ενσωματωμένες στην αριστερή πλευρά και στη δεξιά πλευρά του υοειδή σωλήνα αντίστοιχα. Όταν οι βάνες ελέγχου

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 8. Η μονάδα είναι κατασκευασμένη από ένα ορθογώνιο συμπαγές τεμάχιο αλουμινίου 21, όπου μέσω του κεντρικού επιπέδου του έχουν διατηρηθεί 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 πλεονεκτήματα του σχεδιασμού αυτού περιλαμβάνουν:

- 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-φλάντζών του αγωγού του υοειδή σωλήνα, αυτός μπορεί εύκολα να καθαριστεί.



Σχήμα 8 : Μονάδα του υοειδή σωλήνα του δυναμικού ρεόμετρου (Xu et al., 2004)

4.2.3.2 Αρχή λειτουργίας ρεόμετρου

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 επιλεγεί 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 συμπίεση μέρους του νεκρού όγκου του στοιχείου 9 μέσω της βάνας ελέγχου του. Η εκμετάλλευση της ανάδρασης στην παρούσα εφεύρεση επιτρέπει την μέτρηση της ακαμψίας πολύ ασθενών πηκτών με ένα προβλέσιμο 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).

4.2.3.3 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 $P_1 * V_1 = P_0 * V_0$, 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 της παραπάνω βασικής εξίσωσης. Εφαρμόζοντας την βασική εξίσωση στον εγκλωβισμένο όγκο της αριστερής πλευράς του υοειδή σωλήνα προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

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

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 (Xu et al., 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 τροφάλου 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_T η οποία με τη σειρά της προκαλεί μια μεταβολή ΔP_T που είναι συγκρίσιμη με την εφαρμοζόμενη κινούσα πίεση του αέρα (Xu et al., 2004).

Είναι επίσης προφανές ότι αν το V_{T0} είναι γνωστό, η μετατόπιση του όγκου μπορεί να υπολογιστεί από την αύξηση της πίεσης ΔP_T . Ο V_{T0} , ο αρχικός νεκρικός όγκος εγκλωβισμένος στο επάνω πάνω μέρος της δεξιάς πλευράς του δείγματος μπορεί να προσδιοριστεί από μια γνωστή αύξηση του όγκου ΔV_T , που προκαλεί το βαθμολογημένο μικρό σύστημα εμβόλου –κυλίνδρου 8 και η αύξηση της πίεσης ΔP_T , που δημιουργείται, βασίζεται στην προαναφερθείσα εξίσωση. Στην πράξη ο V_{T0} 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_{T0} λαμβάνεται από την άθροιση των δύο μερών. Για δεδομένη κατασκευή είναι προφανές ότι οι τιμές του πρώτου μέρους του V_{T0} 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_{T0} θα πρέπει να προσδιοριστεί για κάθε δείγμα. Η τιμή του V_{T0} προσδιορίστηκε και εισήχθη 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:

$$G = \pi * R^4 * (P_I - P_T) / 8L * \Delta V_T$$

όπου P_I και P_T 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

$$G = (\pi * R^4 / 8L * V_{r0}) * (P_1 - P_r) * (1 + P_{r0} / \Delta P_r)$$

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:

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

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 $\Delta P_l / \Delta P_r$. Για ένα δείγμα πολύ χαμηλού συντελεστή ακαμψίας ο λόγος του $\Delta P_l / \Delta P_r$ μειώνεται περίπου στο 1, που αποτελεί λόγο ύπαρξης ανάδρασης ΔP_r σχεδόν ίσης με την κινούσα δύναμη ΔP_l . 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_l 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).

4.2.4 Υπερηχητικός αναδευτήρας

Για την ομογενοποίηση των γαλακτωμάτων χρησιμοποιήθηκε ο υπερηχητικός αναδευτήρας UP100H της εταιρείας Hielscher. Ο υπερηχητικός αναδευτήρας παράγει διαμήκης μηχανικές αναταράξεις μέσω ηλεκτρικής διέγερσης (αντίστροφο πιεζο-ηλεκτρικό φαινόμενο) με συχνότητα 30 kHz.

4.3 Πειραματική διαδικασία

Για τη μελέτη της επίδραση της μυξίνης στη ρεολογία των γαλακτωμάτων προστέθηκαν διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων μυξίνης σε γαλακτώματα. Αυτό οδήγησε στην ανάγκη το εκάστοτε γαλακτώμα να έχει τον ίδιο βαθμό ομογενοποίησης. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της διαμέτρου των σταγονιδίων, με τη χρήση του Mastersizer 2000, συναρτήσε του χρόνου ανάδευσης του γαλακτώματος στον υπερηχητικό αναδευτήρα UP100H, κι έτσι προσδιορίστηκε ο ελάχιστος απαιτούμενος χρόνος για την επίτευξη βέλτιστης ομογενοποίησης.

Τα διαλύματα της μυξίνης προέκυψαν έπειτα από ανάδευση της κατάλληλης κάθε φορά ποσότητας σκόνης της πρωτεΐνης για διάστημα 1 ώρας σε μαγνητικό αναδευτήρα.

Για το εκάστοτε γαλακτώμα, γινόταν μέτρηση της διαμέτρου των σταγονιδίων πριν την προσθήκη του διαλύματος μυξίνης. Μετά την προσθήκη αυτής, γινόταν και πάλι μέτρηση της διαμέτρου των σταγονιδίων, με σκοπό την σύγκριση της με την αρχική τιμή καθώς και υπολογισμός του ιξώδους του γαλακτώματος. Τέλος, με τη χρήση του ρεόμετρου U-Tube, προσδιορίζονταν τα ρεολογικά χαρακτηριστικά του γαλακτώματος.

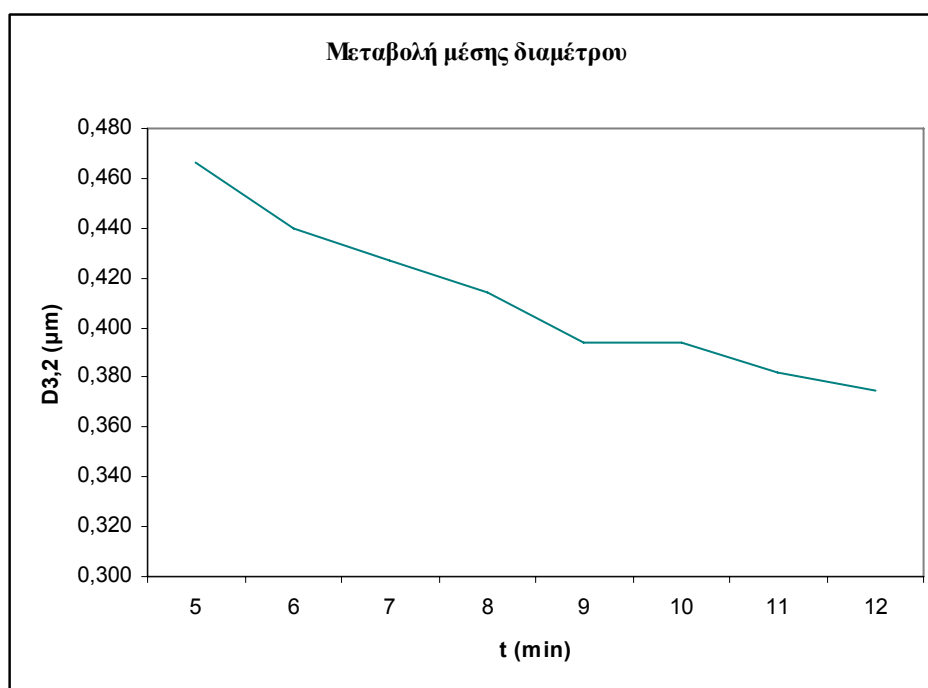
5. Αποτελέσματα – συζήτηση

5.1 Προσδιορισμός χρόνου ομογενοποίησης

Οι μετρήσεις για τον προσδιορισμό του χρόνου ομογενοποίησης του γαλακτώματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 1, μαζί με την αντίστοιχη θερμοκρασία του και στο Σχήμα 9 αναπαρίσταται γραφικά η μέση τιμή της διαμέτρου συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης του γαλακτώματος.

Πίνακας 1. Μέση τιμή διαμέτρου σωματιδίων

t (min)	D _{3,2} (μm)	T (°C)
5	0,466	38
6	0,440	40
7	0,427	42
8	0,414	45
9	0,394	52
10	0,394	58
11	0,382	60
12	0,375	62



Σχήμα 9. Μέση τιμή της διαμέτρου συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης

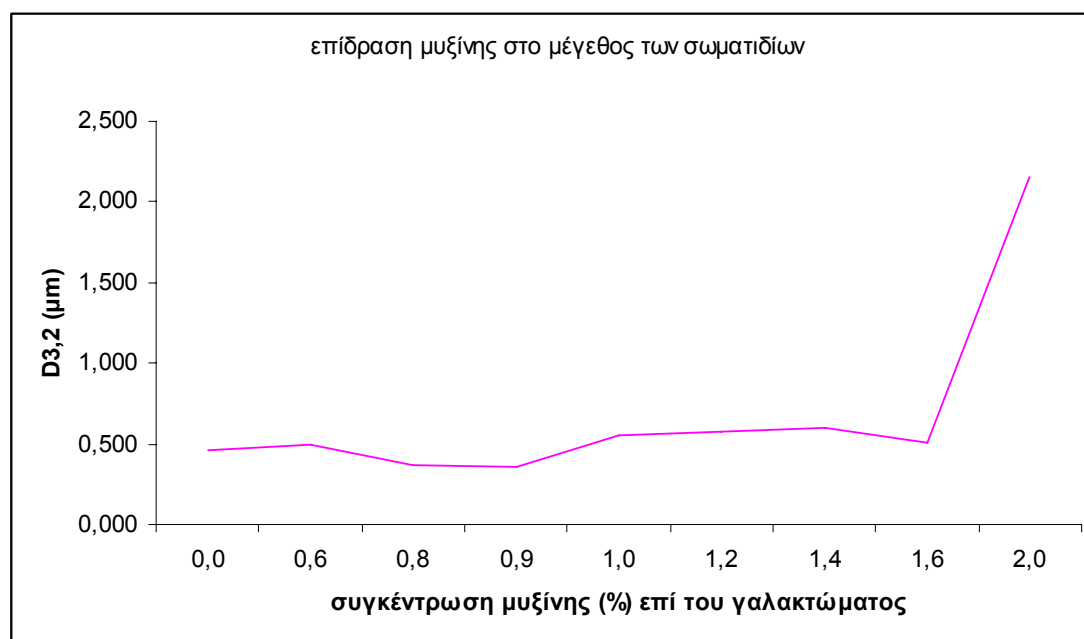
Από το Σχήμα 9 προκύπτει ότι μετά τα 9 min ανάδευσης του γαλακτώματος, η μεταβολή της μέσης τιμής της διαμέτρου ελαττώνεται με μικρότερο ρυθμό. Παρόλα αυτά επιλέχθηκε ως ο βέλτιστος χρόνος ομογενοποίησης τα 8 min λόγω της ραγδαίας αύξησης της θερμοκρασίας που οδηγεί στην μετουσίωση του καζεϊνικού νατρίου και την δημιουργία κροκιδωμάτων, καταστρέφοντας έτσι τη δομή του.

5.2 Επίδραση μυζίνης

Για την μελέτη της επίδρασης της μυζίνης στα γαλακτώματα προστέθηκαν διαλύματα αυτής συγκεντρώσεων 0,6%, 0,8%, 0,9%, 1%, 1,2%, 1,4%, 1,6% και 2% επί του τελικού γαλακτώματος σε σύγκριση με γαλάκτωμα χωρίς την προσθήκη μυζίνης. Τα αναλυτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παράρτημα.

5.2.1 Μεταβολή διαμέτρου σωματιδίων

Η μεταβολή της διαμέτρου των σωματιδίων συναρτήσει της συγκέντρωσης της μυζίνης παρουσιάζεται στο σχήμα 10.

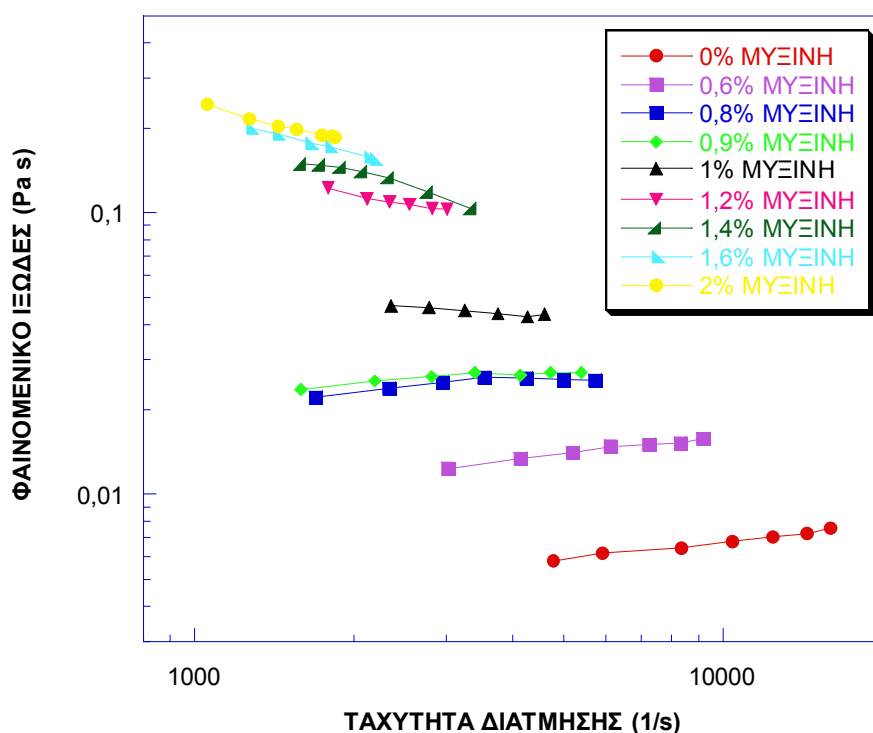


Σχήμα 10. Επίδραση μυζίνης στο μέγεθος των σωματιδίων

Από την μελέτη του σχήματος 10, προκύπτει ότι η προσθήκη της μυξίνης προκαλεί έντονη κροκίδωση των γαλακτωμάτων σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1,6%.

5.2.2 Ιξώδες

Στο σχήμα 11 παρουσιάζεται το φαινομενικό ιξώδες συναρτήσει της ταχύτητας διάτμησης (για διαφορετικά ποσοστά προσθήκης μυξίνης)



Σχήμα 11. Μεταβολή του φαινομενικού ιξώδους συναρτήσει της ταχύτητας διάτμησης (για διαφορετικά ποσοστά προσθήκης μυξίνης)

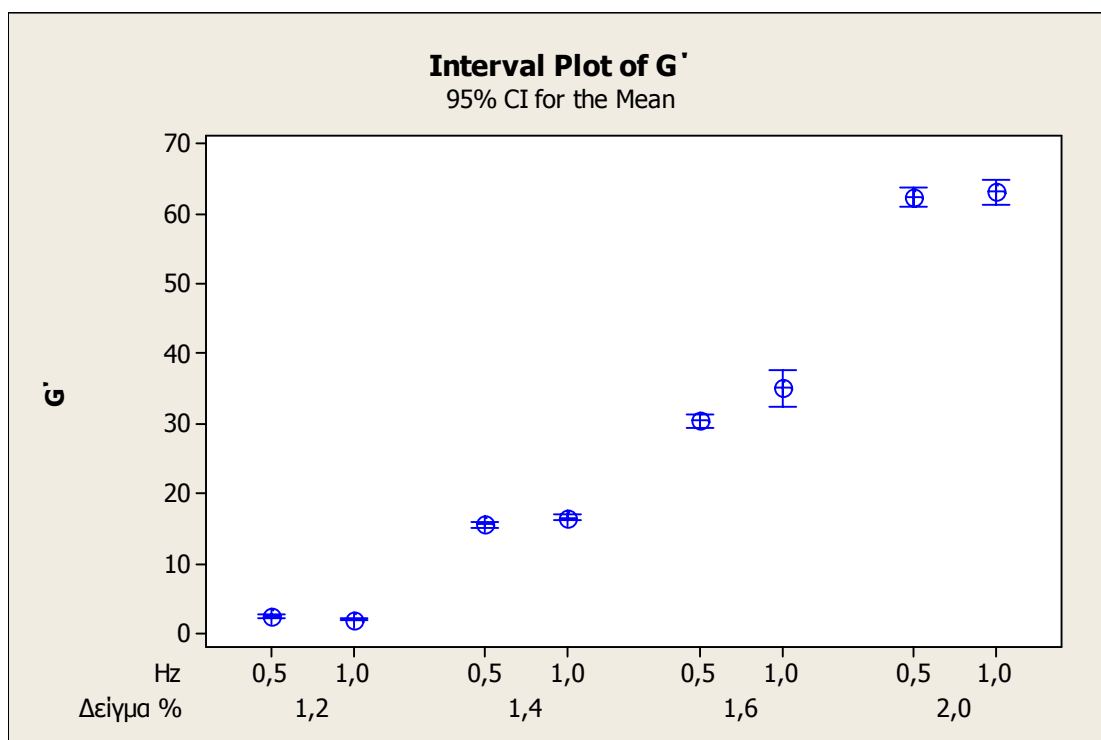
Σύμφωνα με το διάγραμμα μεταβολής του φαινομενικού ιξώδους συναρτήσει της ταχύτητας διάτμησης, η προσθήκη της μυξίνης στο γαλάκτωμα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους αλλά και την αύξηση της ψευδοπλαστικότητας του. Μάλιστα, η αύξηση αυτή είναι ανάλογη του ποσοστού προσθήκης της μυξίνης.

Όσο αυξάνεται το ποσοστό προσθήκης της μυξίνης τόσο περισσότερο έντονη γίνεται η αύξηση στου ιξώδους και της ψευδοπλαστικότητας.

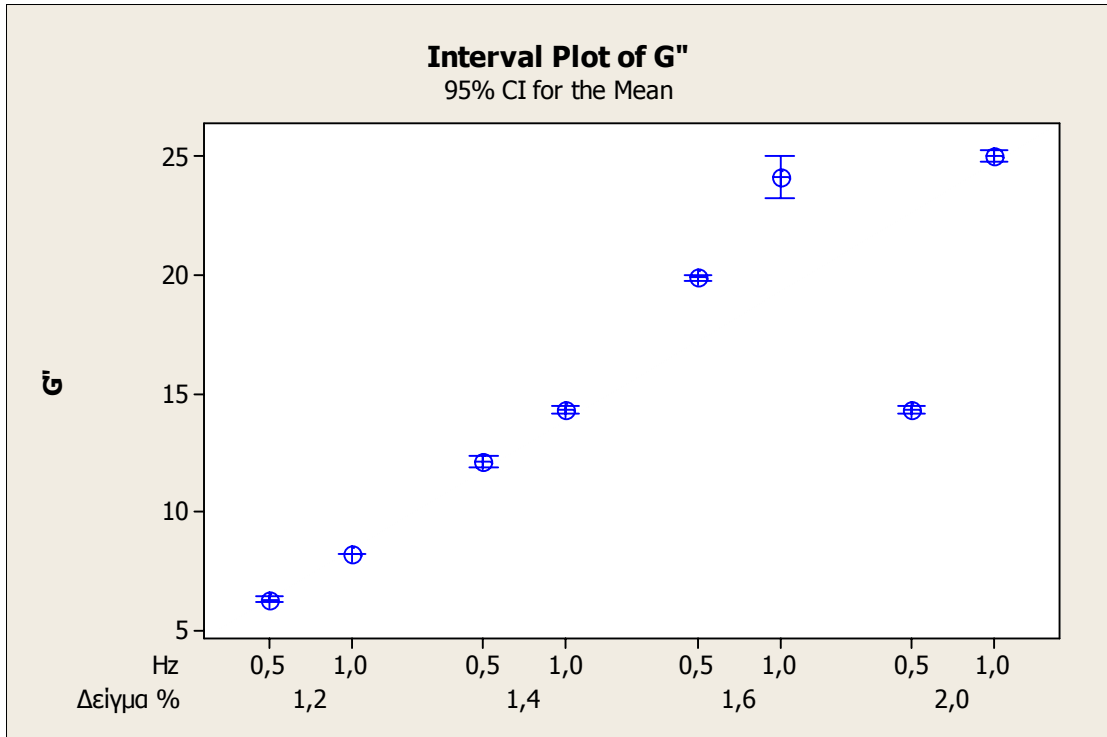
Συγκεκριμένα, σε μηδενική συγκέντρωση της γλυκοπρωτεΐνης, η ρεολογική συμπεριφορά του γαλακτώματος δείχνει να παρουσιάζει θιξοτροπική συμπεριφορά μεταξύ 200 και 2000 s⁻¹. Η θιξοτροπικότητα εκτείνεται σε τιμές 10⁻³ και 10⁻² Pa s. Οι μόνες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σταγονιδίων υπό αυτές τις συνθήκες είναι αυτές του αποκλεισμένου όγκου. Σε τέτοια συστήματα απλών κολλοειδών με μη-αλληλεπιδρώντες σφαιρικούς αποκλεισμένους όγκους δεν αναμένεται θιξοτροπικότητα υπό συνθήκες διατμητικής ροής (Dickinson et al., 1999, Dickinson and Ritzoulis, 2000). Η παρατηρούμενη θιξοτροπικότητα μπορεί να εξηγηθεί μόνον με την υπόθεση της συμβολής δύο διαφορετικών ροών, συμπίεσης και διάτμησης στην έξοδο του ρεομέτρου. Μελέτη της εν λόγω συμπεριφοράς σε συνθήκες καθαρής διάτμησης εδώ θα μπορούσε να δώσει καλύτερη πληροφόρηση για την πραγματική ροή, η οποία είναι μάλλον Νευτώνεια. Αύξηση της συγκέντρωσης της γλυκοπρωτεΐνης αυξάνει την απόλυτη τιμή του φαινομενικού ιξώδους, ενώ ο θιξοτροπικός/Νευτώνειος χαρακτήρας διατηρείται μέχρι τη συγκέντρωση μυξίνης 1%. Σε αυτήν την περιοχή συγκεντρώσεων, η ποσότητα της γλυκοπρωτεΐνης δεν είναι ικανή να προκαλέσει κροκίδωση, αλλά η διασπορά της ως υδρόφιλου πολυμερούς στη συνεχή φάση αυξάνει το ιξώδες του όλου συστήματος. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1,2%, αρχίζει να διαφαίνεται ψευδοπλαστική ροή από ρυθμό διάτμησης 1000 s⁻¹ μέχρι 3000 s⁻¹. Η ψευδοπλαστικότητα αυτή καταδεικνύει ότι τα σταγονίδια έχουν αρχίσει να κροκιδώνονται, με τα συσσωματώματα να διατηρούνται ανέπαφα σε ρυθμούς διάτμησης μέχρι και 3000 s⁻¹. Η υπόθεση της κροκίδωσης διασταυρώνεται από τα δεδομένα της εξέλιξης της μέσης διαμέτρου των σωματιδίων με τη συγκέντρωση της μυξίνης (Σχήμα 10), αλλά και από το γεγονός ότι η οπτική παρατήρηση των γαλακτωμάτων καταδεικνύει ότι συγκεντρώσεις μυξίνης μεγαλύτερες του 1,2% οδηγούν σε ταχεία αποκορύφωση, ενώ η αποκορύφωση περιορίζεται μετά τα 2% σε μυξίνη. Η αυξημένη αποκορύφωση εν γένει συσχετίζεται με ελαφρά κροκίδωση, η οποία αυξάνει τη φαινόμενη διάμετρο των διεσπαρμένων σωματιδίων, αυξάνοντας έτσι την ταχύτητα αποκορύφωσης κατά Stokes (Dickinson, 1992). Το φαινόμενο της αποκορύφωσης παρατηρήθηκε εντονότερα στα γαλακτώματα με συγκέντρωση σε μυξίνη 1,2% έως 1,6%.

5.2.3 Δυναμική ρεολογική συμπεριφορά

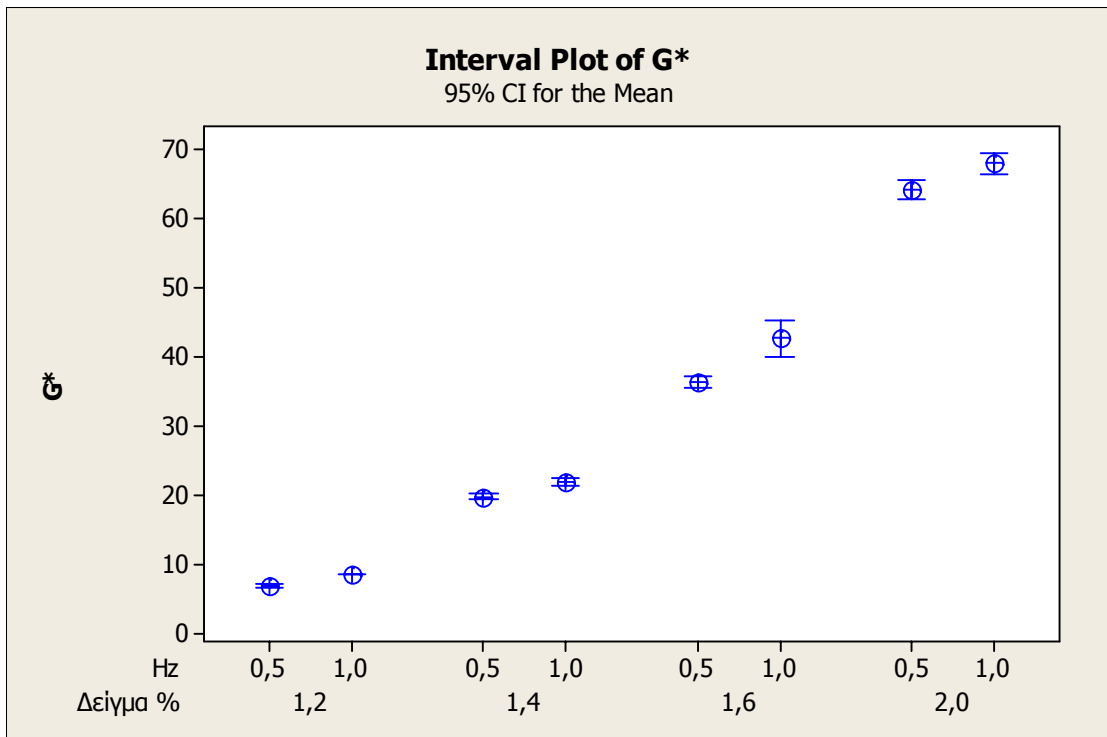
Στα σχήματα που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που ελήφθησαν από το ιξωδόμετρο υοειδούς σωλήνα και τα οποία αφορούν στη μελέτη της φύσης και τις μεταβολές στη συνεχή φάση με τη συγκέντρωση της γλυκοπρωτεΐνης.



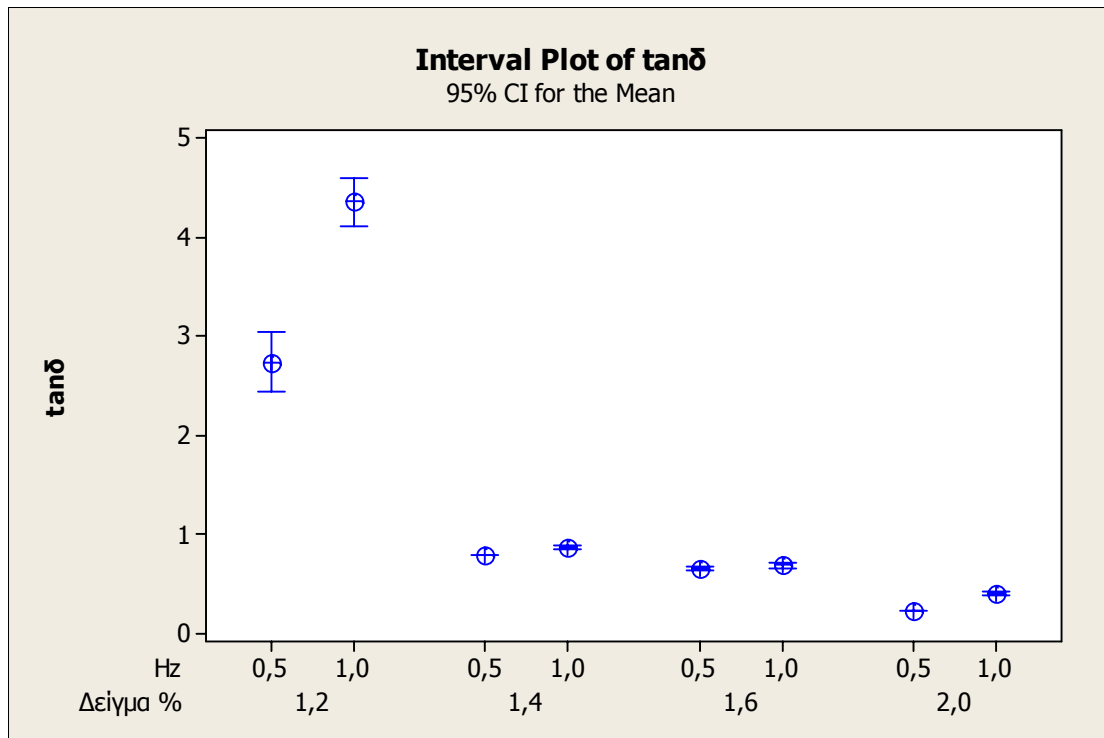
Σχήμα 12. Μεταβολή του τελεστή αποθήκευσης G' σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της μυζίνης



Σχήμα 13. Μεταβολή του τελεστή απώλειας G'' σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της μωξίνης



Σχήμα 14. Μεταβολή του ολικού τελεστή G^* σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της μωξίνης



Σχήμα 15. Μεταβολή της $\tan\delta$ σε συνάρτηση με την συγκέντρωση της μυξίνης

Συγκεκριμένα, η μελέτη της δυναμικής ρεολογικής συμπεριφοράς στο ιξωδόμετρο νοειδούς σωλήνα δείχνει τα εξής: σε μικρές συγκεντρώσεις μυξίνης, μόλις ικανές να προξενήσουν μετάβαση από θιξοτροπική/Νευτώνεια σε ψευδοπλαστική ρεολογία (λ.χ. 1,2%, βλ. Σχήμα 11), ο συντελεστής αποθήκευσης G' είναι μικρότερος του συντελεστή απώλειας G'' (Σχήματα 12 και 13), με τον G'' να αυξάνει (αναμενόμενα για υγρό σύστημα) με τη συχνότητα. Αύξηση της συγκέντρωσης της μυξίνης στα 1,4%, 1,65 και 2,0% οδηγεί σε δραματική αύξηση του συντελεστή αποθήκευσης G' , ενώ ο G'' αυξάνει με μικρότερο ρυθμό. Σε συγκέντρωση 1,6% ο G' είναι 1,5 φορές μεγαλύτερος του G'' , ενώ παραμένει σε γενικές γραμμές ανεξάρτητος της συχνότητας. Αυτό υποδεικνύει ότι μεταξύ 1,4% και 1,6% η συγκέντρωση της μυξίνης είναι τέτοια ώστε να σχηματίσει ένα συνεχές δίκτυο, το οποίο οδηγεί σε οσμωτικές δυνάμεις (Asakura and Oosawa, 1954), επιταχύνοντας την κροκίδωση, όπως διασταυρώνεται από την ιξωδομετρία (Σχήμα 11), τη μέτρηση της μέσης διαμέτρου (Σχήμα 10) και τις οπτικές παρατηρήσεις αποκορύφωσης. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μυξίνης (2%), το σχηματιζόμενο δίκτυο είναι τόσο ισχυρό (60 Pa), ώστε να παρεμποδίζει την κίνηση και κατά συνέπεια την αποκορύφωση των σταγονιδίων, όπως διασταυρώνεται και από τις παρατηρήσεις αποκορύφωσης.

6. Συμπεράσματα

Έπειτα από τη μελέτη των αποτελεσμάτων της πειραματικής διαδικασίας προκύπτουν τα εξής:

- ❖ Η παρουσία της γλυκοπρωτεΐνης της σιέλου, μυξίνης, προκαλεί στα γαλακτώματα κροκίδωση, φαινόμενο που παρουσιάζεται ιδιαίτερα έντονο για συγκεντρώσεις μυξίνης πάνω από 1,6%.
- ❖ Η προσθήκη της μυξίνης στα γαλακτώματα συντελεί στην αύξηση της απόλυτης τιμής του φαινομενικού ιξώδους τους και για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 1,2% συμβάλει στην αλλαγή της ρεολογικής τους συμπεριφοράς, καθώς από την αρχική θιξοτροπική/νευτώνεια συμπεριφορά, παρουσιάζουν εντέλει ψευδοπλαστική συμπεριφορά.
- ❖ Η δράση της μυξίνης, με τον σχηματισμό ενός συνεχούς δικτύου, οδηγεί στην εμφάνιση του φαινομένου της αποκορύφωσης, το οποίο παρουσιάζεται ιδιαίτερος έντονα σε συγκεντρώσεις μυξίνης πάνω από 1,2%, δημιουργώντας έτσι την αίσθηση της κρεμώδους υφής στο στόμα που εμφανίζουν τα γαλακτώματα των τροφίμων κατά την μάσηση.

7. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Για την περαιτέρω μελέτη της επίδρασης της γλυκοπρωτεΐνης μυξίνης στη ρεολογική συμπεριφορά των γαλακτωμάτων προτείνονται τα παρακάτω:

- ❖ Επεξεργασία των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την τομογραφική απεικόνιση της κροκίδωσης υπό την επίδραση μυξίνης, όπως καταγράφηκε από την Ελένη Ξεντέ και το Χρήστο Ριτζούλη στον επιταχυντή SLS του Ινστιτούτου Paul Scherrer (Ελβετία), ώστε να γίνει τρισδιάστατη απόδοση και ερμηνεία του φαινομένου της κροκίδωσης,
- ❖ Συσχέτιση των προηγούμενων ευρημάτων με δεδομένα περίθλασης νετρονίων που συνέλεξαν ο Ηλιας Χειλάκος και ο Χρήστος Ριτζούλης στη δέσμη νετρονίων BENSC στο Ινστιτούτο Hahn-Meitner (Helmholtz).
- ❖ Για την εξήγηση της εμφάνισης του φαινομένου της θιξοτροπικότητας των γαλακτωμάτων για συγκεντρώσεις μυξίνης μικρότερες του 1%, προτείνεται μελέτη αυτής της συμπεριφοράς σε ρεόμετρο cone and plate cup and bob, καθώς θεωρείται πιθανό να οφείλεται σε συμβολή της διαμητρικής ροής και της ροής συμπίεσης κατά την έξοδο από το ρεόμετρο TR-1.

8. Βιβλιογραφία

- Damodaran, S. (1997). Food proteins: an overview. In: *Food Proteins and Their Applications*. New York, Basel, Hong Kong, Marcel Dekker
- Darby, R. (1984). Emulsion rheology. In: *Emulsion and emulsion rheology, Part III* (K. J. Lissant, Ed). New York, Basel, Marcel Dekker
- Dickinson, E., Stainsby, G. (1982). Macromolecular adsorption and colloid stability, The oil-water interface and emulsion stability, Rheology. In: *Colloids in Food*. London, New York, Applied Science Publishers
- Dickinson, E. (1992). Surface activity, Rheology, Emulsions, Proteins at liquid interfaces. In: *An introduction to food colloids*. Oxford, New York, Tokyo, Oxford University Press
- Dickinson, E. (2006). Structure formation in casein-based gels, foams and emulsions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 288, 3-11.
- Dimitreli, G. (2006). Rheological and textural properties of processed cheese. Ph.D. Thesis, University of Lincoln, United Kingdom
- Friberg S. E. (1997). Emulsion stability. In: *Food emulsions* (E. Friberg, K. Larsson, Ed). New York, Marcel Dekker

- Krog, N. J. (1997). Food emulsifiers and their chemical and physical properties. In: *Food emulsions* (E. Friberg, K. Larsson, Ed). New York, Marcel Dekker

- Lapasin R, Prici S. 1995. *Rheology of Industrial polysaccharides. Theory and applications*. London, Glasgow, New York, Tokyo, Blackie Academic & Professional

- Lindh, L., Glantz, P. O., Carlstedt, I., Wickstrom, C., Arnebrant, T. (2002). Adsorption of MUC5B and the role of mucins in early salivary film formation. *Colloids and Surfaces*, 25, 139-146.

- McClements, D. J. (1999). Molecular interactions, Colloidal interactions, Interfacial properties and their characterization, Emulsion stability, Emulsion Rheology. In: *Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques*. London, New York, Boca Raton, Washington, CRC Press

- Robins, M., Watson, A. D., Wilde, P. J. (2002). Emulsions – creaming and rheology. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7, 419-425.

- Round, A. N., Berry, M., McMaster, T. J., Corfield, A. P., Miles, M. (2004). Glycopolymer charge density determines conformation in human ocular mucin gene products: an atomic force microscope study. *Journal of Structural Biology*, 145, 246-253.

- Shi, L., Miller, C., Caldwell, K. D., Valint, P. (1999). Effects of mucin addition on the stability of oil-water emulsions. *Colloids and Surfaces*, 15, 303-312.

- van Wazer, J. R., Lyons, J. W., Kim, K. I., and Colwell, R. E. (1963). *Viscosity and flow measurements: A laboratory handbook of rheology*. New York, Interscience.

- Zayas, J. F. (1997). Solubility of proteins. In: *Functionality of proteins in food*. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag

- Xu, Z., and Raphaelides, S. N. (1998). Flow behavior of concentrated starch dispersions using a tube rheometer of novel design, *Journal of Texture Studies*, 29, 1-13.

- Xu, Z., Raphaelides, S. N., Karapantsios T.D., Tellos E., Bounarelis, C. (2004). U-Tube rheometer for the dynamic measurement of elasticity. European Patent Application.

- Παναγιώτου, Κ. (1998). Διεπιφανειακά φαινόμενα και κολλοειδή συστήματα. Θεσσαλονίκη, Εκδόσεις Ζήτη

- <http://www.malvern.com>

- <http://www.hielscher.com>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Μετρήσεις διαμέτρου σωματιδίων

Πίνακας 2. Μετρήσεις διαμέτρου σωματιδίων.

Μυξίνη (%)	D3,2 (μm)	D3,2 (μm) 1η μέτρηση	D3,2 (μm) 2η μέτρηση
0,0	0,466	0,456	0,476
0,6	0,499	0,480	0,517
0,8	0,366	0,396	0,336
0,9	0,352	0,360	0,344
1,0	0,556	0,631	0,481
1,2	0,571	0,610	0,532
1,4	0,594	0,682	0,505
1,6	0,510	0,518	0,501
2,0	2,155	3,712	0,598

Μετρήσεις ζεωδόμετρου TR-1

Πίνακας 3. Προσθήκη μυξίνης 0%

1η μέτρηση			2η μέτρηση		
P (Pa)	W (g)	t (s)	P (Pa)	W (g)	t (s)
0,350	0,651	1,40	0,350	0,658	1,35
0,300	0,744	1,80	0,300	0,738	1,78
0,250	0,928	2,61	0,250	0,912	2,68
0,200	0,776	2,59	0,200	0,798	2,79
0,150	0,703	2,94	0,150	0,745	2,94
0,100	0,556	3,21	0,100	0,594	3,12
0,075	0,558	3,90	0,075	0,612	3,93

Πίνακας 4. Προσθήκη μυξίνης 0,6%

1η μέτρηση			2η μέτρηση		
P (Pa)	W (g)	t (s)	P (Pa)	W (g)	t (s)
0,400	0,460	1,75	0,400	0,524	2,01
0,350	0,565	2,40	0,350	0,719	3,08
0,300	0,642	3,12	0,300	0,635	3,06
0,250	0,678	3,82	0,250	0,511	2,90
0,200	0,515	3,42	0,200	0,670	4,50
0,150	0,543	4,54	0,150	0,597	5,01
0,100	0,684	7,67	0,100	0,919	10,36

Πίνακας 5. Προσθήκη μωξίνης 0,8%

1η μέτρηση			2η μέτρηση		
P (Pa)	W (g)	t (s)	P (Pa)	W (g)	t (s)
0,400	0,475	3,03	0,400	0,501	3,01
0,350	0,470	3,42	0,350	0,480	3,41
0,300	0,438	3,70	0,300	0,450	3,64
0,250	0,591	5,86	0,250	0,580	5,78
0,200	0,557	6,55	0,200	0,592	6,42
0,150	0,639	9,56	0,150	0,648	9,74
0,100	0,514	10,32	0,100	0,523	11,20

Πίνακας 6. Προσθήκη μωξίνης 0,9%

1η μέτρηση			2η μέτρηση		
P (Pa)	W (g)	t (s)	P (Pa)	W (g)	t (s)
0,400	0,476	3,19	0,400	0,451	3,07
0,350	0,448	3,40	0,350	0,453	3,57
0,300	0,543	4,73	0,300	0,524	4,72
0,250	0,580	6,05	0,250	0,473	4,98
0,200	0,575	7,12	0,200	0,457	5,94
0,150	0,369	5,84	0,150	0,475	7,76
0,100	0,448	9,45	0,100	0,450	9,78

Πίνακας 7. Προσθήκη μωξίνης 1,0%

1η μέτρηση			2η μέτρηση		
P (Pa)	W (g)	t (s)	P (Pa)	W (g)	t (s)
0,600	0,505	3,91	0,600	0,426	3,14
0,550	0,490	4,13	0,550	0,465	3,70
0,500	0,543	5,10	0,500	0,423	3,80
0,450	0,687	7,13	0,450	0,493	4,98
0,400	0,669	7,85	0,400	0,707	8,20
0,350	0,494	6,75	0,350	0,607	8,11
0,300	0,563	8,83	0,300	0,536	8,42

Πίνακας 8. Προσθήκη μωξίνης 1,2%

1η μέτρηση			2η μέτρηση		
P (Pa)	W (g)	t (s)	P (Pa)	W (g)	t (s)
0,850	0,444	4,57	0,850	0,626	7,00
0,800	0,525	5,85	0,800	0,593	6,43
0,750	0,548	6,56	0,750	0,444	5,66
0,700	0,554	7,64	0,700	0,534	7,30
0,650	0,437	6,40	0,650	0,485	7,48
0,600	0,610	9,83	0,600	0,373	6,50
0,550	0,720	13,03	0,550	0,464	8,99

Πίνακας 9. Προσθήκη μωξίνης 1,4%

1η μέτρηση			2η μέτρηση		
P (Pa)	W (g)	t (s)	P (Pa)	W (g)	t (s)
1,000	0,327	8,19	1,000	0,552	7,96
0,950	0,284	7,62	0,950	0,582	9,38
0,900	0,402	11,98	0,900	0,450	8,01
0,850	0,261	8,71	0,850	0,430	8,33
0,800	0,310	11,76	0,800	0,544	11,55
0,750	0,294	12,41	0,750	0,522	12,18
0,700	0,191	9,39	0,700	0,458	11,92

Πίνακας 10. Προσθήκη μωξίνης 1,6%

1η μέτρηση			2 ^η μέτρηση		
P (Pa)	W (g)	t (s)	P (Pa)	W (g)	t (s)
0,950	0,301	4,38	0,950	0,395	7,55
0,900	0,243	3,90	0,900	0,345	7,24
0,850	0,293	5,20	0,850	0,207	4,94
0,800	0,336	6,76	0,800	0,293	7,64
0,750	0,294	6,74	0,750	0,248	7,63
0,700	0,263	7,05	0,700	0,244	8,35
0,650	0,174	5,57	0,650	0,207	8,47

Πίνακας 11. Προσθήκη μυξίνης 2,0%

1η μέτρηση			2η μέτρηση		
P (Pa)	W (g)	t (s)	P (Pa)	W (g)	t (s)
1,000	0,320	6,87	1,000	0,325	7,02
0,950	0,328	7,59	0,950	0,335	7,24
0,900	0,308	7,89	0,900	0,347	8,15
0,850	0,296	8,45	0,850	0,273	8,10
0,800	0,205	6,55	0,800	0,290	8,90
0,750	0,258	9,56	0,750	0,243	9,72
0,700	0,233	9,93	0,700	0,260	10,30

Μετρήσεις ρεόμετρου υοειδούς σωλήνα

Πίνακας 12. Προσθήκη μυξίνης 1,2%

t (s)	strain	G' (Pa)	G'' (Pa)	G* (Pa)	tanδ
1	14	1,8	8,2	8,4	4,48
1	14	1,9	8,2	8,4	4,31
1	14	1,9	8,2	8,4	4,25
2	13	2,2	6,3	6,7	2,81
2	13	2,2	6,2	6,6	2,81
2	13	2,4	6,3	6,8	2,60

Πίνακας 13. Προσθήκη μυξίνης 1,4%

t (s)	strain	G' (Pa)	G'' (Pa)	G* (Pa)	tanδ
1	12	16,3	14,20	21,60	0,87
1	12	16,5	14,30	21,90	0,87
1	12	16,7	14,30	22,00	0,86
2	11	15,3	12,00	19,50	0,78
2	11	15,6	12,10	19,70	0,78
2	11	15,6	12,20	19,80	0,78

Πίνακας 14. Προσθήκη μωξίνης 1,6%

t (s)	srain	G' (Pa)	G'' (Pa)	G* (Pa)	tanδ
1	10	34,0	23,70	41,40	0,70
1	10	35,3	24,20	42,80	0,68
1	10	36,1	24,40	43,50	0,68
2	10	30,0	19,80	35,90	0,66
2	10	30,4	19,90	36,30	0,65
2	10	30,7	19,90	36,60	0,65

Πίνακας 15. Προσθήκη μωξίνης 2%

t (s)	srain	G' (Pa)	G'' (Pa)	G* (Pa)	tanδ
1	8	62,4	25,10	67,20	0,40
1	8	63,3	25,00	68,00	0,40
1	8	63,8	24,90	68,50	0,39
2	8	61,9	14,30	63,50	0,23
2	8	62,6	14,30	64,20	0,23
2	8	63,0	14,20	64,60	0,23