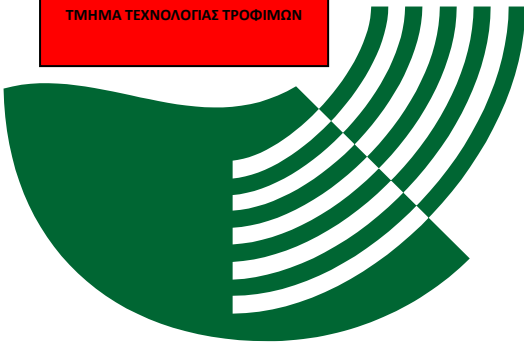


ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ



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

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΩΣΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ  
ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ»

***Μελέτη των φυσικοχημικών και ρεολογικών  
χαρακτηριστικών αναπληρωμάτων τυριού  
χαμηλής λιποπεριεκτικότητας***

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΤΑΧΜΑΤΖΙΔΟΥ ΒΑΣΙΛΙΚΗ**

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΘΩΜΑΡΕΪΣ ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ

2015

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή μεταπτυχιακής εξειδίκευσης με θέμα τη μελέτη των φυσικοχημικών και ρεολογικών χαρακτηριστικών αναπληρωμάτων τυριών με χαμηλή περιεκτικότητα σε σογιέλαιο, πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Στατιστικής και Διασφάλισης Ποιότητας Τροφίμων του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του Α.Τ.Ε.Ι. Θεσσαλονίκης, στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών **«Συστήματα διαχείρισης ποιότητας και οργάνωσης παραγωγής στη βιομηχανία τροφίμων»** κατά τη διετία 2012-2014.

Θα ήθελα σε αυτό το σημείο να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Θωμάρεϊ Απόστολο, για την αμέριστη συμπαράσταση και τις πολύτιμες συμβουλές που παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης καθώς επίσης και τους καθηγητές κ. Ραφαηλίδη Στυλιανό, κ. Πετρίδη Δημήτριο και κα Καλογιάννη Ελένη. Πολλές ευχαριστίες απευθύνονται και στην υποψήφια διδάκτορα κα Χατζηαντωνίου Σουμέλα, που με απόλυτη προθυμία βοήθησε στην εκπόνηση του έργου και μας παρείχε καίριες κατευθύνσεις. Εν τέλει, η μεταπτυχιακή μου εργασία δεν θα είχε επιτευχθεί, εάν δεν συνοδευόταν από την αμέριστη συμπαράσταση τόσο του οικογενειακού όσο και του φιλικού μου περιβάλλοντος.

## Μελέτη των φυσικοχημικών και ρεολογικών χαρακτηριστικών αναπληρωμάτων τυριού χαμηλής λιποπεριεκτικότητας

Βασιλική Ταχματζίδου

### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας ήταν η παρασκευή και μελέτη των φυσικοχημικών και ρεολογικών ιδιοτήτων αναπληρωμάτων τυριού χαμηλής λιποπεριεκτικότητας, των οποίων η σύσταση περιελάμβανε σογιέλαιο (μέχρι και 22%), καζεϊνικό νάτριο, νερό, γαλακτικό οξύ και χλωριούχο νάτριο.

Αρχικά, απαιτήθηκε μεγάλη σειρά δοκιμών για τον προσδιορισμό των κατώτερων και ανώτερων ορίων των χρησιμοποιούμενων συστατικών, ώστε να είναι δυνατή η παραγωγή σταθερών γαλακτωμάτων. Η προκαταρκτική μελέτη έδειξε ότι για την παρασκευή αναπληρωμάτων τυριού, το σογιέλαιο έπρεπε να κυμαίνεται από 8% μέχρι 22%, το νερό από 50% μέχρι 68% και το καζεϊνικό νάτριο από 13,5% μέχρι 25,5%. Η συγκέντρωση του γαλακτικού οξέος και του χλωριούχου νατρίου ήταν 1% και 1,5%, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν 19 αναπληρώματα τυριού διαφορετικών συστάσεων, μέσα στα ανωτέρω όρια, και σύμφωνα με πειραματικό σχέδιο μείξης. Τα 10 δείγματα είχαν κοπτόμενη μορφή και τα υπόλοιπα 9 επαλειφόμενη. Ακολούθησε μελέτη των φυσικοχημικών και ρεολογικών χαρακτηριστικών τους.

Στις φυσικοχημικές ιδιότητες των τυριών που μελετήθηκαν περιλαμβάνονταν το χρώμα, το pH και το μέγεθος των λιποσφαιρίων. Το χρώμα των τυριών εξετάστηκε με το χρωματόμετρο Micro Color, το οποίο λειτουργεί με βάση το χρωματικό μοντέλο CIE Lab. Τα δείγματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νερό είχαν μεγαλύτερη φωτεινότητα, ενώ αυτά που είχαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε σογιέλαιο και καζεϊνικό νάτριο είχαν ελαφρά πιο κίτρινο χρώμα. Όσον αφορά το pH, δείγματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε καζεϊνικό νάτριο έδωσαν ελαφρά υψηλότερες τιμές. Τέλος, το μέγεθος των λιποσφαιρίων, το οποίο εξετάστηκε με τη συσκευή Mastersizer 2000, φάνηκε ότι ήταν ανάλογο με την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε σογιέλαιο και καζεϊνικό νάτριο.

Η μελέτη των ρεολογικών χαρακτηριστικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της ανάλυσης κατατομής της υφής (TPA) και τη δοκιμή της ταλάντωσης. Η πρώτη δοκιμή πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή Instron και προσδιορίστηκαν η ευθραυστότητα, η σκληρότητα και το έργο επί του δείγματος κατά την πρώτη και δεύτερη συμπίεση. Σε όλες τις ιδιότητες φάνηκε ότι καθοριστικό ρόλο παίζει η περιεκτικότητα του τυριού σε καζεϊνικό νάτριο. Όσο αυξανόταν η περιεκτικότητα των τυριών σε καζεϊνικό νάτριο, τόσο αυξάνονταν και οι τιμές των μετρούμενων χαρακτηριστικών. Επομένως, τα κοπτόμενα τυριά, τα οποία έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε καζεϊνικό νάτριο σε σύγκριση με τα επαλειφόμενα, παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευθραυστότητα, σκληρότητα και έργο επί του δείγματος κατά τη συμπίεση σε σύγκριση με τα επαλειφόμενα τυριά. Την αντίθετη δράση από αυτή του καζεϊνικού νατρίου φάνηκε να έχει το νερό του οποίου αύξηση της περιεκτικότητας οδηγούσε σε μείωση των τιμών των μετρούμενων ιδιοτήτων. Όσον αφορά το σογιέλαιο, ο ρόλος του δεν ήταν σαφής, αφού φάνηκε να επηρεάζει ελάχιστα τις ρεολογικές ιδιότητες τυριών, άλλοτε θετικά όπως την ευθραυστότητα και το έργο επί του δείγματος, και άλλοτε αρνητικά όπως τη σκληρότητα των δειγμάτων.

Η δοκιμή ταλάντωσης πραγματοποιήθηκε με το ρεόμετρο Bohlin, αν και η υφή των δειγμάτων, κυρίως των κοπτόμενων, δεν επέτρεπε την απρόσκοπτη διεξαγωγή των δοκιμών. Προσδιορίστηκαν ο συντελεστής ελαστικότητας ( $G'$ ), ο συντελεστής ιξώδους ( $G''$ ) και ο συντελεστής σύνθετου ιξώδους ( $\eta^*$ ). Αποτελέσματα, αν και όχι αξιόπιστα, δόθηκαν μόνο για τον  $G''$ , τα οποία έδειξαν τη θετική του σχέση με την περιεκτικότητα σε σογιέλαιο και καζεϊνικό νάτριο και την αρνητική του σχέση με την περιεκτικότητα σε νερό.

Συμπερασματικά, η μελέτη έδειξε ότι είναι δυνατή η παρασκευή μιας πολύ μεγάλης γκάμας προϊόντων από πολύ ρευστά επαλειφόμενα έως πολύ σκληρά κοπτόμενα αναπληρώματα τυριού χαμηλής λιποπεριεκτικότητας. Η επιζητούμενη υφή του προϊόντος μπορεί να επιτευχθεί με απόλυτα ελεγχόμενο τρόπο, συνδυάζοντας κατάλληλα, κατά την παρασκευή, τα τρία βασικά συστατικά (σογιέλαιο, καζεϊνικό νάτριο και νερό).

## **Study of physicochemical and rheological characteristics of low-fat cheese analogues**

Vasiliki Tachmatzidou

### **ABSTRACT**

The object of the present study was the manufacture and study of physicochemical and rheological characteristics of cheese analogues with low fat content, which were consisted of soybean oil (up to 22%), sodium caseinate, water, lactic acid and sodium chloride.

At the beginning, a large number of tests were required to determine the lower and upper limits of the used components, so as stable emulsions to be produced. The preliminary study showed that for preparing cheese analogues, soybean oil have to range from 8% to 22%, water from 50% to 68% and sodium caseinate from 13.5% to 25.5%. The concentration of lactic acid and sodium chloride was 1% and 1.5%, respectively.

Next, 19 cheese analogues with different compositions were prepared, within the above limits, and according to mixture design plot. The 10 samples were block cheeses and the remaining 9 were spreadable cheeses. After, the study of physicochemical and rheological properties was followed.

The physicochemical properties of cheeses included color, pH and size of fat globules. The color of cheeses was examined by the colorimeter Micro Color, whose function based on the color model CIE Lab. Samples with higher water content had higher brightness, while those with higher soybean oil and sodium caseinate contents were slightly more yellow. As regards the pH, samples with higher content of sodium caseinate gave slightly higher values. Finally, the size of fat globules, which was examined by Mastersizer 2000 device, appeared to be proportional to soybean oil and sodium caseinate contents.

The study of rheological properties was performed by the methods of texture profile analysis (TPA) and oscillation testing. The first test was performed by Instron instrument. The properties determined were fracturability, hardness and work applied on the sample for the first and second compressions. The content of sodium caseinate appeared to play important role in all properties. As the content of sodium

caseinate in cheese was increased, the values of the measured properties were increased too. Water seemed to have the opposite effect, since increased levels of this component lead to lower values of the measured properties. Regarding soybean oil, its role was not clear, since it appeared to have small effect on the rheological properties of cheese, sometimes positive, such as fracturability and work on the sample, and sometimes negative, as hardness of the samples.

The oscillation testing was performed by the Bohlin rheometer, but the samples' texture, especially block cheeses' texture, did not allow the tests to be carried out properly. Storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ) and complex viscosity ( $\eta^*$ ) were determined. Results, which were not very reliable, have been given only for  $G''$  and showed a positive relationship with the soybean oil and sodium caseinate contents and a negative relationship with the water content.

In conclusion, this study showed that it is possible to prepare a very wide range of products, from highly spreadable to very hard block cheese analogues with low fat content. The desired texture of the product can be achieved with a totally controlled manner, by combining, during the preparation, the three basic components (soybean oil, sodium caseinate and water).

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....	2
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	3
ABSTRACT.....	5
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	7
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>10</b>
<b>2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....</b>	<b>14</b>
2.1 Αναπληρώματα τυριών.....	14
2.2 Παραδείγματα προϊόντων αναπληρωμάτων τυριού .....	14
2.2.1 Αναπλήρωμα κρέμας τυριού .....	14
2.2.2 Αναπλήρωμα τυριού για πίτσα .....	15
2.2.3 Σοφού .....	15
2.2.4 Αναπλήρωμα τυριού Mozzarella .....	15
2.3 Σύσταση των αναπληρωμάτων τυριών και επίδραση αυτών στις ιδιότητές τους	
2.3.1 Γενικά .....	16
2.3.2 Επίδραση του λίπους .....	17
2.3.3 Επίδραση των πρωτεϊνών .....	19
2.4 Γαλακτώματα .....	23
2.4.1 Γενικά .....	23
2.4.2 Ιδιότητες των γαλακτωμάτων .....	24
2.4.2.1 Εμφάνιση .....	24
2.4.2.2 Ικανότητα διασποράς .....	25
2.4.2.3 Ιξώδες .....	25
2.4.2.4 Μέγεθος σωματιδίων .....	25
2.4.2.5 Φόρτιση σωματιδίων .....	26
2.4.2.6 Αγωγιμότητα .....	26
2.4.2.7 pH .....	27
2.4.2.8 Συντήρηση- Διατήρηση .....	27
2.4.2.9 Σταθερότητα των γαλακτωμάτων .....	27
2.5 Πρώτες και βοηθητικές ύλες .....	28
2.5.1 Καζεΐνικά άλατα .....	28
2.5.2 Σογιέλαιο .....	32
2.5.3 Χλωριούχο νάτριο (μαγειρικό άλας) .....	33
2.5.4 Γαλακτικό οξύ .....	34
2.6 Ρεολογία .....	35
2.6.1 Γενικά .....	35
2.6.2 Ρεολογικές έννοιες .....	36
2.6.3 Ρεολογία γαλακτωμάτων .....	38
2.6.4 Ρεολογία τυριών .....	40
2.6.5 Ρεολογικές δοκιμές .....	42
2.6.5.1 Οργανοληπτικές μέθοδοι .....	43
2.6.5.2 Ενόργανες μέθοδοι .....	43

2.6.5.2.1 Μιμητικές δοκιμές .....	44
2.6.5.2.2 Δοκιμές κοπής .....	45
2.6.5.2.3 Δοκιμές κάμψης .....	45
2.6.5.2.4 Δοκιμές διείσδυσης .....	46
2.6.5.2.5 Δοκιμές στρέψης .....	46
2.6.5.2.6 Συμπύεση .....	48
2.6.5.2.7 Ερπυσμός και χαλάρωση τάσης .....	48
2.6.5.2.8 Ανάλυση κατατομής της υφής (TPA) .....	50
2.6.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τις ρεολογικές ιδιότητες .....	51
2.6.6.1 Εσωτερικοί παράγοντες .....	51
2.6.6.2 Εξωτερικοί παράγοντες .....	51
<b>3. ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ .....</b>	<b>52</b>
<b>4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ .....</b>	<b>53</b>
4.1 Διαδικασία παρασκευής δειγμάτων .....	53
4.2 Περιγραφή εργαστηριακού ομογενοποιητή-παστεριωτήρα .....	54
4.3 Φυσικοχημικές αναλύσεις .....	56
4.3.1 Προσδιορισμός χρώματος .....	56
4.3.2 Προσδιορισμός pH .....	58
4.4 Ρεολογικές δοκιμές .....	58
4.4.1 Ανάλυση κατατομής της υφής (δοκιμή TPA: Texture Profile Analysis) ..	58
4.4.1.1 Περιγραφή της συσκευής Instron .....	59
4.4.1.2 Υπολογισμός ρεολογικών παραμέτρων TPA .....	62
4.4.2 Περιγραφή των μετρήσεων με τον αναλυτή Bohlin .....	63
4.5 Μέτρηση μεγέθους λιποσφαιρίων .....	64
4.5.1 Η συσκευή Mastersizer 2000 .....	64
4.5.2 Προετοιμασία δειγμάτων .....	66
4.6 Στατιστική ανάλυση .....	67
<b>5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....</b>	<b>69</b>
5.1 Αποτελέσματα προκαταρκτικής μελέτης .....	69
5.2 Πειραματικό σχέδιο .....	72
5.3 Αποτελέσματα μετρήσεων .....	74
5.3.1 Φυσικοχημικές μεταβλητές .....	74
5.3.1.1 Χρώμα .....	74
5.3.1.2 pH .....	78
5.3.1.3 Μέγεθος λιποσφαιρίων .....	79
5.3.2 Ρεολογικές μεταβλητές .....	81
5.3.2.1 Όριο διαρροής .....	81
5.3.2.2 Ευθραυστότητα .....	82
5.3.2.3 Σκληρότητα 1 (H1) .....	84
5.3.2.4 Έργο 1 (A1) .....	86
5.3.2.5 Έργο 2 (A2) .....	87
5.3.2.6 Συντελεστής ιξώδους G'' .....	89
5.3.2.7 Λοιπές ρεολογικές μεταβλητές .....	91
<b>6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>95</b>



<b>7. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ</b> .....	97
<b>8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	98
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α</b> .....	101
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β</b> .....	104
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ</b> .....	107

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει αρκετές μελέτες πάνω στα “αναπληρώματα τυριού” και η κατανάλωσή τους έχει αυξηθεί αρκετά χάρη στο ότι έχουν πιο οικονομική τιμή από τα παραδοσιακά φυσικά τυριά πράγμα που οφείλεται στην αντικατάσταση των γαλακτοκομικών συστατικών από πιο φθηνά, φυτικά συστατικά. Εκτός αυτού, υπάρχει έντονο ενδιαφέρον από τους καταναλωτές για τα τρόφιμα που περιέχουν λιγότερο λίπος, χοληστερόλη και θερμίδες. Τα προϊόντα αυτά βοηθούν στον έλεγχο του σωματικού βάρους και μειώνουν την πιθανότητα εμφάνισης καρδιαγγειακών νοσημάτων. Άλλο πλεονέκτημα αποτελεί το γεγονός ότι πολλά από τα προϊόντα αυτά έχουν μεγάλη διάρκεια συντήρησης (Bachmann, 2001).

Το τυρί είναι ένα συμπυκνωμένο γαλακτοκομικό προϊόν. Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών τα τυριά χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- Τυριά από γάλα με ωρίμανση: αποτελούν τα προϊόντα ωρίμανσης του πήγματος που είναι απαλλαγμένο από τυρόγαλα στον επιθυμητό κάθε φορά βαθμό και τα οποία παρασκευάστηκαν με την επενέργεια πυτιάς ή άλλων ενζύμων που δρουν ανάλογα σε γάλα (νωπό ή παστεριωμένο, αγελάδας, προβάτου, κασίικας, βουβάλου ή και μίγματα αυτών) ή σε μερικώς αποβουτυρωμένο γάλα ή σε μίγματα αυτών με ή χωρίς κρέμα γάλακτος (αφρόγαλα). Τα τυριά που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία διακρίνονται σε πολύ σκληρά, σκληρά, ημισκληρα και μαλακά.
- Τυριά από γάλα χωρίς ωρίμανση: χαρακτηρίζονται τα φρέσκα (νωπά) τυριά που παρασκευάζονται με την επενέργεια αβλαβών οξυγαλακτικών καλλιεργειών βακτηριών σε παστεριωμένο γάλα ή παστεριωμένο γάλα και κρέμα γάλακτος (αφρόγαλα) και των οποίων η υγρασία δεν υπερβαίνει το 75%. Τα τυριά αυτά είτε έχουν αλοιφώδη μορφή είτε αποτελούν τυριά κρέμα.
- Τυριά από τυρόγαλα με ή χωρίς ωρίμανση: χαρακτηρίζονται τα τυριά τα οποία λαμβάνονται με ισχυρή θέρμανση τυρογάλακτος (με ή χωρίς οξίνιση) και με ή χωρίς προσθήκη γάλακτος (πρόσγαλα), κρέμας γάλακτος (αφρόγαλα) ή/και βρώσιμου χλωριούχου νατρίου (αλάτι). Μπορούν να διατεθούν νωπά ή/και με μερική αφυδάτωση. Η υγρασία τους δεν υπερβαίνει το 70%.

Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών “ανακατεργασμένα τυριά” ή “τηγμένα τυριά” χαρακτηρίζονται τα προϊόντα που παρασκευάζονται με άλεση, ανάμιξη, τήξη και γαλακτωματοποίηση διάφορων ειδών τυριών με θέρμανση και προσθήκη γαλακτωματοποιητών και με ή χωρίς την προσθήκη προϊόντων γάλακτος και/ή άλλων τροφίμων.

Με τον όρο “αναπληρώματα τυριού”, γνωστά και ως “υποκατάστατα τυριών” ή “τυριά απομίμησης”, ορίζονται τα προϊόντα που μοιάζουν με τα κοινά τυριά αλλά δεν περιέχουν καθόλου φυσικό τυρί. Μπορούν να θεωρηθούν γαλακτοκομικά, μερικώς γαλακτοκομικά ή μη γαλακτοκομικά προϊόντα, ανάλογα με το αν τα συστατικά τους προέρχονται από γαλακτοκομική ή φυτική πηγή (Chavan & Jana, 2007).



**Σχήμα 1:** Κατηγοριοποίηση αναπληρωμάτων τυριού και τα συστατικά τους σε κάθε περίπτωση

Τα προϊόντα αυτά παράγονται συνήθως από την μίξη καζεϊνικών αλάτων ή άλλων πρωτεϊνών (π.χ. πρωτεΐνες σόγιας), λίπους (φυτικό ή γαλακτοκομικό λίπος), νερού και ίσως αλάτων τήξης (γαλακτωματοποιητές). Τα άλατα τήξης προστίθενται με σκοπό να αποτρέψουν την έξοδο και εμφάνιση υγρασίας και λαδιού. Επίσης αυξάνουν το pH, σταθεροποιούν τη δομή του γαλακτώματος με αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας ομογενής μάζας. Άλατα που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι άλατα νατρίου, φωσφορικού και κιτρικού οξέος περιλαμβανομένου του κιτρικού νατρίου, του πολυφωσφορικού νατρίου κ.α. (Mulsow et al., 2007). Η προσθήκη κάποιου οξέως μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί προκειμένου το pH να κυμανθεί ανάμεσα στο 4,7 με 6,0 με προτίμηση ανάμεσα στο 5,1-5,7 για γευστικούς λόγους. Κατάλληλα οξέα αποτελούν το κιτρικό, γαλακτικό, φωσφορικό οξύ ή και μίξη αυτών. Ακόμα μικρές ποσότητες βιταμινών και ιχνοστοιχείων μπορούν επίσης να προστεθούν στα τελικά στάδια παρασκευής των τυριών, προκειμένου να επιτευχθεί όσο το δυνατό θρεπτική ισότητα με τα φυσικά τυριά. Τέλος, στην προσπάθεια να βελτιωθεί η πιο σημαντική αρνητική ιδιότητα των ανάλογων τυριών, η γεύση, έχουν προστεθεί επίσης κατά καιρούς πρωτεολυτικοί μικρόκοκκοι ή αυτοπεριοριζόμενες λιπάσες ως βελτιωτικά

γεύσης (Bachmann, 2001). Στον πίνακα 1 αναγράφονται συγκεντρωτικά όλα τα πιθανά συστατικά των αναπληρωμάτων τυριού.

**Πίνακας 1:** Τα συστατικά που ένα αναπλήρωμα τυριού μπορεί να περιέχει και η πιθανή επίδραση αυτών στα χαρακτηριστικά του (Chavan & Jana, 2007)

Συστατικά	Κύρια λειτουργία/επίδραση	παραδείγματα
Λίπος	Δίνει επιθυμητή σύσταση, υφή και χαρακτηριστικά λιωσίματος. Το λάδι βουτύρου προσδίδει γεύση γαλακτοκομικού προϊόντος	Βούτυρο, άνυδρο λίπος γάλακτος, φυσικό ή μερικώς υδρογονοποιημένο σογιέλαιο, καλαμποκέλαιο κ.α.
Πρωτεΐνες γάλακτος	Δίνει επιθυμητή σύσταση, ημίσκληρη υφή με καλά ρεολογικά χαρακτηριστικά	Καζεΐνες, καζεϊνικά άλατα, πρωτεΐνες ορού
Φυτικές πρωτεΐνες	Δίνει επιθυμητή σύσταση και μείωση του κόστους παραγωγής	Πρωτεΐνες σόγιας, πρωτεΐνες φιστικιού, γλουτένη από σιτάρι
Άμυλο	Υποκατάστατο καζεΐνης και μειωμένο κόστος παραγωγής	Φυσικές ή τροποποιημένες μορφές καλαμποκιού, άμυλο ρυζιού ή πατάτας
<b>Σταθεροποιητές</b>		
Γαλακτωματοποιητικά άλατα	Βοηθούν στο σχηματισμό ενός φυσικοχημικώς σταθερού προϊόντος, τροποποιούν τις λειτουργικές ιδιότητες και τις ιδιότητες της υφής	Φωσφορικό και κιτρικό νάτριο
Υδροκολλοειδή	Ενισχύουν τη σταθερότητα του προϊόντος, τροποποιούν τις λειτουργικές ιδιότητες και τις ιδιότητες της υφής	Κόμμι γκούαρ, κόμμι ξανθάνης, καραγενάνη
Παράγοντες οξίνισης	Βοηθούν στη ρύθμιση του pH στο τελικό προϊόν	Οργανικά οξέα όπως γαλακτικό, κιτρικό, φωσφορικό, οξικό οξύ
Ενισχυτικά γεύσεως	Δίνουν επιθυμητή γεύση ή την τονίζουν	Ένζυμα τροποποιημένου τυριού (EMC: Enzyme modified cheese), χλωριούχο νάτριο, μπαχαρικά, εκχυλίσματα ζύμης ή καπνού από ξύλο
Χρωστικές	Προσδίδουν επιθυμητά χρώματα	Πάπρικα, αννάττο, τεχνητά χρώματα
Συντηρητικά	Επιβραδύνει την ανάπτυξη της μούχλας, επιμηκύνει το χρόνο ζωής του προϊόντος	Νισίνη, Κ-σορβικό, προπιονικό Ca ή Na
Παρασκευάσματα βιταμινών	Βελτιώνουν τη διατροφική αξία του προϊόντος	Οξειδίο του μαγνησίου, οξειδίο του ψευδαργύρου, σίδηρος, βιταμίνη Α, ριβοφλαβίνη, θειαμίνη, φολικό οξύ.

Βασικά, ένα ανάλογο τυριού αποτελεί γαλάκτωμα λαδιού σε νερό, παρόμοια με το φυσικό τυρί. Τα λιποσταγονίδια ενσωματώνονται στο πρωτεϊνικό πλέγμα το οποίο λειτουργεί ως γαλακτωματοποιητής. Αλλάζοντας τις αναλογίες των πρωτεϊνών, του λίπους, του οξέως και του σταθεροποιητή και προσαρμόζοντας τις παραμέτρους της διαδικασίας παραγωγής, όπως θερμοκρασία, χρόνος θέρμανσης ή ταχύτητα μίξης, είναι δυνατό να παραχθούν προϊόντα με διαφορετικές ιδιότητες, γεύση, υφή και εμφάνιση, τα οποία μπορεί να είναι επαλειφόμενα ή κοπτόμενα (Bachmann, 2001).

Στην παρούσα μελέτη θα γίνει παρασκευή μιας σειράς επαλειφόμενων και κοπτόμενων ανάλογων τυριών, με χαμηλή περιεκτικότητα σε λίπος (8-22%), με την ανάμειξη καζεϊνικού νατρίου ως αποκλειστικής πηγής πρωτεϊνών, νερού, σογιελαίου, μαγειρικού άλατος και γαλακτικού οξέος, χωρίς τη χρησιμοποίηση γαλακτωματοποιητών και συντηρητικών ουσιών. Στην πορεία θα γίνει μελέτη των φυσικοχημικών ιδιοτήτων (pH, χρώμα, μέγεθος λιποσφαιρίων) των προϊόντων αυτών αλλά και των ρεολογικών τους χαρακτηριστικών με τη βοήθεια των ρεολογικών δοκιμών ανάλυσης κατά τομής υφής (TPA-Texture Profile Analysis) και δοκιμής ταλάντωσης, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα τα οποία θα δείχνουν πώς επηρεάζονται τα χαρακτηριστικά αυτά σε συνάρτηση με τη σύσταση του κάθε προϊόντος.

## **2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ**

### **2.1 Αναπληρώματα τυριών**

Τα αναπληρώματα τυριών δίνουν τη δυνατότητα αντικατάστασης των παραδοσιακών προϊόντων με καινούργια που προσφέρουν επιθυμητά θρεπτικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά ή και χαρακτηριστικά υφής τα οποία καθορίζονται από τις ανάγκες της αγοράς και των καταναλωτών. Ένα υποκατάστατο τυριού δεν πρέπει να είναι θρεπτικά κατώτερο του τυριού το οποίο μιμείται. Η επιτυχία ενός αναπληρώματος τυριού μπορεί να αποδοθεί σε πολλούς παράγοντες (Chavan & Jana, 2007):

- Τα εστιατόρια παροχής “γρήγορου φαγητού” (fast foods) ή έτοιμου φαγητού έγιναν πολύ δημοφιλή ενώ τα τυριά χρησιμοποιούνται σε αυτά τακτικά ως ένα από τα βασικά συστατικά παραγωγής φαγητού.
- Τα φυσικά τυριά κοστίζουν παραπάνω από τα αναπληρώματα. Η χαμηλή τιμή των αναπληρωμάτων οφείλεται στο χαμηλό κόστος των φυτικών ελαίων σε σύγκριση με το λίπος βουτύρου, των καζεϊνών καθώς και στην έλλειψη της περιόδου ωρίμανσης για τα τυριά αυτά.
- Τα αναπληρώματα τυριού προσφέρουν ποικιλία λειτουργικών ιδιοτήτων (π.χ. ρευστότητα, αντίσταση στην τήξη, εκτατότητα κ.α.) και έχουν μεγάλη διάρκεια αποθήκευσής τους.

Τα αναπληρώματα τυριού μπορούν να σχεδιαστούν με τρόπο ώστε να ικανοποιούν διάφορες διατροφικές ανάγκες. Μπορεί να είναι ελεύθερα από λακτόζη, χαμηλά σε θερμίδες, χαμηλά σε κορεσμένα λιπαρά και χοληστερόλη ή ακόμα και εμπλουτισμένα σε βιταμίνες και ιχνοστοιχεία (Chavan & Jana, 2007).

### **2.2 Παραδείγματα προϊόντων αναπληρωμάτων τυριού**

#### **2.2.1 Αναπλήρωμα κρέμας τυριού**

Το αναπλήρωμα κρέμας τυριού παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας νερό, φυτικό λίπος, σκόνη γάλακτος (NFDM: non-fat dry milk), άλατα, γαλακτωματοποιητές, σταθεροποιητές και παράγοντες οξύνισης. Σε μια άλλη περίπτωση, σκόνη σόγιας αντικατέστησε το 33% της σκόνης γάλακτος. Η διαδικασία παραγωγής είχε ως εξής: το φυτικό λίπος θερμάνθηκε στους 57°C και προστέθηκε η σκόνη σόγιας. Το νερό προθερμάνθηκε στους 43°C και η σκόνη γάλακτος, τα άλατα, οι γαλακτωματοποιητές και σταθεροποιητές διαλύθηκαν σε αυτό. Το διάλυμα στην πορεία θερμάνθηκε στους

57°C και αναμείχθηκε με το σογιέλαιο. Γαλακτικό οξύ προστέθηκε για να ρυθμιστεί το pH στο 4,6-4,8. Στη συνέχεια η κρέμα τυριού ομογενοποιήθηκε και τοποθετήθηκε σε περιέκτες όπου και ψύχθηκε (Chavan & Jana, 2007).

### **2.2.2 Αναπλήρωμα τυριού για πίτσα**

Το αναπλήρωμα τυριού για πίτσα (APC: Analogue Pizza Cheese) παρήχθηκε χρησιμοποιώντας συστατικά όπως καζεΐνες, γαλακτωματοποιητές, φυτικό λίπος, νερό, ρυθμιστή οξύτητας και υλικά που προσδίδουν γεύση. Όλα τα υλικά αυτά αναμίχθηκαν με την ταυτόχρονη έκχυση ατμού για να αυξηθεί η θερμοκρασία στους 85°C. Η καλύτερη σύνθεση για την παρασκευή αναπληρώματος τυριού για πίτσα που περιέχει καζεϊνικά άλατα είναι να περιέχει καζεϊνικό νάτριο και Ca σε αναλογία 75:25, λίπος επί ξηράς ουσίας 39,8% και υγρασία 52,3% (Chavan & Jana, 2007).

### **2.2.3 Σουφού**

Πρόκειται για προϊόν το οποίο έχει τις ρίζες του σε χώρες της Άπω Ανατολής (Ιαπωνία, Κίνα κ.α) και αποτελεί εναλλακτικό είδος τυριού με επαλειφόμενη, κρεμώδη υφή και με ιδιαίτερη γεύση. Παράγεται με ζύμωση του τοφού, ενός προϊόντος που προέρχεται από πήξη του γάλακτος σόγιας, και ωρίμανση σε άλμη που περιέχει αλάτι και αλκοόλη. Το σουφού καταναλώνεται ως ορεκτικό ή ως δευτερεύον πιάτο, π.χ. με ρύζι ή ψωμί. Υπάρχουν διάφοροι τύποι σουφού, ανάλογα με τη διαδικασία παραγωγής, το χρώμα (μπορεί να είναι άσπρο, γκρι ή και κόκκινο) και τη γεύση του. Η ζύμωση μπορεί να προκληθεί φυσικά, από μύκητες μούχλας (*Actinomucor*, *Aspergillus*), από βακτήρια ή και από ένζυμα (Chavan & Jana, 2007).

### **2.2.4 Αναπλήρωμα τυριού Mozzarella**

Το αναπλήρωμα Mozzarella είναι ένα από τα προτιμότερα. Παράγεται από υδρογονωμένο φυτικό λάδι, καζεΐνες ή καζεϊνικά άλατα με ή όχι φυτικές πρωτεΐνες, σταθεροποιητές, άλατα γαλακτωματοποίησης, παράγοντες οξίνισης, αλάτι, ενισχυτικά γεύσεως ή και χρώματος, συντηρητικά και νερό χωρίς να χρησιμοποιείται καλλιέργεια ή πυτιά. Είναι κατάλληλο για πίτσα, οπότε και αναμιγνύεται με φυσική Mozzarella (20-30% w/w), ή και για burgers. Η σταθερότητα, το φαινομενικό ιξώδες και το ελεύθερο λάδι που εμφανίζεται κατά τη διάρκεια αποθήκευσης αυτού του αναπληρώματος σε σχέση με τη φυσική Mozzarella κάνουν το τυρί αυτό αρκετά ελκυστικό από τις βιομηχανίες επεξεργασίας τροφίμων (Jana & Upadhyay, 2003).

Άλλες ποικιλίες αναπληρώματος τυριού που είναι διαθέσιμες στην αγορά είναι Parmesan, Cheddar, Gouda, Edam, λευκό τυρί και κάποια επαλειφόμενα. Ο

μεγαλύτερος καταναλωτής αυτού του είδους τυριού είναι η βιομηχανία της πίτσας η οποία χρησιμοποιεί αναπληρώματα τυριού επωφελούμενη της οικονομικής τιμής, της μικροβιολογικής ποιότητας, της εμφάνισης και τη σταθερότητα κατά τη διάρκεια αποθήκευσης. Επίσης τα τυριά αυτά είναι κατάλληλα για χορτοφάγους, όσους νηστεύουν και όσους έχουν δυσανεξία στην λακτόζη αφού μπορούν να μην περιέχουν καθόλου γάλα, παρά μόνο φυτικά λιπαρά, με πρωτεΐνη σόγιας ή φασολιού) (Chavan & Jana, 2007).

## **2.3 Σύσταση των αναπληρωμάτων τυριών και επίδραση αυτών στις ιδιότητές τους**

### **2.3.1 Γενικά**

Τα χαρακτηριστικά της υφής και οι ρεολογικές ιδιότητες του τυριού επηρεάζονται από τα δομικά χαρακτηριστικά του. Η μικροδομή του τυριού αποτελείται από ένα συνεχές πρωτεϊνικό πλέγμα στο οποίο τα κενά καταλαμβάνονται από τα λιποσφαίρια τα οποία είναι διεσπαρμένα στο πρωτεϊνικό δίκτυο. Η δομική διάταξη του δικτύου καθορίζει τα χαρακτηριστικά της υφής του τυριού και επηρεάζεται από παράγοντες όπως η σύνθεση, η διαδικασία παραγωγής, η πρωτεόλυση κατά την ωρίμανση, το μέγεθος των λιποσταγονιδίων και η κατανομή τους (Calleros & Carter, 1998).

Εφόσον το λίπος και τα άλατα παίζουν σημαντικό ρόλο στη φυσική κατάσταση του προϊόντος, μείωση στην περιεχόμενη ποσότητά τους μπορεί να αλλάξει την εμφάνιση, υφή, γεύση, ιδιότητα τήξης και άλλες ιδιότητες. Δείγματα με αυξημένα επίπεδα υγρασίας και λίπους παρουσιάζουν συμπεριφορά που μοιάζει περισσότερο με αυτήν των υγρών, ενώ δείγματα με αυξημένα ποσοστά πρωτεϊνών δείχνουν συμπεριφορά στερεού. Επομένως, η υγρασία και το λίπος έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ασθενούς πρωτεϊνικού πλέγματος ενώ οι πρωτεΐνες έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πυκνότερου πλέγματος με αυξημένη αντοχή (Dimitreli & Thomareis, 2007).

Παρακάτω γίνεται βιβλιογραφική αναφορά σε αποτελέσματα διάφορων μελετών από ερευνητές, όσον αφορά την επιρροή του λίπους και των πρωτεϊνών των αναπληρωμάτων τυριών στα διάφορα χαρακτηριστικά τους.



### 2.3.2 Επίδραση του λίπους

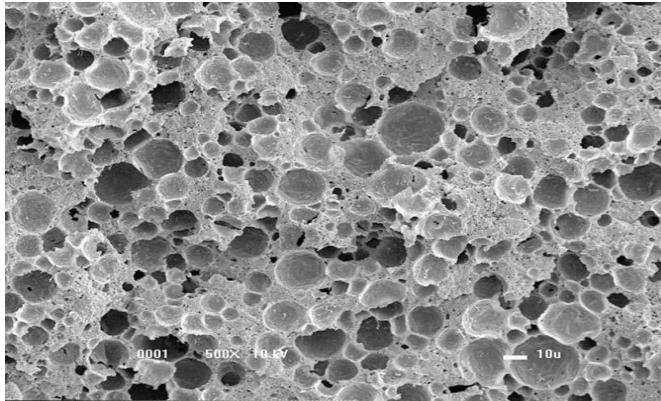
Η περιεκτικότητα σε λίπος μειώνει τους συντελεστές ιξώδους και ελαστικότητας και δίνει στα δείγματα συμπεριφορά που μοιάζει περισσότερο με αυτή των υγρών. Αυτό οφείλεται στο ότι το λίπος δρα ως λιπαντικό (Dimitreli & Thomareis, 2007).

Σε έρευνα των Calleros και Carter (1998) για τα αναπληρώματα τυριού που περιείχαν διάφορες μορφές λίπους, βρέθηκε μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπησης ότι τα αναπληρώματα που περιείχαν σογιέλαιο ή λίπος βουτύρου εμφάνισαν περισσότερα, πιο σφαιρικά και μικρότερα σε μέγεθος λιποσταγονίδια. Αντίθετα, τα αναπληρώματα που περιείχαν λίπος σόγιας εμφάνιζαν μεγαλύτερα λιποσφαίρια. Στα μεγάλα λιποσφαίρια ενσωματώνονται μεγαλύτερος αριθμός πρωτεϊνών άρα είναι φυσικό τα τυριά αυτά να εμφανίζουν μεγαλύτερη πολικότητα.

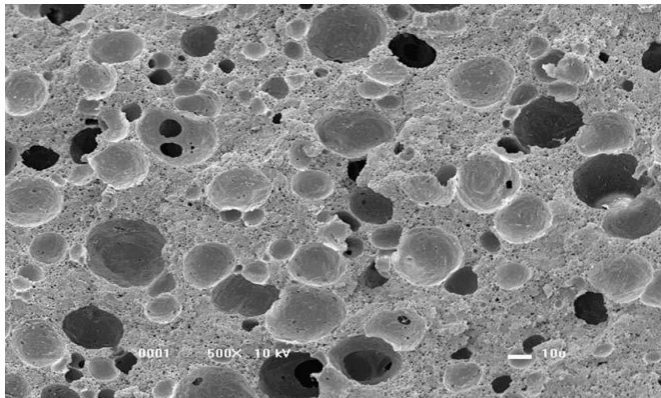
Ο οργανοληπτικός έλεγχος καθώς και η μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των τυριών με τη μέθοδο της TPA (Texture Profile Analysis) με τη βοήθεια του οργάνου TA-XT2 έδειξαν ότι το σογιέλαιο και το λίπος βουτύρου με τα μικρά λιποσφαίρια και το λιγότερο πολικό χαρακτήρα, είναι τα συστατικά που συμβάλλουν περισσότερο στην ελαστικότητα των τυριών. Το λίπος σόγιας από την άλλη, με το μεγάλο μέγεθος λιποσφαιρίων και τη μεγαλύτερη προσρόφηση πρωτεϊνών γύρω από αυτά, παρέχει στο προϊόν μεγαλύτερη ευκαμψία, συγκολλητικότητα, σκληρότητα και απουσία παραμόρφωσης μετά την παύση της τάσης (αντίσταση στην τάση). Τα μεγάλα λιποσφαίρια επίσης, έχουν αποτέλεσμα μικρή σταθερότητα και ελαστικότητα του προϊόντος (Calleros & Carter, 1998).

Η κρεμοποίηση (creaminess) των προϊόντων ήταν χαμηλή στα τυριά που περιείχαν λίπος σόγιας λόγω προφανώς του υψηλού σημείου τήξης και των μεγάλων λιποσταγονιδίων, ενώ τα μικρότερα σε μέγεθος και πολλά λιποσταγονίδια του σογιελαίου και του λίπους βουτύρου προσφέρουν μεγαλύτερη κρεμοποίηση στα αναπληρώματα τυριού (Calleros & Carter, 1998).

Σε μια άλλη έρευνα οι Cunha et al., αντικατέστησαν μέρος του γαλακτοκομικού λίπους (25 και 50%) με φυτικό λίπος. Όπως φαίνεται και στα σχήματα 2 και 3, αύξηση του ποσοστού του φυτικού λίπους έχει ως αποτέλεσμα μείωση στον αριθμό των λιποσφαιρίων και αύξηση της διαμέτρου τους.



Σχήμα 2: Τυρί με περιεκτικότητα σε φυτικό λίπος 25%



Σχήμα 3: Τυρί με περιεκτικότητα σε φυτικό λίπος 50 %

Στον οργανοληπτικό έλεγχο καθώς και στη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των τυριών με τη μέθοδο της TPA (Texture Profile Analysis) με τη βοήθεια του οργάνου TA-XT2 παρατηρήθηκε ότι το αναπλήρωμα με 25% φυτικό λίπος εμφανίζει μικρότερη ελαστικότητα από το παραδοσιακό τυρί και από το αναπλήρωμα που περιέχει 50% φυτικό λίπος. Το παραδοσιακό τυρί εμφάνιζε χαμηλότερες τιμές σκληρότητας και συγκολλητικότητας από τα αναπληρώματά του.

Μικρότερο μέγεθος λιποσφαιρίου στο τυρί σχετίζεται με πιο ελαστικό προϊόν. Αυτό πολύ πιθανό να οφείλεται στο γεγονός ότι όταν η διάμετρος των λιποσφαιρίων είναι μειωμένη, αυτά κατανέμονται ομοιόμορφα και σε μεγαλύτερο αριθμό στη συνεχή φάση ισχυροποιώντας τις συνδέσεις μεταξύ πρωτεϊνών και μεταξύ πρωτεϊνών και λιποσφαιρίων και κατά συνέπεια αυξάνοντας την ελαστικότητα. Αυτό εξηγεί γιατί η ελαστικότητα των παραδοσιακών ανακατεργασμένων τυριών είναι μεγαλύτερη από αυτή των αναπληρωμάτων με 25% φυτικό λίπος. Παρόλα αυτά, όταν η περιεκτικότητα σε φυτικό λίπος αυξήθηκε στο 50%, η ελαστικότητα επανήλθε παρόλο που υπήρχαν μεγαλύτερα λιποσφαίρια.

Όσον αφορά τη σκληρότητα, το παραδοσιακό ανακατεργασμένο τυρί ήταν απαλότερο από τα αναπληρώματα, το οποίο σχετίζεται με την παρουσία μεγάλου αριθμού μικρών λιποσφαιρίων. Στα αναπληρώματα, από τη στιγμή που η διάμετρος των λιποσφαιρίων ήταν μεγαλύτερη, συνδέονταν με αυτά περισσότερες πρωτεΐνες ανά μονάδα λίπους. Τέτοια υψηλή πρωτεϊνική πυκνότητα σχετίζεται με τις αυξημένες τιμές σκληρότητας, εφόσον το πρωτεϊνικό πλέγμα είναι το δομικό συστατικό που αποδίδει μεγαλύτερη αντίσταση στην παραμόρφωση.

Η ποικιλία στα χρώματα που παρατηρείται μεταξύ των προϊόντων σχετίζεται με την ποσότητα του λίπους σόγιας που αντικαθιστά το γαλακτοκομικό λίπος. Το αναπλήρωμα τυριού με 50% φυτικό λίπος φαίνεται ότι δίνει πιο έντονο κίτρινο χρώμα από τα άλλα δείγματα και είναι περισσότερο αποδεκτό από τους δοκιμαστές.

Το αναπλήρωμα τυριού με 50% φυτικό λίπος φαίνεται ότι ήταν περισσότερο αποδεκτό από τους δοκιμαστές όσον αφορά γενικά την εμφάνιση (προφανώς λόγω του χρώματος και της οπτικής εκτίμησης της υφής), την κρεμότητα και την σταθερότητα από τα αναπληρώματα με 25% φυτικό λίπος και τα παραδοσιακά ανακατεργασμένα τυριά. Η γεύση ήταν η μόνη παράμετρος για την οποία το παραδοσιακό ανακατεργασμένο τυρί έδειξε να είναι προτιμότερο από τα αναπληρώματα, καταδεικνύοντας με αυτόν τον τρόπο τη σημαντικότητα του γαλακτοκομικού λίπους στη γεύση των γαλακτοκομικών προϊόντων.

### **2.3.3 Επίδραση των πρωτεϊνών**

Σε αντίθεση με την υγρασία και το λίπος, όταν η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες αυξάνεται όλες οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες των αναπληρωμάτων τυριού αυξάνονται, εκτός από το loss tangent το οποίο μειώνεται. Η εξέταση των δυναμικών ρεολογικών ιδιοτήτων των γαλακτωμάτων έδειξε ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση των καζεϊνικών το γαλάκτωμα εμφανίζει μεγαλύτερη ελαστικότητα, σκληρότητα, σταθερότητα και είναι πιο δύσκολο να παραμορφωθεί. Τα μόρια των πρωτεϊνών πλησιάζουν το ένα το άλλο με ελκτικές δυνάμεις ενώ το νερό και τα λιποσφαίρια παγιδεύονται στο πλέγμα τους. Μετά την ψύξη του γαλακτώματος, ο ρόλος των πρωτεϊνών στη διαμόρφωση της υφής του τυριού κυριαρχεί αυτού του νερού και λίπους, έχοντας σαν αποτέλεσμα την παρασκευή προϊόντων με αυξημένες ιξωδοελαστικές ιδιότητες και συμπεριφορά που μοιάζει περισσότερο με αυτήν των στερεών (Dimitreli & Thomareis, 2007).

Η κύρια πηγή πρωτεϊνών είναι οι καζεΐνες ή η πτυιά καζεΐνης η οποία χρησιμοποιείται για την παραγωγή των επαλειφόμενων τυριών. Η πτυιά καζεΐνης προσφέρει

καλύτερη εκτατότητα σε σύγκριση με τη καζεΐνη ή τα καζεϊνικά άλατα (Chavan & Jana, 2007).

Όταν το αναπλήρωμα τυριού παρασκευάζεται από καζεϊνικό νάτριο αντί καζεϊνικού Ca παρατηρείται υψηλότερο pH, χαμηλότερη σταθερότητα, μεγαλύτερο βαθμό γαλακτωματοποίησης λίπους και υψηλότερο βαθμό διάσπασης καζεϊνών. Γενικά, η σταθερότητα και η ικανότητα λιωσίματος του τυριού είναι αντιστρόφως ανάλογα με την περιεκτικότητα σε καζεϊνικά. Οι ερευνητές προσπαθούν να αντικαταστήσουν μέρος των καζεϊνών ή τα καζεϊνικών αλάτων αφού οι φυτικές πρωτεΐνες και το άμυλο είναι πιο φθηνά συστατικά. Οι Lee και Marshall το 1981 για παράδειγμα αντικατέστησαν το καζεϊνικό νάτριο με πρωτεΐνη σόγιας. Τα μόρια της πρωτεΐνης σόγιας είναι πολύ μεγαλύτερα από αυτά του καζεϊνικού νατρίου με συνέπεια να έχουν διαφορετικές λειτουργικές ιδιότητες. Αποδείχτηκε ότι το γαλάκτωμα που περιείχε τις πρωτεΐνες σόγιας ήταν περισσότερο πορώδες από αυτό που περιείχε καζεϊνικό νάτριο ενώ τα τυριά που προέκυπταν από αυτό ήταν πιο μαλακά και λιγότερο ελαστικά. Διαπιστώθηκε επίσης ότι αντικατάσταση των καζεϊνών σε μεγαλύτερο βαθμό από το 20% της περιεκτικότητάς τους δίνει χαμηλότερη ποιότητα αναπληρώματος τυριού. Μερικά από τα προβλήματα που συναντώνται όταν χρησιμοποιούνται φυτικές πρωτεΐνες σε υψηλά επίπεδα είναι η έλλειψη ελαστικότητας, χαμηλότερη σκληρότητα, μεγάλη συγκολλητικότητα και συχνά φτωχή γεύση (Bachman, 2001).

Όσον αφορά το άμυλο τώρα, έχει διαπιστωθεί ότι το άμυλο καλαμποκιού προτιμάται από άλλα ήδη αμύλου που προέρχονται από διαφορετικές πηγές. Το άμυλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε επίπεδα του 2-4%, για να αντικαταστήσει περίπου τα 10-15% των συνολικών καζεϊνών που περιέχονται στα αναπληρώματα τυριών. Η αυξημένη περιεκτικότητα των αναπληρωμάτων τυριού σε άμυλο μειώνει την ικανότητα τήξης και τη συνεκτικότητά τους. Η σκληρότητα των τυριών αυξάνεται όταν χρησιμοποιείται άμυλο σιταριού, πατάτας ή καλαμποκιού αλλά μειώνεται όταν χρησιμοποιείται άμυλο ρυζιού (Jana & Upadhyay, 2003) .

Οι Tan et al. (2012) σε πείραμά τους προκειμένου να μελετήσουν τη μικροδομή γαλακτωμάτων που περιείχαν σογιέλαιο, καζεϊνικό νάτριο και νερό, χώρισαν τα γαλακτώματα σε 5 κατηγορίες ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των συστατικών τους. Οι κατηγορίες αυτές ήταν:

Κατηγορία I: με συγκέντρωση καζεϊνικού νατρίου <1,3% w/w και σογιελαίου <60,5% w/w. Στην κατηγορία αυτή παρατηρήθηκε διαχωρισμός του συστήματος σε 1 μέρα. Σε χαμηλή συγκέντρωση καζεϊνικού νατρίου (κατηγορία I, σχήμα 4A), η επιφανειακή

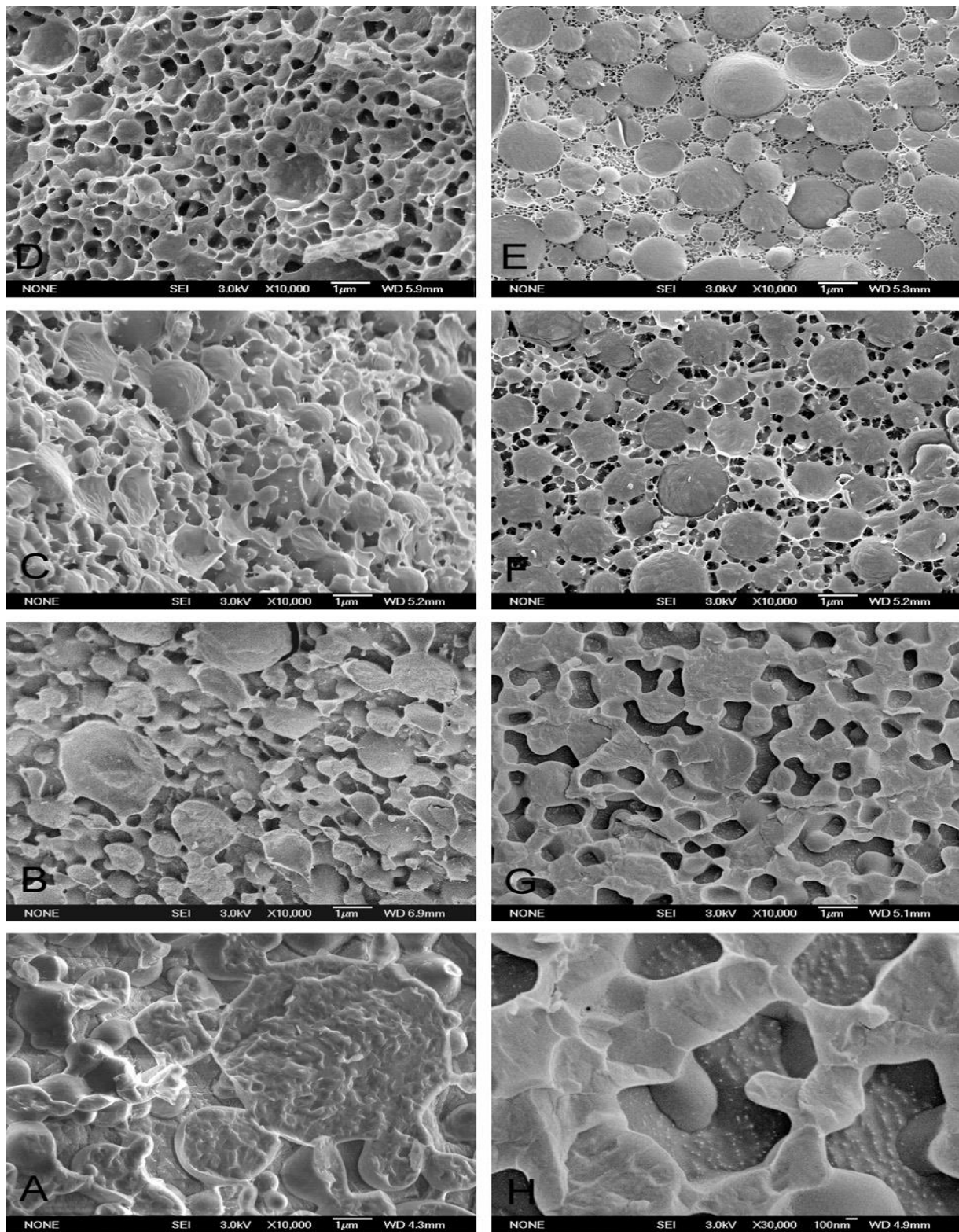
κάλυψη των λιποσταγονιδίων είναι φτωχή με αποτέλεσμα την ασθενή απωστική δύναμη μεταξύ των σταγονιδίων και τη σύνδεση μεταξύ τους με τρόπο ώστε να μην μπορούν να ξεχωρίσουν τα όρια των λιποσταγονιδίων. Ο διαχωρισμός των φάσεων γι' αυτό το λόγο πραγματοποιείται γρήγορα (σχήμα 4A: γαλάκτωμα με 50% σογιέλαιο και 0,5% καζεϊνικό νάτριο).

Κατηγορία II: με συγκέντρωση καζεϊνικού νατρίου >1,3% w/w και χαμηλή περιεκτικότητα σε σογιέλαιο. Τα συστήματα αυτά διατηρούνταν σταθερά για μια βδομάδα. Τα σχήματα 4B και 4G ανήκουν σε γαλακτώματα που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία με περιεκτικότητα σε καζεϊνικό νάτριο 2% και σε σογιέλαιο 50 και 60% αντίστοιχα. Η μικροδομή των δυο αυτών γαλακτωμάτων δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διαφορές πέρα από την παρουσία μεγαλύτερου αριθμού λιποσταγονιδίων. Η εικόνα Η αναφέρεται στο ίδιο γαλάκτωμα με αυτό της εικόνας G μόνο που έχει μεγαλύτερη ανάλυση για να φαίνεται η συσσωμάτωση των μορίων καζεϊνικού νατρίου.

Κατηγορία III: με περιεκτικότητα σε καζεϊνικό νάτριο >2,3% w/w και σογιέλαιο 57,5% w/w. Τα συστήματα αυτά αποδείχτηκαν τα πιο ασταθή καθώς ο διαχωρισμός τους πραγματοποιούνταν σε λιγότερο από 24 ώρες (σχήμα 4C: γαλάκτωμα με 50% σογιέλαιο και 3% καζεϊνικό νάτριο και σχήμα 4D: γαλάκτωμα με 50% σογιέλαιο και 5% καζεϊνικό νάτριο που συνορεύει και με την κατηγορία V).

Κατηγορία IV: με συγκέντρωση σε καζεϊνικό νάτριο 3,2-4,7% w/w και σογιέλαιο 52,5-55,3% w/w. Τα συστήματα αυτά παρουσίασαν σταθερότητα όμοια με αυτή της κατηγορίας II (σταθερά για μια βδομάδα) με τη διαφορά ότι είχαν πιο αυξημένο ιξώδες. Το σχήμα 4F ανήκει σε γαλάκτωμα που ανήκει σε αυτήν την κατηγορία αλλά και συνορεύει με την κατηγορία V, με περιεκτικότητα σε καζεϊνικό νάτριο 4% και σογιέλαιο 53%.

Κατηγορία V: τα γαλακτώματα που παρήχθησαν ήταν αρκετά ισχυρά με υψηλό ιξώδες. Τα συστήματα αυτά έμειναν σταθερά για 3 βδομάδες (σχήμα 4E). Περιείχαν τις μέγιστες δυνατές συγκεντρώσεις καζεϊνικού νατρίου και σογιελαίου. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πηκτής.



**Σχήμα 4:** Μικροσκοπική απεικόνιση των λιποσφαιρίων από τα γαλακτώματα A: 50% σογιέλαιο και 0,5% καζεϊνικό νάτριο, B: 50% σογιέλαιο και 2% καζεϊνικό νάτριο, C: 50% σογιέλαιο και 3% καζεϊνικό νάτριο, D: 50% σογιέλαιο και 5% καζεϊνικό νάτριο, E: μέγιστες δυνατές συγκεντρώσεις καζεϊνικού νατρίου και σογιελαιού, F: 53% σογιέλαιο και 4% καζεϊνικό νάτριο, G: 60% σογιέλαιο και 2% καζεϊνικό νάτριο, H: συσσωματώματα καζεϊνικού νατρίου που συναντώνται σε όλα τα γαλακτώματα

Συνοψίζοντας, τυριά με χαμηλό ποσοστό λίπους εμφανίζουν μικρότερο σε μέγεθος λιποσφαίρια. Τυριά με μικρό μέγεθος λιποσφαιρίων είναι περισσότερο απαλά, σταθερά και ελαστικά ενώ τυριά με μεγάλα λιποσφαίρια παρουσιάζουν μικρότερη σταθερότητα, ελαστικότητα και κρεμοποίηση αλλά μεγαλύτερη σκληρότητα.

Η αντικατάσταση μέρους του γαλακτοκομικού από φυτικό λίπος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκολλητικότητας και της σκληρότητας. Αύξηση του ποσοστού φυτικού λίπους έχει ως αποτέλεσμα μείωση του αριθμού λιποσταγονιδίων και αύξηση της διαμέτρου τους. Στα αναπληρώματα τυριού τα λιποσταγονίδια είναι λιγότερα με μεγαλύτερη διάμετρο σε σύγκριση με αυτά των παραδοσιακών τυριών, συμπεριφορά η οποία εντείνεται με την αύξηση του ποσοστού φυτικού λίπους που περιέχεται. Στον οργανοληπτικό έλεγχο, το παραδοσιακό τυρί και το αναπλήρωμα του τυριού που περιείχε κατά 50% φυτικό λίπος εκτιμήθηκαν περισσότερο από το αναπλήρωμα τυριού που περιείχε κατά 25% φυτικό λίπος το οποίο έδειξε λιγότερη ελαστικότητα.

Η αυξημένη περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες αυξάνει όλες οι ιξωδοελαστικές ιδιότητες των αναπληρωμάτων τυριού αυξάνονται, με αποτέλεσμα τα γαλακτώματα να είναι περισσότερο ελαστικά, σκληρά, σταθερά και να είναι δύσκολο να παραμορφωθούν. Η συμπεριφορά αυτή μοιάζει περισσότερο με αυτήν των στερεών. Ως πρωτεΐνες χρησιμοποιούνται καζεΐνες και καζεϊνικά άλατα αν και τελευταία έχει μελετηθεί αρκετά η αντικατάσταση αυτών από φυτικές πρωτεΐνες (π.χ. πρωτεΐνες σόγιας ή και άμυλο).

## **2.4 Γαλακτώματα**

### **2.4.1 Γενικά**

Τα γαλακτώματα είναι μικροετερογενή συστήματα, τα οποία αποτελούνται από τουλάχιστον δύο μη αναμείξιμα υγρά, διεσπαρμένο το ένα στο άλλο υπό μορφή σταγόνων, των οποίων οι διάμετροι είναι, συνήθως, μεταξύ 0,1 και 100 μm. Τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν μια ελάχιστη σταθερότητα, η οποία μπορεί να ενισχυθεί με την προσθήκη κατάλληλων ουσιών, όπως τασιενεργών, λεπτομερώς καταμερισμένων στερεών κ.λπ. (Παναγιώτου, 1998).

Ο κλασικός ορισμός ενός γαλακτώματος υποθέτει ένα υγρό (συνεχής, διασπείρουσα ή εξωτερική φάση) στο οποίο είναι διεσπαρμένο ένα δεύτερο υγρό (ασυνεχής, διεσπαρμένη ή εσωτερική φάση). Τα γαλακτώματα, ανάλογα με τη φύση της συνεχούς και της ασυνεχούς φάσης κατατάσσονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες (Lissant, 1974):

1. Αυτά που αποτελούνται από σταγονίδια λαδιού διασπαρμένα σε ένα υδατικό μέσο, και αναφέρονται ως γαλακτώματα λάδι - σε - νερό (O/W) (πχ. γάλα , παγωτό, μαγιονέζα).

2. Αυτά στα οποία σταγονίδια νερού είναι διασπαρμένα σε έλαιο ή λιπαρή φάση, και χαρακτηρίζονται σαν γαλακτώματα νερού - σε - λάδι (W/O) (πχ. βούτυρο, μαργαρίνη) (Lewis, 1990).

Όπου στη πρώτη κατηγορία συνεχή φάση είναι το νερό και μη συνεχή φάση είναι το λάδι και στη δεύτερη κατηγορία συνεχή φάση είναι το λάδι και μη συνεχή φάση το νερό (Παναγιώτου, 1998). Γενικά, ένα O/W γαλάκτωμα έχει μία κρεμώδη υφή, ενώ ένα W/O γαλάκτωμα έχει μία λιπαρή υφή.

Οι όροι «νερό» και «λάδι» είναι πολύ γενικοί, σχεδόν κάθε πολικό υδρόφιλο υγρό κατατάσσεται στον όρο «νερό» ενώ τα υδρόφοβα μη πολικά υγρά κατατάσσονται στον όρο «λάδι» (Lissant, 1974).

Η παρασκευή ενός γαλακτώματος απαιτεί τη δημιουργία μίας τεράστιας διεπιφάνειας μεταξύ των δύο μη αναμειξιμων φάσεων (Παναγιώτου, 1998).

#### **2.4.2 Ιδιότητες των γαλακτωμάτων**

Οι ιδιότητες των γαλακτωμάτων που αναφέρονται παρακάτω μπορεί να είναι χημικές, φυσικές ή και τα δύο. Γενικά μπορούμε να πούμε ότι οι ιδιότητες ενός γαλακτώματος εξαρτώνται από: α) τις ιδιότητες της συνεχούς φάσης και β) την αναλογία της συνεχούς φάσης στην εξωτερική (Lissant, 1974).

##### **2.4.2.1 Εμφάνιση**

Η εμφάνιση ενός γαλακτώματος εξαρτάται από τα συστατικά που χρησιμοποιούνται, το χρώμα τους και τη διαφορά στο δείκτη διάθλασης, καθώς και το μέγεθος των σωματιδίων της διασπαρμένης φάσης. Όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι από 0,5 έως 5  $\mu\text{m}$  και υπάρχει σημαντική διαφορά στο δείκτη διάθλασης τότε το γαλάκτωμα είναι αδιαφανές. Το χρώμα του προϊόντος καθορίζεται συνήθως από το χρώμα της συνεχούς φάσης. Η διαύγεια ενός γαλακτώματος επιτυγχάνεται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων κατά μερικά νανόμετρα (μικρότερα από το μήκος κύματος του ορατού φωτός) ή ρυθμίζοντας τις δύο φάσεις ώστε να έχουν μια ιδανική τιμή δείκτη διάθλασης (Lissant, 1974).



#### **2.4.2.2 Ικανότητα διασποράς**

Η ικανότητα διασποράς ενός γαλακτώματος εξαρτάται από τον τύπο του γαλακτώματος. Αν η εξωτερική φάση είναι νερό, τότε το γαλάκτωμα μπορεί να υποστεί διασπορά και να διαλυθεί σε νερό ή υδατικούς διαλύτες. Αν η εξωτερική φάση είναι έλαιο, μπορεί να υποστεί διασπορά ή να διαλυθεί σε ελαιώδη υλικά. Η ικανότητα διασποράς χρησιμεύει στον καθορισμό του τύπου του γαλακτώματος. Ο πιο συνηθισμένος τύπος γαλακτώματος που συναντάται στα τρόφιμα είναι ο τύπος λάδι - σε - νερό (Lissant, 1974).

#### **2.4.2.3 Ιξώδες**

Το ιξώδες ενός γαλακτώματος εξαρτάται γενικά από το ιξώδες της εξωτερικής φάσης, από την αναλογία της εξωτερικής στην εσωτερική φάση και, σε μικρότερο βαθμό, από το μέγεθος των διασπαρμένων σταγονιδίων. Επίσης εξαρτάται από τον τύπο και τη συγκέντρωση του γαλακτωματοποιητή.

Το ιξώδες ενός γαλακτώματος είναι συνήθως όμοιο με αυτό της εξωτερικής φάσης, όταν η φάση αυτή αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του προϊόντος. Σε περίπτωση αύξησης της συγκέντρωσης της εσωτερικής φάσης παρατηρείται αύξηση του ιξώδους του προϊόντος. Επίσης έχουμε σημαντική αύξηση του φαινομενικού ιξώδους όταν ο όγκος της εσωτερικής φάσης είναι μεγαλύτερος από αυτόν της εξωτερικής φάσης. Το φαινόμενο αυτό προκαλείται από τη συγκέντρωση μεγάλου αριθμού σωματιδίων στο γαλάκτωμα. Θεωρητικά η εσωτερική φάση μπορεί να καταλάβει μόνο το 74% του συνολικού όγκου του γαλακτώματος αν τα σωματίδια έχουν όμοιο σφαιρικό σχήμα. Όταν η αναλογία της εσωτερικής φάσης είναι εξαιρετικά υψηλή τα σωματίδια της φάσης αυτής παραμορφώνονται, με αποτέλεσμα το μέγεθος και η φόρτιση των σωματιδίων να έχουν μεγαλύτερη επίδραση στο ιξώδες του γαλακτώματος (Lissant, 1974).

Πηκτικές ουσίες ή παράγοντες που αυξάνουν το ιξώδες προστίθενται συνήθως σε γαλακτώματα με υψηλή αναλογία εξωτερικής φάσης ώστε να αυξηθεί το φαινομενικό τους ιξώδες. Επίσης μικρή αύξηση του ιξώδους μπορεί να επιτευχθεί με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων (Lissant, 1974).

#### **2.4.2.4 Μέγεθος σωματιδίων**

Σαν μέγεθος των σωματιδίων ενός γαλακτώματος ορίζεται η διάμετρος των σφαιριδίων της εσωτερικής φάσης. Αν το μέγεθος τους δεν είναι όμοιο, τότε το σύνολο των τιμών του μεγέθους χρησιμοποιείται για να δηλώσει το μέγεθος των

σωματιδίων του γαλακτώματος. Τα γαλακτώματα που περιέχουν σωματίδια με μικρή διάμετρο ονομάζονται λεπτά (fine) γαλακτώματα, ενώ αυτά που περιέχουν σφαιρίδια μεγάλης διαμέτρου ονομάζονται αδρά (coarse) γαλακτώματα (Lissant, 1974).

Το μέγεθος των σωματιδίων εξαρτάται από τον τύπο και την ποσότητα του γαλακτωματοποιητή, από τις συνθήκες προετοιμασίας του γαλακτώματος και από τη σειρά με την οποία προστέθηκαν τα συστατικά. Τα περισσότερα εμπορικά διαθέσιμα γαλακτώματα έχουν μέγεθος σωματιδίων από 0,5 έως 2,5 μm και αναφέρονται ως μακρογαλακτώματα. Όμοιο μέγεθος σωματιδίων αποτελεί ένδειξη καλής σταθερότητας (Lissant, 1974).

Οπτικά εξεταζόμενα τα γαλακτώματα εμφανίζονται, ανάλογα με το μέγεθος των διασπαρμένων σταγόνων, γαλακτώδη - λευκά - θολά (όταν οι σταγόνες είναι μεγάλες) ή κυανίζοντα - λευκά - γκρι - ημιδιαφανή (όταν οι σταγόνες είναι κολλοειδών διαστάσεων) ή διαφανή (μικρογαλακτώματα) (Παναγιώτου, 1998).

#### **2.4.2.5 Φόρτιση σωματιδίων**

Στη διεσπαρμένη φάση όλων των γαλακτωμάτων παρατηρείται φόρτιση των σωματιδίων η οποία μπορεί να προσδιοριστεί με ηλεκτροφόρηση. Η φόρτιση αυτή είναι πιθανό να προκληθεί από το διαχωρισμό του ενός από τα συστατικά (π.χ. σαπούνη), ενώ στην περίπτωση των μη ιονικών γαλακτωμάτων από τις ηλεκτρικές τριβές. Στα ιονικά συστήματα η φόρτιση είναι πολύ μεγαλύτερη από απ' ό,τι στα μη ιονικά.

Στην περίπτωση των γαλακτωμάτων με σωματίδια μικρού μεγέθους, η φόρτιση των σωματιδίων δεν έχει ιδιαίτερη επίδραση στη διατήρηση της σταθερότητας. Τέλος, στα γαλακτώματα υψηλού ιξώδους, η φόρτιση των σωματιδίων επιδρά σε μικρότερο βαθμό στη διατήρηση της σταθερότητας απ' ό,τι σε αυτά με χαμηλότερο ιξώδες (Lissant, 1974).

#### **2.4.2.6 Αγωγιμότητα**

Η αγωγιμότητα ενός γαλακτώματος εξαρτάται από την αγωγιμότητα της εξωτερικής φάσης. Σ' αυτό συνηγορεί και το γεγονός ότι ένα γαλάκτωμα λαδιού - σε - νερό είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού, ενώ ένα γαλάκτωμα νερού - σε - λάδι είναι κακός αγωγός. Για το λόγο αυτό, ένα τεστ αγωγιμότητας αποτελεί ένα εξαιρετικό μέσο για τον προσδιορισμό του τύπου του γαλακτώματος (Lissant, 1974).

#### **2.4.2.7 pH**

Τα τελευταία χρόνια δόθηκε μεγαλύτερη έμφαση στη σημασία που έχει το pH για τα γαλακτώματα. Κατά την παρασκευή ενός γαλακτώματος το pH του ρυθμίζεται σε μια συγκεκριμένη τιμή, ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα. Η ρύθμιση του pH μπορεί να γίνει με τη χρήση ρυθμιστικού διαλύματος (Lissant, 1974).

#### **2.4.2.8 Συντήρηση - Διατήρηση**

Τα γαλακτώματα μπορεί να προσβληθούν από μικροοργανισμούς κατά την προετοιμασία και τη χρήση τους. Στα προϊόντα του εμπορίου δεν παρατηρείται μεγάλη ανάπτυξη μικροοργανισμών γιατί αυτά περιέχουν βακτηριοστατικούς παράγοντες. Ωστόσο, η χρήση ενός συντηρητικού είναι απαραίτητη σε όλα τα γαλακτώματα. Ορισμένα από τα συντηρητικά που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα είναι σορβικό οξύ, βενζοϊκό οξύ και προπιονικός εστέρας νατρίου και ασβεστίου (Lissant, 1974).

#### **2.4.2.9 Σταθερότητα των γαλακτωμάτων**

Τα γαλακτώματα είναι θερμοδυναμικά ασταθή, οπότε καταστρέφονται με αργό ρυθμό. Ένα γαλακτώμα χαρακτηρίζεται σταθερό, όταν μπορεί να αντισταθεί σε αλλαγές των ιδιοτήτων του με το πέρασμα του χρόνου.

Η σταθερότητα των γαλακτωμάτων εξαρτάται (Branen et al. 1990):

- Από την κίνηση Brown. Υπό την επίδραση της κίνησης Brown, τα σταγονίδια ενός γαλακτώματος έρχονται σε επαφή.
- Από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις (απωστικές ή ελκτικές)
- Από τις δυνάμεις van der Waals.

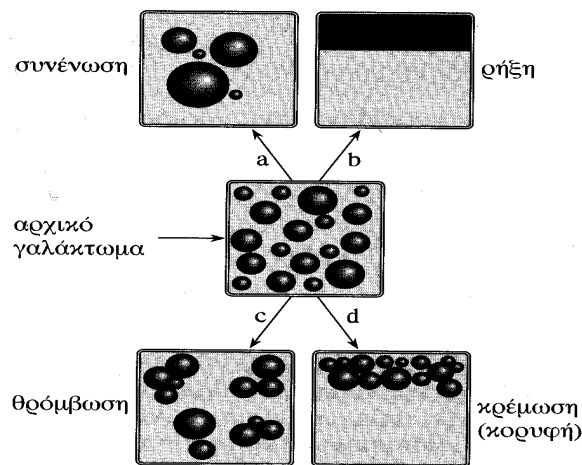
Παράγοντες όπως το pH, η θερμοκρασία, οι συνθήκες που επικρατούν κατά την διαδικασία παραγωγής των γαλακτωμάτων μπορούν να επηρεάσουν τη σταθερότητά τους.

Υπάρχουν διάφορα φαινόμενα τα οποία μπορούν να προκαλέσουν την αποσταθεροποίηση των γαλακτωμάτων. Οι μηχανισμοί αποσταθεροποίησης είναι:

- Ρήξη: Ρήξη ενός γαλακτώματος είναι ο σαφής διαχωρισμός του σε δύο ογκώδεις φάσεις.
- Συνένωση: Συνένωση είναι η διαδικασία της συγχώνευσης δύο σταγόνων σε μία μεγαλύτερη σε όγκο αλλά μικρότερη σε επιφάνεια. Με τη συνένωση οι

αρχικές σταγόνες χάνουν την ταυτότητά τους. Αν και η συνένωση αλλοιώνει τα χαρακτηριστικά του γαλακτώματος, π.χ. τον αριθμό ή την κατανομή μεγεθών των διεσπαρμένων σταγόνων, μπορεί να μη γίνεται μακροσκοπικά αισθητή. Γίνεται αισθητή στα τελευταία στάδια, όταν οδηγεί στη ρήξη του γαλακτώματος.

- **Θρόμβωση:** Η θρόμβωση αναφέρεται στη σύμφυση ή συγκόλληση σταγόνων με σχηματισμό χαλαρών δομών τύπου τσαμπιού σταφυλιού. Κατά τη θρόμβωση, οι αρχικές σταγόνες διατηρούν την ταυτότητά τους. Συνέπεια αυτού είναι ότι, σε πολλές περιπτώσεις, η θρόμβωση είναι μία αντιστρεπτή διεργασία.
- **Κρέμωση:** Η κρέμωση σχετίζεται με τη θρόμβωση κατά το ότι οι αρχικές σταγόνες διατηρούν την ταυτότητά τους. Η κρέμωση παρατηρείται με το χρόνο σε σχεδόν όλα τα γαλακτώματα, στα οποία υπάρχει μία διαφορά πυκνοτήτων στις δύο φάσεις. Το ιξώδες του μέσου διασποράς παίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό κρέμωσης των γαλακτωμάτων. Όπως και η θρόμβωση, η κρέμωση είναι συχνά μία αντιστρεπτή διεργασία, δηλαδή, το σύστημα μπορεί να επαναγαλακτωματοποιηθεί με τη χρήση ελάχιστης ενέργειας (Παναγιώτου, 1998).



**Σχήμα 5:** Οι μηχανισμοί αποσταθεροποίησης ενός γαλακτώματος (Παναγιώτου, 1998)

Ο πιο συνηθισμένος τύπος γαλακτώματος που συναντάται στα τρόφιμα είναι ο τύπος λάδι - σε - νερό. Τα γαλακτώματα αυτά μπορεί να είναι από Νευτώνια υγρά (όπως το γάλα) μέχρι ιξωδοελαστικά προϊόντα όπως η μαγιονέζα. Οι ρεολογικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων καθορίζονται από διαφορετικούς παράγοντες στους οποίους περιλαμβάνονται η συγκέντρωση της ασυνεχούς φάσης, η σταθερότητα του γαλακτώματος, η θερμοκρασία, το ιξώδες και η σύνθεση της συνεχούς φάσης.

## 2.5 Πρώτες και βοηθητικές ύλες

### 2.5.1 Καζεϊνικά άλατα

Οι καζεΐνες είναι οι κύριες πρωτεΐνες του γάλακτος αποτελώντας το 80% του συνόλου των πρωτεϊνών του και με βάση τη διάταξη των αμινοξέων στο μόριο τους διακρίνονται σε  $\alpha_{s1-}$ ,  $\alpha_{s2-}$ ,  $\beta-$  και  $\kappa$ -καζεΐνη. Οι ουσίες αυτές είναι αδιάλυτες στο νερό και λαμβάνονται από το αποκορυφωμένο γάλα με καθίζηση είτε με προσθήκη οξέος, είτε με οξίνιση (μείωση του pH) του γάλακτος με μικροβιακή δράση, είτε με πυτιά, είτε με τη χρήση άλλων ενζύμων που προκαλούν πήξη του γάλακτος. Τα καζεϊνικά άλατα είναι ενώσεις των καζεϊνών με νάτριο ή ασβέστιο και παράγονται με την επίδραση ελαφρών διαλυμάτων καυστικού νατρίου ή υδροξειδίου του ασβεστίου αντίστοιχα. Πλεονέκτημα των καζεϊνικών αλάτων είναι η μεγαλύτερη διαλυτότητά τους (Μάντη, 2005). Σύμφωνα με τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών τα “Βρώσιμα καζεϊνικά άλατα” πρέπει να ανταποκρίνονται στις παρακάτω προδιαγραφές:

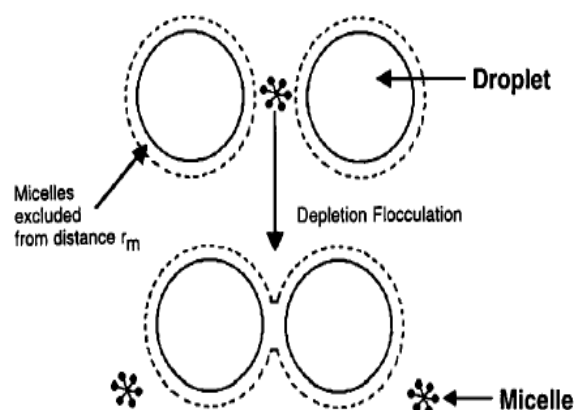
1. Ουσιώδεις παράγοντες της σύνθεσης
  - Ανώτατη περιεκτικότητα σε υγρασία .....8% m/m
  - Κατώτατη περιεκτικότητα σε πρωτεϊνική καζεΐνη γάλακτος υπολογιζόμενη επί ξηρού υπολείμματος .....88% m/m
  - Ανώτατη περιεκτικότητα σε λιπαρές ουσίες γάλακτος υπολογιζόμενη επί ξηρού υπολείμματος .....2% m/m
  - Ανώτατη περιεκτικότητα σε άνυδρη λακτόζη .....1% m/m
  - pH .....6-8
  - Ανώτατη περιεκτικότητα σε ίζημα (καμένα σωματίδια) ....22,5mg σε 25g
2. Ρυπαντές
  - Ανώτατη περιεκτικότητα σε μόλυβδο .....1 mg/kg
3. Προσμίξεις
  - Ξένα σώματα (όπως σωματίδια ξύλου, μετάλλου, τρίχες ή τμήματα εντόμων) ..... καθόλου σε 25g
4. Βοηθητικά τεχνολογίας ποιότητας τροφίμων (παράγοντες εξουδετέρωσης και ρυθμιστικά διαλύματα)
  - Υδροξείδια, ανθρακικά, φωσφορικά, κιτρικά άλατα νατρίου, καλίου, ασβεστίου, αμμωνίου, μαγνησίου
5. Χαρακτηριστικά
  - Οσμή: πολύ ελαφρά αρώματα και ξένες οσμές
  - Μορφή: χρώμα μεταξύ του λευκού και λευκού κρεμ. Το προϊόν δεν πρέπει να περιέχει συσσωματώματα που ανθίστανται σε ελαφρή πίεση.

- Διαλυτότητα: σχεδόν τελείως διαλυτά στο απεσταγμένο νερό εκτός από το καζεϊνικό άλας του ασβεστίου.

Τα καζεϊνικά άλατα έχουν εξαιρετικές ιδιότητες γαλακτωματοποίησης και σταθεροποίησης του γαλακτώματος. Ένα από τα πιο πολυχρησιμοποιημένα καζεϊνικά άλας στην επεξεργασία των τροφίμων είναι το καζεϊνικό νάτριο χάρη στην πολύ καλή του διαλυτότητα, την επιφανειακή του δραστηριότητα, την αντοχή του στη θερμότητα και την ικανότητά του στην κατακράτηση του νερού. Οι καζεΐνες προσροφώνται ισχυρά στη διεπιφάνεια του υγρού με το λάδι κατά τη διάρκεια της ομογενοποίησης όταν σχηματίζονται τα λιποσταγονίδια. Έτσι το στρώμα καζεϊνικών προστατεύει τα λιποσταγονίδια από τη μεταξύ τους συνένωση και προσφέρει μακροχρόνια σταθερότητα στο σύστημα κατά τη διάρκεια επικείμενης επεξεργασίας και αποθήκευσης. Χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες των καζεϊνικών στρωμάτων που “αγκαλιάζουν” τα λιποσταγονίδια στα γαλακτοκομικά γαλακτώματα μπορούν να αποκτηθούν μελετώντας τις ρεολογικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων αυτών (Dickinson, 1999).

Οι α- και β-καζεΐνη είναι τα κύρια επιμέρους πρωτεϊνικά συστατικά που συνυπάρχουν στα γαλακτώματα λαδιού-νερού που θεωρούνται γαλακτοκομικά προϊόντα. Και τα δύο αυτά είδη έχουν αρνητικό φορτίο σε ουδέτερο pH, είναι αμφιφιλικά και παρουσιάζουν ισχυρή τάση προσρόφησης σε υδροφοβικές επιφάνειες. Ο συνδυασμός των χαρακτηριστικών αυτών βοηθά στην ταχεία προσρόφηση τους κατά τη διάρκεια της γαλακτωματοποίησης, πράγμα που οδηγεί στην ταχεία εγκατάσταση ενός στερεοχημικώς σταθεροποιητικού στρώματος το οποίο προστατεύει τα νεοσχηματισμένα λιποσταγονίδια από την αρχόμενη θρόμβωση και συνένωση. Υπάρχουν επίσης και κάποιες διακριτές διαφορές στις ιδιότητες των α- και β- καζεϊνών. Ο αρχικός ρυθμός μείωσης της επιφανειακής τάσης είναι μεγαλύτερος στην περίπτωση των β- καζεϊνών. Ακόμα, η αλληλεπίδραση μεταξύ των στρωμάτων β-καζεΐνης αναμένεται να είναι έντονα απωθητική, πράγμα που δικαιολογεί την καλή στερεοχημική και ηλεκτροστατική σταθεροποίηση των επικαλυμμένων από τα μόρια της β-καζεΐνης σταγονιδίων γαλακτώματος. Σε αντίθεση, η αλληλεπίδραση μεταξύ των στρωμάτων α-καζεΐνης προβλέπεται να είναι ελκυστική, η οποία έχει σχέση με την μικρότερη σταθερότητα των επικαλυμμένων από τα μόρια της α-καζεΐνης σταγονιδίων. Τα λιποσταγονίδια που είναι επικαλυμμένα με α-καζεΐνες είναι πιο έντονα φορτισμένα και πιο ευαίσθητα σε θρόμβωση από ηλεκτρολύτες, όπως το NaCl και το CaCl<sub>2</sub> (Dickinson, 1999).

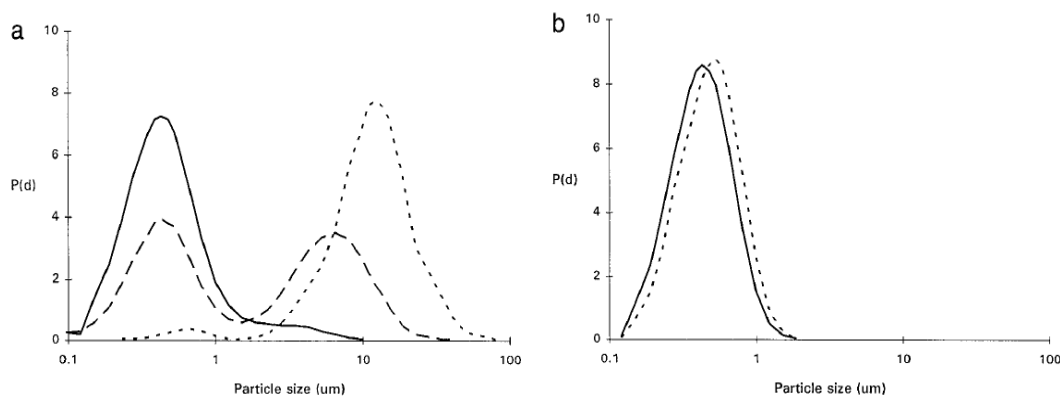
Σε γαλακτώματα όπου η συγκέντρωση των πρωτεϊνών είναι μικρότερη από αυτή που απαιτείται για την κάλυψη των λιποσταγονιδίων (1 wt%) και γενικά η αναλογία πρωτεϊνών-λαδιού είναι μικρή, η πρωτεϊνική επιφανειακή κάλυψη είναι πολύ μικρή για να προστατέψει τα σταγονίδια από τη μεταξύ τους συνένωση και έτσι το σύστημα παρουσιάζει θρόμβωση και συνένωση. Σε συγκεντρώσεις πρωτεϊνών κοντά στη συγκέντρωση κορεσμού (2% w/w), το γαλακτώμα αποτελεί ένα νευτώνιο σύστημα σταθερό στην κρεμοποίηση και στη συνένωση. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πρωτεϊνών το ψευδοπλαστικό σύστημα χάνει τη σταθερότητά του λόγω της εξάντλησης των μη επικαλυμμένων από καζεΐνες λιποσταγονιδίων, και ο ρυθμός του διαχωρισμού του ορού του δείγματος αυξάνεται αρκετά (Dickinson, 1999). Και σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πρωτεϊνών παρατηρείται μια μερική ανασταθεροποίηση και θρόμβωση του γαλακτώματος καθώς οι μη απορροφημένες καζεΐνες ενώνονται και σχηματίζουν μικρά μόρια μεταξύ των λιποσταγονιδίων στην υδάτινη φάση, γνωστά ως “καζεϊνικά μικκύλια” και παύουν έτσι να προστατεύουν τα λιποσταγονίδια από τη μεταξύ τους συνένωση. Τα καζεϊνικά μικκύλια είναι περίπου σφαιρικά μόρια ενωμένων πρωτεϊνών με υδροφοβικές δυνάμεις. Στα πλούσια με πρωτεΐνες συστήματα ο μηχανισμός που οδηγεί στην θρόμβωση του συστήματος έχει να κάνει με τον κανόνα που θέλει τις σταγόνες να ενώνονται και το μικρότερο πρωτεϊνικό μόριο που βρίσκεται ανάμεσά τους να απομακρύνεται όταν η απόσταση μεταξύ των επιφανειών των δυο σταγονιδίων γίνεται μικρότερη από τη μέση διάμετρο του πρωτεϊνικού μορίου (Dickinson & Golding, 1997).



**Σχήμα 6:** Σχηματική αναπαράσταση της συνένωσης των λιποσφαιρίων. Τα πρωτεϊνικά μόρια απομακρύνονται από τη θέση τους ανάμεσα στα λιποσφαίρια όταν η απόσταση μεταξύ των τελευταίων γίνεται μικρότερη από τη μέση διάμετρο του πρωτεϊνικού μορίου (Dickinson & Golding, 1997).

Σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε από τους Dickinson et al. (1996), κατασκευάστηκαν γαλακτώματα με διαφορετική περιεκτικότητα σε καζεϊνικό νάτριο

και αποθηκεύτηκαν στους 30°C. Το γαλάκτωμα με περιεκτικότητα σε καζεϊνικό νάτριο 1% w/w φαινόταν αρκετά σταθερό το πρώτο 24ώρο. Παρόλα αυτά, μετά από 4 μέρες εμφανίστηκε ένα λεπτό στρώμα λίπους στην επιφάνεια του δείγματος. Μετά από 33 μέρες, τα σημάδια της αποσταθεροποίησης του γαλακτώματος ήταν εμφανή στην επιφάνεια αλλά και στο κάτω μέρος του δείγματος ενώ στα ενδιάμεσα τρία τέταρτα της μάζας του δείγματος η περιεκτικότητα σε λάδι ήταν η ίδια με την αρχή. Το γαλάκτωμα με περιεκτικότητα σε καζεϊνικό νάτριο 2% w/w ήταν πολύ πιο σταθερό από το πρώτο καθώς πέρασαν 9 μέρες για να εμφανιστεί στην επιφάνειά του στρώμα λαδιού. Μετά από 1 μήνα το πάχος του στρώματος αυτού παρέμενε το μισό από αυτό του πρώτου γαλακτώματος. Η πιο γρήγορη αποβουτύρωση και μικρότερη σταθερότητα του πρώτου δείγματος φαίνεται στο παρακάτω σχήμα όπου απεικονίζεται η μεταβολή του μεγέθους των λιποσταγονιδίων των δυο δειγμάτων μετά από 1 ώρα, 4 και 30 μέρες από την παρασκευή τους.



**Σχήμα 7:** Σχηματική αναπαράσταση του μεγέθους των λιποσφαιρίων σε γαλακτώματα με περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες a) 1% w/w και b) 2% w/w, — 1h μετά την παρασκευή του γαλακτώματος; - - - 4h μετά την παρασκευή του γαλακτώματος; ..... 30 μέρες μετά την παρασκευή του γαλακτώματος

Το γαλάκτωμα με περιεκτικότητα σε καζεϊνικό νάτριο 3% w/w ήταν λιγότερο σταθερό από αυτό με περιεκτικότητα 2% w/w. Η αυξημένη αποβουτύρωση του δείγματος οφειλόταν στην αλλαγή της αλληλεπίδρασης μεταξύ των λιποσταγονιδίων εξαιτίας της παρουσίας ανάμεσά τους μη απορροφήσιμης πρωτεΐνης.

## 2.5.2 Σογιέλαιο

Το σογιέλαιο αποτελεί ένα φυτικό έλαιο το οποίο εξάγεται από τους σπόρους της σόγιας και έχει ένα σκούρο κίτρινο ή ελαφρώς πράσινο χρώμα. Έχει πολύ προστιθέμενη τιμή και μεγάλα οφέλη για την υγεία καθώς δεν περιέχει καθόλου χοληστερόλη, πράγμα που την καθιστά τέλεια επιλογή για άτομα με καρδιαγγειακά προβλήματα και υψηλή χοληστερίνη. Η πλειοψηφία των λιπών του σογιελαίου αποτελούν



πολυακόρεστα λιπαρά οξέα τα οποία ονομάζονται και "απαραίτητα λιπαρά", επειδή είναι απαραίτητα για τη φυσιολογική λειτουργία του οργανισμού μας αλλά και γιατί δεν μπορούν να παρασκευαστούν από το ανθρώπινο σώμα. Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα υποδιαιρούνται σε ωμέγα-3 και ωμέγα-6 και έχει διαπιστωθεί ότι μειώνουν τη συνολική χοληστερίνη και ιδίως την λιποπρωτεΐνη χαμηλής πυκνότητας (LDL) ή αλλιώς γνωστή ως κακή χοληστερίνη, ενώ αυξάνει τα επίπεδα της λιποπρωτεΐνης υψηλής πυκνότητας (HDL) ή αλλιώς της καλής χοληστερίνης. Πιο συγκεκριμένα, από τα 100 g σογιελαίου, τα 16 αποτελούν κορεσμένα (στεαρικό και παλμιτικό οξύ), τα 23 μονοακόρεστα (ολεϊκό οξύ) και τα 58 πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (α-λινολενικό οξύ που ανήκει στα ω-3 λιπαρά οξέα και λινολεϊκό οξύ που ανήκει στα ω-6 λιπαρά οξέα). Το σογιέλαιο επίσης περιέχει αντιοξειδωτικά τα οποία προστατεύουν τον οργανισμό από την βλάβη που προκαλούν οι ελεύθερες ρίζες και αποτρέπει με αυτόν τον τρόπο την εμφάνιση κάποιων ειδών καρκίνου. Τα οφέλη αυτά βέβαια δεν αφορούν το υδρογονωμένο σογιέλαιο το οποίο πολλές εταιρείες παράγουν προκειμένου να αυξήσουν το χρόνο ζωής του και το οποίο περιέχει πολλά trans- λιπαρά τα οποία αυξάνουν τον κίνδυνο εμφάνισης καρδιακών νοσημάτων (<http://en.wikipedia.org>).

Τα αναπληρώματα τυριών αποτελούν λάδι - σε - νερό (O/W) γαλακτώματα, όπως και τα φυσικά τυριά. Επομένως, το σογιέλαιο αποτελεί τη διεσπαρμένη φάση στα γαλακτώματά μας. Τα λιποσταγονίδια ενσωματώνονται στο πρωτεϊνικό πλέγμα το οποίο λειτουργεί ως γαλακτωματοποιητής. Σε μικρές έως μέτριες συγκεντρώσεις λαδιού το γαλάκτωμα δείχνει να έχει χαρακτήρα νευτώνειου υγρού ενώ σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αποκτά ιδιότητες μη νευτώνειου υγρού (Bachmann, 2001).

### **2.5.3 Χλωριούχο νάτριο (μαγειρικό άλας)**

Το κοινό μαγειρικό αλάτι (NaCl) προστίθεται στα παραγόμενα γαλακτώματα ως βελτιωτικό γεύσης. Επιπλέον, επηρεάζει την υφή του τυριού μέσω της ιοντικής αλληλεπίδρασης των  $\text{Na}^+$  και  $\text{Ca}^+$  και αποτρέπει την μετανάστευση των καζεϊνών από την καζεϊνική μάζα στη φάση του ορού. Άρα συμβάλλει στη διατήρηση της σταθερότητας του γαλακτώματος. Αντίθετα δεν επιτρέπει τη συγκράτηση υγρασίας με αποτέλεσμα να δρα και ως συντηρητικό αποτρέποντας την ανάπτυξη ανεπιθύμητων μικροοργανισμών. Την δράση αυτή ενισχύουν και τα ιόντα Cl που αποτρέπουν την εκβλάστηση τυχόν μικροβιακών σπόρων (Bachman, 2001).

Η συγκέντρωση του αλατιού στα φυσικά τυριά που παρασκευάζονται από γάλα, κυμαίνεται περίπου στα 0,7-4 g/100g. Στα ανακατεργασμένα και αναπληρώματα

τυριών η περιεκτικότητά τους σε αλάτι κυμαίνεται σε μικρότερα όρια από 1-2 g/100g. Μεγάλες συγκεντρώσεις αλατιού έχουν συνδεθεί με προβλήματα υγείας όπως είναι ο καρκίνος στομάχου, οι πέτρες στα νεφρά, ο διαβήτης, η υψηλή πίεση, τα εγκεφαλικά επεισόδια ή ακόμα και η οστεοπόρωση αφού η υψηλή περιεκτικότητα σε NaCl αυξάνει την απώλεια του οργανισμού σε Ca. Αυτός είναι ένας λόγος για τον οποίο υπερτερούν τα αναπληρώματα τυριών σε σχέση με τα φυσικά τυριά όσον αφορά την υγιεινή διατροφή του καταναλωτή, αφού περιέχουν μικρότερες συγκεντρώσεις αλατιού. Μικρές πάλι συγκεντρώσεις αλατιού έχουν ως αποτέλεσμα την γρήγορη ανάπτυξη ανεπιθύμητων βακτηρίων τα οποία προκαλούν εκτεταμένη πρωτεόλυση με αποτέλεσμα την εμφάνιση πικρής γεύσης. Εκτός αυτού αυξάνεται η δραστηριότητα του νερού και η οξύτητα ενώ μειώνεται η σκληρότητα του προϊόντος. Για όλους τους παραπάνω λόγους έχει βρεθεί ότι η ιδανική συγκέντρωση αλατιού στα είδη τυριών είναι μεταξύ 13 και 16 g/kg (δηλαδή 1,3-1,6%) (El-Bakry, 2012).

#### **2.5.4 Γαλακτικό οξύ**

Το γαλακτικό οξύ είναι ένα χημικό συστατικό το οποίο παράγεται από βακτήρια όπως τα *Streptococcus thermophilus*, *Lactobacillus acidophilus* και *Lactobacillus bulgaricus* όταν ζυμώνουν τους υδατάνθρακες από μη γαλακτοκομικές πηγές όπως είναι το καλαμπόκι, οι πατάτες και η μελάσα. Προστίθενται στα παραγόμενα γαλακτώματα για τη ρύθμιση του pH που επιθυμούμε να κυμαίνεται μεταξύ 4,7 και 6 με ιδανικές τιμές μεταξύ 5,1 και 5,7 για γευστικούς λόγους (Bachman, 2001). Άλλοι πάλι ερευνητές απέδειξαν ότι για να είναι καλή η ποιότητα των ανακατεργασμένων και αναπληρωμάτων τυριού θα πρέπει το pH να κυμαίνεται ανάμεσα στα 5,4 με 5,8 και αυτό γιατί η σταθερότητα των γαλακτωμάτων μειώνεται όταν οι τιμές pH ξεπερνούν αυτά τα όρια. Σε τυριά με pH χαμηλότερο από 5,2 οι πρωτεΐνες βρίσκονται κοντά στο ισοηλεκτρικό σημείο τους και έτσι ευνοείται η συνάθροισή τους και ο σχηματισμός ισχυρότερων συνδέσμων μεταξύ των πρωτεϊνών με αποτέλεσμα την ασθενέστερη γαλακτωματοποίηση της φάσης του λίπους στα τυριά. Από την άλλη τυριά με pH μεγαλύτερο από 6,1 έχουν πιο ανοιχτή δομή και συνεπώς σχηματίζουν ασθενέστερο γαλάκτωμα. Τελικά, τυριά με pH κοντά στο 5,7 χαρακτηρίζονται από καλή γαλακτωματοποίηση λίπους με ένα στενά δεμένο δίκτυο πρωτεΐνης (Karoor & Metzger, 2007). Τέλος, το γαλακτικό οξύ λειτουργεί και ως συντηρητικό αφού έχει αντιμικροβιακή δράση και ενισχύει την αντιοξειδωτική δράση άλλων ουσιών. Είναι απόλυτα ασφαλές πρόσθετο και μπορεί να χρησιμοποιηθούν σχεδόν σε όλα τα επεξεργασμένα προϊόντα, επομένως και στην παραγωγή αναπληρωμάτων τυριού.

## 2.6 Ρεολογία

### 2.6.1 Γενικά

Ρεολογία είναι η επιστήμη που ασχολείται με την παραμόρφωση και τη ροή της ύλης όταν δρα σε αυτήν κάποια τάση. Ο όρος παραμόρφωση αναφέρεται σε στερεά υλικά ενώ ο όρος ροή σε υλικά που είναι υγρά. Οι ιδιότητες που αναφέρονται στη συμπεριφορά ενός υλικού όταν αυτό ρέει υπό την επίδραση δύναμης ή δυνάμεων, καθώς και η συμπεριφορά του υλικού όταν παραμορφώνεται υπό την επίδραση δύναμης ή όταν ρέει υπό την επίδραση δύναμης, ονομάζονται μηχανικές ιδιότητες. Στην περίπτωση που λαμβάνεται υπόψη και ο χρόνος επίδρασης της δύναμης πάνω στο υλικό, τότε οι ιδιότητες ονομάζονται ρεολογικές (Ραφαηλίδης, 1987). Οπότε, τρεις είναι οι παράμετροι που καθορίζουν τη ρεολογική συμπεριφορά ενός υλικού: (I) η δύναμη που επιδρά στο υλικό, (II) η παραμόρφωση ή ροή που υφίσταται το υλικό και (III) ο χρόνος επίδρασης της δύναμης. Στην πιο απλή περίπτωση, η ρεολογική ιδιότητα που μας ενδιαφέρει και κυριαρχεί στα στερεά υλικά είναι η ελαστικότητά τους, ενώ η αντίστοιχη των υγρών υλικών είναι το ιξώδες τους. Τα τρόφιμα γενικά δεν μπορούν να ταξινομηθούν καθαρά σε καμιά από τις δυο αυτές κατηγορίες. Δεν είναι ούτε ελαστικά, ούτε ιξώδη αλλά ιξωδοελαστικά (Borwankar, 1992). Παρουσιάζουν με άλλα λόγια και ελαστική και ιξώδη συμπεριφορά αλλά μια από αυτές κυριαρχεί (Steffe, 1996).

Η επιστήμη της ρεολογίας έχει πολλές εφαρμογές σε κλάδους που έχουν να κάνουν με την αποδοχή των τροφίμων, την επεξεργασία τους και τον χειρισμό τους (Canovas et al., 1996). Οι λόγοι για τους οποίους πραγματοποιούνται ρεολογικές δοκιμές μπορούν να συνοψιστούν παρακάτω (Bourne, 1992):

- 1) Οι ιδιότητες ροής και παραμόρφωσης των τροφίμων πρέπει να κατανοηθούν προκειμένου να σχεδιαστεί εξοπλισμός που να χειρίζεται τα τρόφιμα είτε αυτός αφορά ιμάντες μεταφοράς, δοχεία αποθήκευσης, αντλίες, σωληνώσεις είτε συσκευές σπρέι.
- 2) Είναι σημαντικό να αποκτηθούν πληροφορίες για τη δομή των τροφίμων και τη λειτουργικότητά τους (π.χ. της μετουσίωσης πρωτεϊνών, ζελατινοποίησης αμύλου, σχηματισμό πηγματος κτλ) ή τη διαμόρφωση των μοριακών συστατικών των τροφίμων. Έτσι μπορεί να πραγματοποιηθεί έλεγχος των πρώτων υλών ή των διεργασιών παραγωγής των προϊόντων.
- 3) Γίνονται μετρήσεις που αποβλέπουν στην οργανοληπτική αξιολόγηση των χαρακτηριστικών υψής των προϊόντων. Βασισμένη σε αυτές τις μετρήσεις αλλάζει η

διαδικασία παραγωγής του προϊόντος προς εκείνη την κατεύθυνση ώστε να γίνει πιο αποδεκτό από τον καταναλωτή.

Η γνώση λοιπόν, των ρεολογικών ιδιοτήτων κάθε τροφίμου έχει πολύ μεγάλη σημασία για την επεξεργασία, τον χειρισμό, τον σχεδιασμό της παραγωγικής διαδικασίας, την βελτίωση του προϊόντος και τον ποιοτικό έλεγχο (Benezech & Maingonnat, 1994).

### **2.6.2 Ρεολογικές έννοιες**

Η δύναμη η οποία εφαρμόζεται σε ένα υλικό και το εξαναγκάζει να κινηθεί λέγεται τάση ( $\sigma$ ). Δηλαδή, ως τάση ορίζεται μια εφαρμοζόμενη δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας ( $\sigma = F/A$ ) και συνήθως μονάδα μέτρησης είναι το Pascal ( $N/m^2$ ). Η κατεύθυνση εφαρμογής της δύναμης σε σχέση με την υπό τάση επιφάνεια καθορίζει και τον τύπο της τάσης. Εάν η δύναμη εφαρμόζεται κάθετα στην επιφάνεια, τότε η τάση ονομάζεται κανονική (normal stress). Σ' αυτή τη περίπτωση το υλικό στο οποίο εφαρμόζεται η δύναμη θα βρίσκεται υπό καθεστώσ συμπίεσης ή εφελκυσμού. Όταν η δύναμη εφαρμόζεται παράλληλα (εφαπτομενικά) με την επιφάνεια του υλικού στην οποία ασκείται, τότε ονομάζεται τάση διάτμησης (shear stress) (Chinnan et al., 1985). Υπάρχουν και άλλοι τύποι τάσης όπως στρέψης, κάμψης, ισοτροπική κ.α.

Παραμόρφωση καλείται η μετακίνηση σωματιδίων ενός υλικού σε σχέση το ένα με το άλλο έτσι ώστε να μη καταστρέφεται η συνέχεια του σώματος, με αποτέλεσμα μόνο τη μεταβολή του σχήματος ή/και του όγκου. Η παραμόρφωση ( $\gamma$ ) που υφίσταται το υλικό σε σχέση με το χρόνο εκφράζεται ως ρυθμός παραμόρφωσης, ή ταχύτητα παραμόρφωσης, ή ταχύτητα διάτμησης ( $\dot{\gamma}$ ).

Για τα περισσότερα ρευστά η ελαστική συμπεριφορά είναι πολύ μικρή επομένως μπορεί να θεωρηθεί κυριότερη ρεολογική ιδιότητα της ύλης το ιξώδες. Ιξώδες ( $\eta$ ) ονομάζεται η αντίσταση στην ροή ενός ρευστού (εσωτερική τριβή) όταν δρουν σε αυτό δυνάμεις διάτμησης, η οποία οφείλεται στην επίδραση των δεσμών που συγκρατούν τη δομή του ρευστού και ορίζεται ως ο λόγος της τάσης προς την ταχύτητα διάτμησης ( $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$ ).

Η τριβή γίνεται εμφανής όταν στιβάδα ρευστού τίθεται σε κίνηση σε σχέση με μια άλλη γειτονική της. Όσο πιο μεγάλη είναι η τριβή (το ιξώδες) τόσο πιο μεγάλη είναι η δύναμη που πρέπει να εφαρμοστεί για να κινηθεί η στιβάδα του ρευστού. Η δύναμη αυτή ονομάζεται *διατμητική τάση* ( $\tau$ ). Ο Newton υπέθεσε ότι το μέγεθος της δύναμης

αυτής που εφαρμόζεται πάνω στο ρευστό είναι ανάλογο της ταχύτητας με την οποία κινείται το ρευστό και μάλιστα με την σχετική ταχύτητα κίνησης μιας στιβάδας προς μια άλλη και που ονομάζεται ταχύτητα διάτμησης ( $\dot{\gamma}$ ). Η σχέση που προκύπτει είναι  $\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$ , όπου  $\eta$  είναι η σταθερά αναλογίας που ονομάζεται ιξώδες. Η εξίσωση αυτή αρχικά προτάθηκε από τον Νεύτωνα και ισχύει για ρευστά, όπως το νερό. Όμως για πολλά ρευστά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων, οι μετρήσεις του ιξώδους δείχνουν απόκλιση από αυτή την απλή σχέση και γι' αυτό το λόγο προτάθηκε μια πιο γενική σχέση:  $\sigma = \sigma_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n$ . Ο εκθέτης  $n$  ονομάζεται δείκτης ρεολογικής συμπεριφοράς και το  $k$  συντελεστής συνεκτικότητας. Όταν  $n=1$ , τότε τα ρευστά ονομάζονται νευτώνεια (Ταξίδης, 1995). Παραδείγματα τροφίμων με νευτώνεια συμπεριφορά είναι το νερό, τα σιρόπια, το μέλι και το γάλα. Το ιξώδες των νευτώνειων ρευστών είναι ανεξάρτητο από το ρυθμό διάτμησης και δεν μεταβάλλεται οποιαδήποτε και αν είναι η διατμητική τάση που εφαρμόζεται. Τα αέρια και τα περισσότερα υγρά είναι νευτώνεια (McCabe et al., 2002). Όταν  $n \neq 1$ , τότε τα ρευστά ονομάζονται μη νευτώνεια. Τα περισσότερα τρόφιμα είναι μη νευτώνεια. Η συμπεριφορά τους χαρακτηρίζεται από την τιμή που έχει ο  $n$ . Όταν  $n > 1$ , τα ρευστά ονομάζονται διασταλτικά και όταν  $n < 1$ , τότε ονομάζονται ψευδοπλαστικά. Στα ψευδοπλαστικά και στα διασταλτικά ρευστά το ιξώδες τους μεταβάλλεται με το ρυθμό διάτμησης (Perry, 1999). Στα ψευδοπλαστικά ρευστά όταν ο ρυθμός διάτμησης αυξάνεται το ιξώδες τους μειώνεται ενώ στα διασταλτικά όταν ο ρυθμός διάτμησης αυξάνεται το ιξώδες αυξάνεται και αυτό (Daubert & Foegeding, 2003).

Αρκετά μη νευτώνεια τρόφιμα παρουσιάζουν συμπεριφορά που εξαρτάται από τον χρόνο διάτμησης. Αναλόγως του αν το ιξώδες μειώνεται ή αυξάνεται με το χρόνο διάτμησης τα ρευστά αυτά χαρακτηρίζονται ως θιξοτροπικά ή ρεοπηκτικά αντίστοιχα. Τα θιξοτροπικά ρευστά δηλαδή γίνονται λεπτόρρευστα κατά την παραμόρφωσή τους (όπως και στα ψευδοπλαστικά ρευστά), αλλά η μείωση αυτή δεν εξαρτάται μόνο από το ρυθμό παραμόρφωσης, αλλά συγχρόνως και από τη διάρκεια παραμόρφωσης. Τα ρεοπηκτικά ρευστά έχουν την αντίθετη αντίδραση κατά την παραμόρφωση.

Το ιξώδες είναι μία ιδιότητα που όλα τα ρευστά έχουν, είτε παρουσιάζουν και ελαστική συμπεριφορά είτε όχι. Ωστόσο πολλά φαινόμενα δεν μπορούν να εξηγηθούν πλήρως λαμβάνοντας υπόψη μόνο το ιξώδες των ρευστών και γι' αυτό είναι απαραίτητο να ληφθεί υπόψη και η ελαστική τους συμπεριφορά. Κατά την παραμόρφωσή τους υπό σταθερές συνθήκες, τα ιξωδοελαστικά ρευστά αναπτύσσουν τάσεις και ο προσδιορισμός τους επιτρέπει την εκτίμηση της ελαστικότητάς τους. Η εκτίμηση της ιξωδοελαστικότητας μπορεί ακόμη να γίνει με τη

παραμόρφωση του υλικού υπό μη σταθερές συνθήκες. Οι δύο μεγάλες κατηγορίες των πειραμάτων υπό μη σταθερές συνθήκες είναι οι δοκιμές αιφνίδιας μεταβολής τάσης ή αλλιώς μεταβατικές (transient tests) και οι ταλαντωτικές (oscillatory shear flow) (Steffe, 1996).

Παρακάτω παρατίθενται κάποιοι ορισμοί ρεολογικών ιδιοτήτων που θα βοηθήσουν στην καλύτερη κατανόηση των αποτελεσμάτων των ρεολογικών δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της μελέτης των αναπληρωμάτων τυριών.

- Ευθραυστότητα: η τάση του σκληρού τυριού να θρυμματίζεται όταν υπόκειται στη δράση εξωτερικής δύναμης
- Συγκολλητικότητα: η τάση του τυριού να αντιστέκεται στην αποκόλλησή του από το υλικό με το οποίο έρχεται σε επαφή (π.χ. άλλο συστατικό, επιφάνεια μαχαιριού ή ουρανίσκου)
- Εκτατότητα: τάση του τυριού να σχηματίζει χορδές όταν τεντώνεται
- Σκληρότητα: μεγάλη αντίσταση στην παραμόρφωση όταν εφαρμόζεται τάση
- Ελαστικότητα: η τάση του τυριού να ανακτά το αρχικό σχήμα και τις αρχικές διαστάσεις όταν η τάση σταματά να υφίστανται (Karoor & Metzger, 2007)
  
- Συντελεστής ελαστικότητας ( $G'$ , storage modulus): ποσότητα ενέργειας που αποθηκεύεται στο υλικό ή ανακτάται ανά κύκλο παραμόρφωσης. Σε ένα υγρό κατά την εφαρμογή τάσης όλη η ενέργεια εκλύεται ως θερμότητα και ο  $G'$  είναι 0.
- Συντελεστής ιξώδους ( $G''$ , loss modulus): μέτρο της ενέργειας που χάνεται σαν ιξώδη σκόρπισμα ανά κύκλο παραμόρφωσης. Σε ένα τελείως ελαστικό στερεό κατά την εφαρμογή τάσης όλη η ενέργεια αποθηκεύεται και ο  $G''$  είναι 0.

### 2.6.3 Ρεολογία γαλακτωμάτων

Η ρεολογική συμπεριφορά ενός γαλακτώματος καθορίζει την χρησιμότητά του ή την καταλληλότητά του. Στα γαλακτώματα συναντάται νευτώνεια συμπεριφορά, ανάλογη της συμπεριφοράς των κοινών διαλυτών, αλλά και μη νευτώνεια ή και ιξωδοελαστική συμπεριφορά ανάλογη των πολυμερών (Rao, 1992).

Παράγοντες που καθορίζουν τη ρεολογία των γαλακτωμάτων:

*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 πηκτής. Η ακριβής φύση της εξάρτησης του ιξώδους από το κλάσμα όγκου καθορίζεται κυρίως από τη φύση των κολλοειδών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σταγονιδίων (McClements, 1999).

*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 et al., 2002).

*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 μεγάλοι εύρους ελκτικές ή απωστικές κολλοειδείς 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).

*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).

*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 ηλεκτροϊξώδους 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).

#### **2.6.4 Ρεολογία τυριών**

Η καζεΐνη αποτελεί το κύριο δομικό στοιχείο και σχηματίζει ένα δίκτυο το οποίο διακόπτεται από μικρούς κόκκους τυροπήγματος, λιποσφαίρια, μέρη με νερό και σημεία με αέρα. Γενικά το καζεϊνικό δίκτυο εκτείνεται σε όλες τις κατευθύνσεις, δημιουργώντας ένα πλαίσιο στήριξης εκ του οποίου εξαρτάται ο βαθμός ανοίγματος, η ποσότητα του νερού που δεσμεύεται με την καζεΐνη, η παρουσία λίπους και ελεύθερου νερού. Το νερό στο τυρί δρα ως «πλαστικοποιητής», έτσι περισσότερο νερό κάνει την καζεΐνη πιο πλαστική και αντίθετα.

Συμπερασματικά θεωρείται ότι το σημαντικότερο δομικό συστατικό του τυριού είναι η συνεχής πρωτεϊνική μάζα. Ωστόσο και η συμβολή του λίπους του γάλακτος στην ποιότητα του παραγόμενου προϊόντος είναι επίσης σημαντική. Για παράδειγμα μείωση κατά 50% ή και περισσότερο του λίπους του γάλακτος κατά την παρασκευή τυριών τύπου Cheddar, έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή προϊόντων μη αποδεκτών από πλευράς γεύσης, οσμής αλλά και φυσικών χαρακτηριστικών. Λόγω της αυξανόμενης ζήτησης τυριών “light” με παρόμοια χαρακτηριστικά με τα παραδοσιακά τυριά, η αξιολόγησή τους με ρεολογικές μεθόδους έχει ακόμη μεγαλύτερη σημασία. Ο στόχος της έρευνας που διεξάγεται πάνω στη ρεολογία των τυριών είναι η συσχέτιση των αποτελεσμάτων που δίνονται από τα διάφορα όργανα που μετρούν υφή ή μηχανικές ιδιότητες, με τα χαρακτηριστικά που λαμβάνονται από τα αισθητήρια όργανα του ανθρώπου (Konstance & Holsinger, 1992). Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε το μέτρο αυτών των χαρακτηριστικών γιατί επιδρούν στα εξής:



- Στην αίσθηση που μας δίνει το τυρί κατά τη μάσησή του
- Στη χρήση του τυριού (κόψιμο αυτού, τρίψιμο, επάλειψη και χαρακτηριστικά λιωσίματος κατά το μαγείρεμα)
- Στη συσκευασία και διακίνηση αυτού (σταθερότητα του σχήματός του)

Οι μη ειδικοί πιθανόν θα περιγράψουν το τυρί ως ένα στερεό. Σίγουρα τα σκληρά τυριά ανήκουν σε αυτή την κατηγορία και πολλά από τα μαλακά έχουν πιο πολύ την φύση στερεού παρά υγρού. Το χαρακτηριστικό με το οποίο ένας μη ειδικός χαρακτηρίζει ένα στερεό σώμα είναι η ακαμψία του, δηλαδή η ικανότητα του να διατηρεί το αρχικό του σχήμα. Είναι κατανοητό ότι αν το υλικό είναι ένα πραγματικό στερεό με τη στενή φυσική του έννοια, τότε κάθε δύναμη που ασκείται σε αυτό δεν θα επιφέρει διαφοροποίηση στο σχήμα του. Ακόμη, υπάρχουν περιπτώσεις που όταν η εφαρμογή της δύναμης διακοπεί, τότε το δείγμα θα επανέλθει στο αρχικό του σχήμα αμέσως. Οι φυσικοί θα περιγράψουν αυτό το σώμα ως ελαστικό στερεό.

Το χαρακτηριστικό από το οποίο ένας μη ειδικός αναγνωρίζει ένα υγρό είναι η ρευστότητα δηλαδή η ικανότητα του να ρέει και να παίρνει το σχήμα του δοχείου μέσα στο οποίο βρίσκεται. Οι ειδικοί χρησιμοποιούν την έννοια του ιξώδους ως ιδιότητα χαρακτηριστική για ένα υγρό. Αυτό είναι κατά τον ορισμό η εξάρτηση μεταξύ της δύναμης που εφαρμόζεται στο δείγμα και τον ρυθμό με τον οποίο η ροή ακολουθεί. Πάλι, εάν το δείγμα είναι ένα πραγματικό υγρό, το ιξώδες δεν θα διαφοροποιηθεί και όταν θα έχουμε παύση της δύναμης, ο ρυθμός της ροής αμέσως θα επανέλθει στην αρχική του κατάσταση. η παραμόρφωση συμβαίνει για όσο χρόνο εφαρμόζεται η δύναμη (Fox et al., 1999).

Το τυρί κατατάσσεται στην κατηγορία των χρονοεξαρτώμενων ιξωδοελαστικών υλικών με αποτέλεσμα να εμφανίζει χαρακτηριστικά στερεού, αλλά και υγρού σώματος. Επομένως, επιβάλλεται η μελέτη και των δύο μορφών της ιδανικής ρεολογικής συμπεριφοράς, της ελαστικής, αλλά και ιξώδους συμπεριφοράς (Guinee, 2002). Τα ιξωδοελαστικά υλικά εμφανίζουν ελαστική ανάκτηση από παραμορφώσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη ροή. Συνήθως όμως, ανακτάται μόνο ένα μέρος της παραμόρφωσης, μετά την απομάκρυνση της τάσης.

Λόγω της ποικιλομορφίας των συνθηκών παραγωγής και της σύνθεσης των διαφόρων τυριών, υπάρχει ένα ευρύ φάσμα ρεολογικών συμπεριφορών που κυμαίνονται από την ιξώδη συμπεριφορά των μαλακών τυριών μέχρι την ελαστική των σκληρών.

Ο χαρακτηρισμός των τυριών από ρεολογικής άποψης είναι πολύ σημαντικός μιας και αποτελεί ένα είδος προσδιορισμού της δομής και της υφής του. Κατά συνέπεια μελετώντας τα ρεολογικά χαρακτηριστικά ενός τυριού λαμβάνουμε σοβαρές ενδείξεις για την ποιότητά του, αν λάβουμε υπόψη και το γεγονός ότι εκείνα είναι αποτέλεσμα της σύστασης, της τεχνολογίας που ακολουθήθηκε κατά την παρασκευή του και των συνθηκών συντήρησής του. Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά επίσης θα επηρεάσουν τη συσκευασία του, την ικανότητα μάσησης του, τη γεύση, το άρωμά τους, την ικανότητά τους να διατηρούν ένα συγκεκριμένο σχήμα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, αλλά και αυτήν να διατηρούν τα αέρια προς αποφυγή ρωγμών και γενικότερα σφαλμάτων. Εφόσον η ρεολογία ασχολείται με την παραμόρφωση και τη ροή των υλικών, ο χαρακτηρισμός της δομής και υφής των τυριών γίνεται με τη χρήση ειδικών οργάνων και συγκεκριμένα με τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων τους (Konstance & Holsinger, 1992).

Τα ρεολογικά χαρακτηριστικά των τυριών μελετώνται με τη βοήθεια διαφόρων δοκιμών, οι οποίες περιλαμβάνουν την εφαρμογή πίεσης και παραμόρφωσης κάτω από συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες. Τα αποτελέσματα αυτών των δοκιμών (ερπυσμός, χαλάρωση τάσης, δοκιμές πίεσης) μπορεί να περιλαμβάνουν, την αλλαγή στις διαστάσεις με την πάροδο του χρόνου, την αναλογία της πίεσης προς παραμόρφωση για συγκεκριμένα επίπεδα παραμόρφωσης, την πίεση ή την παραμόρφωση που απαιτείται για να οδηγήσει σε θραύση, με αποτέλεσμα να προσδιορίζονται συντελεστές όπως, το μέτρο διάτμησης, η πίεση θραύσης και το πόσο συμπαγές είναι το τυρί (Ye & Hewitt, 2008). Έτσι, μερικές από τις μετρούμενες μηχανικές ιδιότητες της συμπεριφοράς του τυριού είναι η σκληρότητα, σταθερότητα, ελαστικότητα και συγκολλητικότητα.

### **2.6.5 Ρεολογικές δοκιμές**

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση των ρεολογικών χαρακτηριστικών του τυριού μπορούν σε γενικές γραμμές να καταταγούν ως οργανοληπτικές και ενόργανες, όπου οι ενόργανες μέθοδοι μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω σε εμπειρικές και θεμελιώδεις.

#### **2.6.5.1 Οργανοληπτικές μέθοδοι**

Ο στόχος των οργανοληπτικών μεθόδων, οι οποίες συνήθως εκτελούνται από βαθμολογητές τυριών, είναι να αποκτήσει μια υφή που γίνεται αντιληπτή κατά τη διάρκεια της κατανάλωσης. Η υφή του τυριού μπορεί να οριστεί ως μία σύνθεση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών που προκύπτουν από ένα συνδυασμό φυσικών

ιδιοτήτων που γίνονται αντιληπτές με τις αισθήσεις της αφής (συμπεριλαμβανομένων και των στοματικών) και της όρασης (Brennan, 1988). Οι συνθήκες σε αυτές τις δοκιμές συχνά περιλαμβάνουν παραμορφώσεις που έχουν ως αποτέλεσμα οπτικά κατάγματα, όπως όταν τρίβουμε το τυρί ανάμεσα στα δάκτυλα ώσπου να γίνει εύπλαστο, τρία σημεία κάμψης ενός κυλινδρικού σχήματος τυριού ή φέτας τυριού, με τη δύναμη που απαιτείται για να λυγίσει ή να σπάσει. Εναλλακτικά, το τυρί μπορεί να αξιολογηθεί από την εφαρμογή της δύναμης ή παραμόρφωσης που δεν προκαλούν ορατά κατάγματα, π.χ., πατώντας με το μπροστινό μέρος του αντίχειρα την επιφάνεια όλου του τυριού και στη συνέχεια να αξιολογείται ο βαθμός της εσοχής ή η δύναμη που ασκήθηκε στα δάχτυλα. Σε όλες τις περιπτώσεις, η αποτύπωση της αίσθησης τυποποιείται και ο βαθμολογητής καταγράφει το αποτέλεσμα, που βασίζεται σε ένα ή περισσότερα κριτήρια, όπως οι συνθήκες δοκιμής και η αντίδραση σ' αυτές.

Τα μηχανικά χαρακτηριστικά που καθορίζουν την υφή του τυριού έχουν ταξινομηθεί σε πρωτογενή και δευτερογενή. Τα πρωτογενή, από τα οποία προέρχονται όλα τ' άλλα, αφορούν τη σύνθεση, τη μικρο- και μακροδομή και τις μοριακές ιδιότητες. Τα δευτερογενή συνδέονται άμεσα με τις ρεολογικές ιδιότητες και είναι αυτές που σχετίζονται με τις καταπονήσεις και τις πιέσεις κατά τη διάρκεια του φαγητού, όπως η σκληρότητα, η ευθρυπτότητα, ελαστικότητα και η συγκολλητικότητα. Σύμφωνα με αυτή την κατάταξη, τα δευτερεύοντα χαρακτηριστικά συνδέονται με την αρχική αντίληψη στο στόμα, δηλαδή, κατά την επαφή με τη γλώσσα, τον ουρανίσκο και τα δόντια πριν τη μάσηση. Εκτός από την οργανοληπτική εξέταση των περισσότερων από τα παραπάνω χαρακτηριστικών, κάποια από αυτά μπορούν να εξετασθούν και με τη χρήση μηχανημάτων. Τα χαρακτηριστικά αυτά περιλαμβάνουν τη σκληρότητα, τη συνοχή, τη συγκολλητικότητα, την ελαστικότητα, το ιξώδες, την ευθρυπτότητα και μασητικότητα. Οι μετρήσεις αυτές δίνουν αρκετά καλά αποτελέσματα.

#### **2.6.5.2 Ενόργανες μέθοδοι**

Πολλές μελέτες που αφορούν στην υφή εμπεριέχουν και ρεολογικές μετρήσεις με σκοπό να μιμηθούν την αισθητήρια αποτίμηση που δίνει η υφή του τυριού. Ο σκοπός των ενόργανων δοκιμών είναι να μετρήσουν την παράμετρο, που η εμπειρία έχει αποδείξει, ότι σχετίζεται με τα χαρακτηριστικά της υφής του τυριού. Ως εκ τούτου, και ενώ οι συνθήκες των δοκιμών είναι αυθαίρετες και οι πιέσεις και τανύσεις που επενεργούν δεν είναι ακριβώς καθορισμένες, λαμβάνεται μια τιμή η οποία δίνει μια ένδειξη των χαρακτηριστικών της υφής του τυριού και διαφοροποιεί ένα δείγμα από ένα άλλο. Ωστόσο, παρέχουν μόνο μια τιμή από ένα σύνολο μετρήσεων από πολλές και διαφορετικές πτυχές της ρεολογικής συμπεριφοράς.

Σ' αυτές τις δοκιμές, το δείγμα συμπιέζεται ή υπόκειται σε διείσδυση μία ή περισσότερες φορές, μιμούμενα τη συμπίεση ή τη διείσδυση που συμβαίνει από τα δόντια κατά τη διάρκεια της μάσησης. Όπως και η δοκιμή που γίνεται με το σφαιροσυμπιεστή που μιμείται το βαθμολογητή που πιέζει με το μπροστινό μέρος του αντίχειρα του το τυρί. Μερικές εμπειρικές μέθοδοι αναφέρονται παρακάτω.

#### **2.6.5.2.1 Μιμητικές δοκιμές**

Τα όργανα (bite tenderometer, denture tenderometer) που χρησιμοποιούνται για αυτές τις δοκιμές προσομοιάζουν τη μάσηση. Μετρούν δηλαδή, τις δυνάμεις που εμπλέκονται στο μάσημα χρησιμοποιώντας όργανα μέτρησης της καταπόνησης, και συνήθως η συμπίεση είναι στο 60% του αρχικού ύψους. Στο Volodkevich bite tenderometer, γίνεται προσομοίωση της μάσησης, ένα ζεύγος δοντιών που μοιάζουν με σιαγόνες, ή σφήνες, συμπιέζουν ένα δείγμα τυριού πάχους 6 mm, που μιμείται το δάγκωμα κατά τη δράση των δοντιών. Αργότερα, τα μηχανήματα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν έμβολα που διείσδυαν στο δείγμα ή είχαν παράλληλες πλάκες που συμπιέζαν το δείγμα στο 20-30% του αρχικού ύψους. Νωρίτερα οι συσκευές που χρησιμοποιούνταν για να μετρήσουν τη σκληρότητα του τυριού είχαν σαν βασικό εξάρτημα μια σφαίρα. Γι' αυτό το λόγο είναι γνωστές σαν σφαιροσυμπιεστές, όπου το αποτέλεσμα προκύπτει από την παραμόρφωση που προκαλεί η εφαρμογή μιας σταθερής δύναμης για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Η δράση προσομοιάζει αυτή του αντίχειρα, όταν πιέζει το τυρί κατά την πραγματοποίηση μιας οργανοληπτικής αξιολόγησης του προϊόντος. Το μηχάνημα μέτρησης της δομής (General Foods Texturometer) σχεδιάστηκε με σκοπό να προσομοιάσει το δάγκωμα της τροφής από τα δόντια και το σαγόκι. Ένα δείγμα (~12,6 mm ύψος) τοποθετούνταν σε μια σταθερή πλάκα. Στη συνέχεια, μια δύναμη υποβαλλόταν στο δείγμα με στόχο την παραμόρφωσή του, από ένα δόντι σε σχήμα εμβόλου, το οποίο ήταν τοποθετημένο σε μια άρθρωση για να προσομοιάσει την κατακόρυφη δράση της ανθρώπινης γνάθου. Η περιοχή που τοποθετούνται τα δείγματα είναι τουλάχιστον αυτή της βάσης του εμβόλου, και έχει διάμετρο από 16 έως 50 mm. Το όργανο συμπιέζει τα δείγματα προκαλώντας παραμόρφωση 75%. Όταν το έμβολο παραμορφώνει το δείγμα, τα όργανα καταπόνησης ανιχνεύουν την κίνηση του εμβόλου και μετρούν τη δύναμη σε σχέση με το χρόνο όπου είναι γνωστό ως κατατομή δομής. Το δείγμα υποβάλλεται σε δύο διαδοχικές παραμορφώσεις. Το Texturometer έχει αντικατασταθεί από μονοαξονικά μέσα συμπίεσης, όπως το Instron UTM, για τους σκοπούς της ανάλυσης της κατατομής δομής. Η συνήθης πρακτική είναι η συμπίεση με σταθερή ταχύτητα. Στο texturometer το έμβολο

επιβραδύνεται, καθώς φθάνει στο τέλος της διαδρομής συμπίεσης, και στη συνέχεια επιταχύνει προς τα πάνω, καθώς αποσύρεται (O' Callaghan & Guinee, 2004).

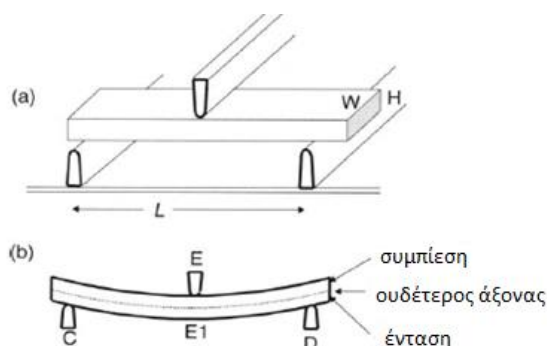
### 2.6.5.2.2 Δοκιμές κοπής

Στις δοκιμές κοπής, η μέτρηση της αντίστασης γίνεται με τη διέλευση ενός μαχαιριού ή ενός σύρματος μέσα από ένα τυρί (π.χ. Cherry-Burrell Curd tension meter).

Η ενέργεια θραύσης, κατά τη διάρκεια κοπής, ποσοτικοποιείται μετρώντας τη δύναμη που απαιτείται για να περάσουν σύρματα διαφόρων διαμετρημάτων μέσα από τη μάζα του τυριού. Μια τυπική καμπύλη δύναμης-χρόνου έδειξε μια αρχική αύξηση της δύναμης, που έφτασε στο μέγιστο, όταν το σύρμα διαπέρασε την επιφάνεια του δείγματος. Μόλις η επιφάνεια έσπασε, η δύναμη γρήγορα έπεσε σε σταθερά επίπεδα όσο το σύρμα διαπερνούσε ανάμεσα στο δείγμα. Η δύναμη αυξανόταν με την αύξηση της ταχύτητας κοπής και με την αύξηση της διαμέτρου του σύρματος. Η ενέργεια θραύσης που λαμβάνεται με τη μέθοδο με το σύρμα κοπής μπορεί να δώσει πιο ακριβή πρόβλεψη της συμπεριφοράς του τυριού κατά τη διάρκεια της κοπής από αυτή που λαμβάνεται με την πρόκληση παραμόρφωσης με δυνάμεις διάτμησης ή με δοκιμές συμπίεσης-παραμόρφωσης (O' Callaghan & Guinee, 2004).

### 2.6.5.2.3. Δοκιμές κάμψης

Τα σκληρά τυριά μπορούν να υποβληθούν σε δοκιμές κάμψης που μπορεί να συνεπάγεται τάση σε τρία ή τέσσερα σημεία (Σχ.7). Σ' αυτές τις δοκιμές ασκείται συμπίεση και παραμόρφωση στις ακριανές πλευρές. Η μέγιστη τάση ασκείται στο κεντρικό άνω μέρος του δείγματος. Το όριο θραύσης ( $\epsilon_i$ ) που λαμβάνεται με τις δοκιμές δίνει καλύτερα αποτελέσματα, όσον αφορά τη συμπεριφορά στον εφελκυσμό και τη διάτμηση, σε σχέση με τις δοκιμές συμπίεσης (O'Callaghan & Guinee, 2004).



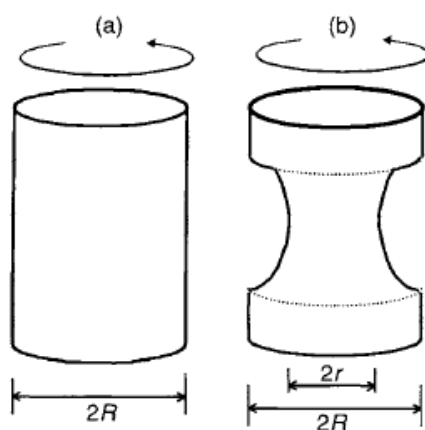
**Σχήμα 8:** Σχηματική αναπαράσταση της δοκιμής κάμψης σε τρία σημεία τάσης: α) γεωμετρία με δείγμα τυριού σε εφαρμογή πριν από τη δοκιμή, που στηρίζεται πάνω σε δύο δοκούς, C και D, β) δείγμα τυριού σε παραμόρφωση από κινητό στέλεχος E κατά τη διάρκεια της δοκιμής.

#### 2.6.5.2.4 Δοκιμές διείσδυσης

Οι δοκιμές διείσδυσης περιλαμβάνουν τη μέτρηση της δύναμης που απαιτείται για να εισαχθεί ένας καθετήρας (κώνου ή κύλινδρο), σε ορισμένο βάθος στο τυρί, ή, εναλλακτικά, το βάθος διείσδυσης ενός καθετήρα υπό σταθερό φορτίο για ορισμένο χρονικό διάστημα. Καθώς ο καθετήρας διαπερνά το δείγμα, το τυρί υφίσταται διάτμηση και συμπίεση ταυτόχρονα. Η πορεία του καθετήρα, επιβραδύνεται σε κάποιο βαθμό, ανάλογα με τη σκληρότητα του τυριού και την πρόσφυση του τυριού στην επιφάνειά του (η οποία εξαρτάται από το βάθος διείσδυσης στο τυρί και το πάχος της βελόνας, ή της γωνίας του κώνου, που χρησιμοποιούνται). Η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη ως μια γρήγορη μέθοδο για τη μέτρηση της υφής στο μαλακό τυρί.

#### 2.6.5.2.5 Δοκιμές στρέψης

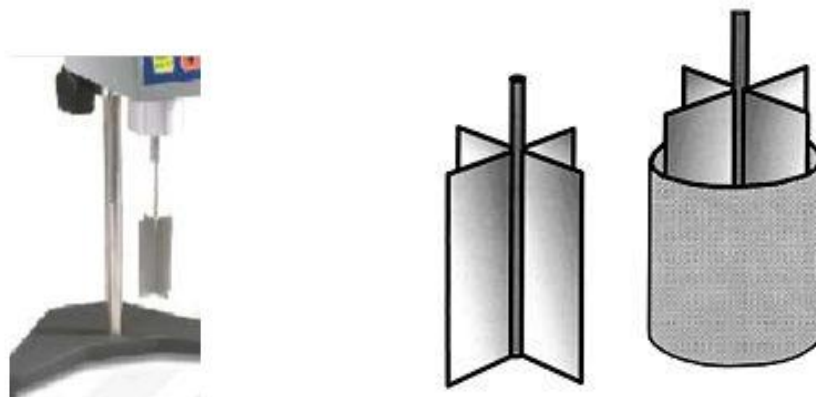
Για την ανάλυση της υφής του τυριού μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης τα ρεόμετρα ή ιξωδόμετρα. Τα συγκεκριμένα όργανα ασκούν μεγάλη τάση με συνέπεια μεγάλη παραμόρφωση. Στο ρεόμετρο χρησιμοποιείται η γεωμετρία παράλληλων πλακών για δοκιμές στρέψης, όπου η διάτμηση εφαρμόζεται περιστροφικά. Το δείγμα έχει σχήμα κυλινδρικό με πιεσμένο τον κορμό. Οι δοκιμές στρέψης δεν έχουν κάποιο σημαντικό αποτέλεσμα σε σχέση με την παραμόρφωση που προέρχεται από συμπίεση ή έκταση. Ωστόσο, για τυριά υψηλής παραμόρφωσης όπως τα τυριά χαμηλής λιποπεριεκτικότητας, η διάτμηση με στρέψη μπορεί να είναι χρήσιμη για να καθοριστούν η τάση θραύσης και η παραμόρφωση θραύσης. Ωστόσο, η προετοιμασία των δειγμάτων είναι αρκετά χρονοβόρα.



**Σχήμα 9:** Αναπαράσταση σχημάτων δειγμάτων που χρησιμοποιούνται στις δοκιμές στρέψης, χρησιμοποιώντας γεωμετρία παράλληλης πλάκας (α), και η γεωμετρία με σχήμα κυλινδρικό με πιεσμένο τον κορμό (β).

Το ρεόμετρο έλικα (vane rheometry) χρησιμοποιείται για μεγάλες διατμητικές παραμορφώσεις σε τυριά. Σ' αυτήν τη μέθοδο, ο καθετήρας, με λεπίδες ή έλικες εισέρχεται μέσα στο δείγμα και περιστρέφεται αργά με σταθερό ρυθμό (10 κύκλους το λεπτό), ενώ μετριέται η ροπή στρέψης. Η τεχνική εφαρμόζει διατμητική τάση με διακριτή κορυφή στο σημείο της βλάβης, δηλαδή, στο κάταγμα. Η τάση θραύσης είναι αντίστοιχη του ρυθμού διάτμησης.

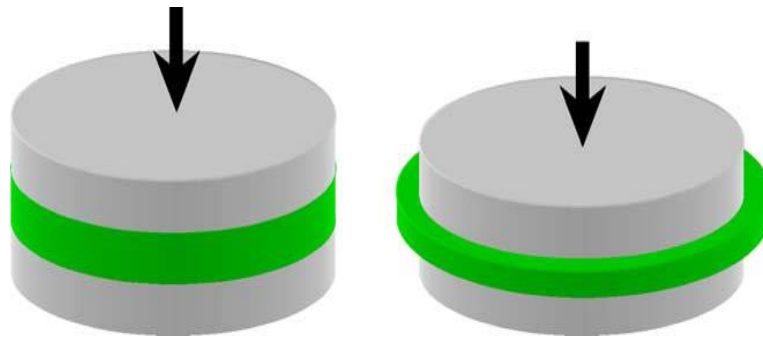
Η μέθοδος του έλικα, η οποία είναι γρήγορη και δεν απαιτεί προετοιμασία του δείγματος, υπάρχει για να δώσει τάσεις ανάλογες με εκείνες που λαμβάνονται με τη μέθοδο του τυριού σε σχήμα κυλινδρικό με πιεσμένο τον κορμό (Truong et al., 2001). Ωστόσο, τα μειονεκτήματα της ρεομετρίας έλικα είναι η δυσκολία της εισαγωγής του έλικα χωρίς τη δημιουργία ρωγμών στη μάζα του τυριού, στα σκληρά τυριά, όπως το Romano ή την παρμεζάνα, με χαμηλό όριο θραύσης και μαλακά τυριά, όπως η φέτα, ενώ υπάρχει και μεταβλητότητα των αποτελεσμάτων για τυριά, όπως το μπλε ή το τυρί Gouda, λόγω της ετερογένειας στη μακροδομή τους, όπως ρωγμές, φλέβες και μικρά ανοίγματα.



*Σχήμα 10: ρεόμετρο τύπου έλικα*

#### **2.6.5.2.6 Συμπίεση**

Η ρεολογική δοκιμή της συμπίεσης είναι βασισμένη στη συμπίεση ενός δείγματος μεταξύ δύο παράλληλων πλακών. Μπορούν να ταξινομηθούν σε δοκιμές σταθερής επιφάνειας ή σταθερό όγκου δείγματος ή εναλλακτικά, σε εκείνες που βασίζονται σε σταθερό φορτίο ή σταθερό ποσοστό παραμόρφωσης (Shukla et al., 1995).



**Σχήμα 11:** Συμπίεση δείγματος με σταθερή επαφή μεταξύ του δείγματος και των δύο παράλληλων πλακών

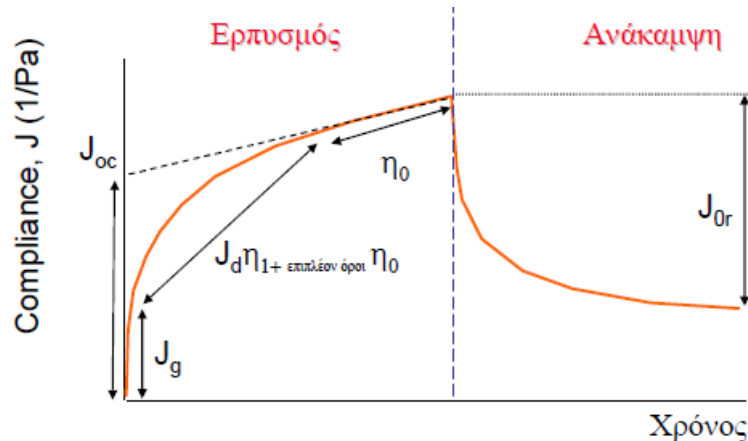
Κατά τη δοκιμή λιπαινόμενης συμπιεστής ροής, η παρεμβολή λιπαντικού υλικού μεταξύ του δείγματος και των πλακών έχει ως σκοπό την επίτευξη καλύτερης ολίσθησης και ομοιόμορφης παραμόρφωσης του υπό ανάλυση υλικού (Terpstra et al., 2007).

Η μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος που συμβαίνει όταν εφαρμόσουμε μία εξωτερική δύναμη, είτε συμπιεστική είτε εφελκυστική, είναι το αθροιστικό αποτέλεσμα της παραμόρφωσης σε κάθε σημείο σε όλο το μήκος του δείγματος. Η σχέση μεταξύ της τάσης και της παραμόρφωσης είναι χαρακτηριστική για τα υλικά και εξαρτάται από τη θερμοκρασία, ενώ για τα ιξωδοελαστικά υλικά, εξαρτάται και από άλλους παράγοντες συμπεριλαμβανομένων, του χρόνου που η τάση εφαρμόζεται, η ιστορία της τάσης-παραμόρφωσης πριν τη δοκιμή και ο βαθμός της παραμόρφωσης.

#### **2.6.5.2.7 Ερπυσμός και χαλάρωση τάσης στο τυρί**

Ερπυσμός είναι μία χρονικά εξαρτώμενη μεταβολή της παραμόρφωσης στην εφαρμογή σταθερής δύναμης σε ένα υλικό, όπως είναι το τυρί. Η σταθερή αυτή δύναμη διατηρείται για καθορισμένο χρονικό διάστημα και έπειτα καταργείται. Όταν η δύναμη εφαρμόζεται σε υγρό δείγμα, τότε παρατηρείται συνεχής παραμόρφωση κατά το χρόνο εφαρμογής της τάσης και δεν σημειώνεται καμία επαναφορά όταν η τάση καταργείται. Όταν πάλι η δύναμη εφαρμόζεται σε στερεό δείγμα, τότε αυτό παραμορφώνεται στιγμιαία, κατόπιν σταματά και επαναφέρεται πλήρως όταν η τάση καταργείται. Τέλος, στα ιξωδοελαστικά δείγματα σημειώνεται μια καμπυλωμένη παραμόρφωση σε συνάρτηση με το χρόνο ενώ η τάση εφαρμόζεται και παρατηρείται μερική επαναφορά του δείγματος όταν η τάση καταργείται.





**Σχήμα 12:** Συμπεριφορά ιξωδοελαστικού δείγματος κατά τη διάρκεια εφαρμογής σταθερής δύναμης.  $J_g$ : στιγμιαία ελαστικότητα, οι δεσμοί μεταξύ των μορίων τεντώνουνε αλλά δεν σπάνε οπότε αν πάψει η τάση το δείγμα επαναφέρεται πλήρως,  $J_d$ : επιβραδυνόμενη έρπυση, οι δεσμοί μεταξύ των μορίων σπάνε και ξαναδημιουργούνται,  $\eta_0$ : ιώδες δείγματος,  $J_{0r}$ : ανάκαμψη δείγματος, αντιπροσωπεύει τους δεσμούς μορίων του δείγματος που ξαναδημιουργούνται

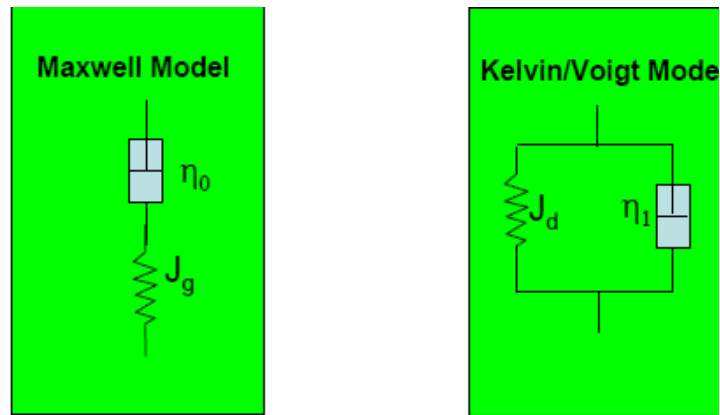
Ο έρπυσμός ( $J$ ) εκφράζεται με την ενδοτικότητα, δηλαδή το λόγο της χρονικά εξαρτώμενης παραμόρφωσης  $\{\gamma(t)\}$  προς την σταθερή τάση ( $\tau$ ) που εφαρμόζεται για χρόνο ( $t$ ):

$$J(t) = \gamma(t)/\tau$$

Στην προσπάθεια να περιγραφεί η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των υλικών, χρησιμοποιήθηκαν μηχανικά μοντέλα. Αυτά τα μοντέλα αποτελούνται από διάφορους συνδυασμούς ελατηρίων (αντιπροσωπεύουν τα ιδανικά στερεά) και αποσβεστήρων μηχανικής κίνησης ή εμβόλων (αντιπροσωπεύουν τα ιδανικά υγρά). Τα πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα μηχανικά μοντέλα είναι το μοντέλο Kelvin-Voigt, το μοντέλο Maxwell και το μοντέλο του σταθερού γραμμικού στερεού (Del Nobile et al., 2006).

Το μοντέλο Kelvin-Voigt αποτελείται από ένα ελατήριο και ένα έμβολο σε παράλληλη διάταξη και περιγράφει την ιξωδοελαστική συμπεριφορά ενός σώματος κατά τη δοκιμή έρπυσης (creep test).

Το μοντέλο Maxwell απαρτίζεται από το συνδυασμό δύο στοιχείων, του γραμμικού ελατηρίου και του γραμμικού εμβόλου σε σειρά και είναι κατάλληλο για την επεξεργασία των δεδομένων της τάσης χαλάρωσης. Το μειονέκτημα του είναι ότι δεν λαμβάνει υπόψη την τάση ισορροπίας. Για αυτό τον λόγο, η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των τροφίμων μπορεί να περιγραφεί καλύτερα από το γενικευμένο μοντέλο Maxwell, το οποίο αποτελείται από διάφορα στοιχεία Maxwell συνδεδεμένα σε σειρά με ένα ελατήριο (Steffe, 1992).



**Σχήμα 13:** Μηχανικό ανάλογο ενός ιξωδοελαστικού υλικού (στοιχείο Maxwell και Kelvin-Voigt )

Το μοντέλο του σταθερού γραμμικού στερεού, μπορεί να αποτελείται από δύο διαφορετικά μηχανικά ανάλογα: ένα ελατήριο συνδεδεμένο σε σειρά με το μοντέλο Kelvin-Voigt ή ένα ελατήριο συνδεδεμένο παράλληλα με το μοντέλο Maxwell (Nobile et al., 2006).

#### 2.6.5.2.8 Ανάλυση κατατομής της υφής (TPA)

Η μέθοδος TPA (Texture Profile Analysis), που γίνεται συμπιέζοντας το δείγμα με τη χρήση οργάνων, γίνεται για να μπορέσουμε να μιμηθούμε τη συμπίεση που γίνεται στο στόμα μας. Οι παράμετροι που σχετίζονται με το TPA υπολογίζονται με τη βοήθεια μονοαξονικής συμπίεσης με σταθερή ταχύτητα, χρησιμοποιώντας τα όργανα Instron UTM και texture analyser (TA). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των ρεολογικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων του πειράματός μας επομένως αναλύεται εκτενέστερα παρακάτω.

Παρά τις σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ κάποιων οργανοληπτικών παραμέτρων υφής και των ρεολογικών μετρήσεων, η ενόργανη ανάλυση της υφής δεν θεωρείται ότι μπορεί να υποκαταστήσει πλήρως την οργανοληπτική αξιολόγηση, εξαιτίας πολλών παραγόντων όπως είναι: η πολυπλοκότητα της μάσησης, οι διαφορές μεταξύ των ατόμων κατά την αντίληψη της υφής, η επίδραση του χρόνου και της ημέρας στην αντίληψη της υφής, και άλλα. Επίσης, καθοριστικής σημασίας για τις ενόργανες μεθόδους είναι ότι μόνες τους δεν μπορούν να προβλέψουν την αποδοχή του τυριού από τους καταναλωτές. Η αξία τους έγκειται στην ικανότητά τους να ποσοτικοποιήσουν τις μικρές μεταβολές στα φυσικά χαρακτηριστικά, τα οποία συμβάλλουν στην υφή.

## **2.6.6 Παράγοντες που επηρεάζουν τις ρεολογικές ιδιότητες**

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις ρεολογικές και λειτουργικές ιδιότητες του τυριού μπορούν να χωριστούν σε εσωτερικούς και εξωτερικούς (*Luyten, 1988*):

### **2.6.6.1 Εσωτερικοί παράγοντες**

Έχουν να κάνουν κυρίως με τη σύνθεση και τη δομή του τυριού. Αυξημένη περιεκτικότητα σε νερό μειώνει την ελάχιστη δύναμη που απαιτείται για να προκληθεί παραμόρφωση και κάνει το τυρί πιο μαλακό και αυτό γιατί προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης των πρωτεϊνών. Ακόμη, με τη ρύθμιση της αφυδάτωσης του τυριού που συμβαίνει κατά την ωρίμανση του τυριού είναι δυνατόν να ελεγχτεί η σταθερότητα του τυριού. Τυρί με χαμηλή περιεκτικότητα σε νερό είναι πιο σταθερό.

Τυρί με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε λίπος είναι πιο σταθερό και πιο ελαστικό. Το όριο διαρροής (*stress at fracture*) και η ενέργεια που απαιτείται για να κοπεί το τυρί σε θερμοκρασία δωματίου μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε λίπος. Γενικότερα, η χαμηλή περιεκτικότητα σε λίπος συνυπάρχει συνήθως με υψηλή περιεκτικότητα σε νερό.

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση αλατιού μειώνει την περιεκτικότητα του τυριού σε νερό και το κάνει πιο σταθερό. Επίσης η περιεκτικότητα σε αλάτι επηρεάζει την πρωτεόλυση.

Η τιμή του pH επηρεάζει τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες του ανακατεργασμένου τυριού. Με την αύξηση του pH, τα πρωτεϊνικά μόρια (οι καρβοξυλικές ομάδες) φορτίζονται αρνητικά, με συνέπεια οι έλξεις μεταξύ των πρωτεϊνών να μειώνονται. Οι αλλαγές αυτές οδηγούν σε αύξηση της ενυδάτωσης των καζεϊνών και στη διαμόρφωση μιας περισσότερο ανοικτής, χημικά ενεργής δομής, με υψηλότερη ικανότητα δέσμευσης του νερού και καλύτερες γαλακτωματοποιητικές ιδιότητες. Κατά συνέπεια, ένα πιο όξινο τυρί είναι πιο σταθερό.

### **2.6.6.2 Εξωτερικοί παράγοντες**

Οι ρεολογικές ιδιότητες του τυριού έχουν μεγάλη συσχέτιση με τη θερμοκρασία του. Η επίδραση της θερμοκρασίας στις ρεολογικές ιδιότητες του τυριού είναι αποτέλεσμα του θερμικού μαλακώματος του δικτύου της καζεΐνης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες ωρίμανσης η απώλεια του νερού και η αποδόμηση των πρωτεϊνών είναι γρηγορότερη. Αυτό μειώνει το όριο διαρροής, τον ρυθμό διάτμησης και την ελαστικότητα του τυριού ενώ αυξάνεται η σταθερότητα και το ιξώδες του.

### 3. ΣΚΟΠΟΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Με αφορμή την όλο και αυξανόμενη τάση του καταναλωτικού κοινού να στρέφεται στην κατανάλωση «αναπληρωμάτων» τυριού, η βιομηχανία τροφίμων επικροτεί την έρευνα και επιδιώκει την ανάπτυξη νέων προϊόντων τέτοιου είδους που ικανοποιούν τις γευστικές προτιμήσεις των καταναλωτών. Οι λόγοι που βοήθησαν στην ενίσχυση αυτής της τάσης είναι το γεγονός ότι αυτά τα προϊόντα προσφέρουν πρώτων, τη δυνατότητα υγιεινής διατροφής του κοινού καθώς περιέχουν λιγότερο λίπος, χοληστερόλη και θερμίδες και δεύτερων, οικονομική τιμή αφού πολλά από τα γαλακτοκομικά συστατικά τους έχουν αντικατασταθεί από αντίστοιχα πιο φθηνά φυτικά.

Σκοπός της παρούσας εργασίας λοιπόν, είναι η σύνθεση και μελέτη μιας σειράς «αναπληρωμάτων» τυριού με μορφή κοπτόμενου αλλά και επαλειφόμενου τυριού τα οποία περιέχουν πρωτεΐνες γάλακτος και φυτικό λίπος σε μικρές συγκεντρώσεις και προσομοιάζουν την υφή των κοινών τυριών. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν καζεϊνικό Νάτριο, σογιέλαιο, νερό, μαγειρικό άλας και γαλακτικό οξύ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις κάθε φορά ώστε να μελετηθεί η επιρροή του κάθε συστατικού στις φυσικοχημικές και ιξοδοελαστικές ιδιότητες του προϊόντος. Για τη μελέτη των τελευταίων εφαρμόστηκαν οι ρεολογικές δοκιμές της ανάλυσης κατατομής της υφής και δοκιμής ταλάντωσης ενώ για τη μελέτη της σταθερότητας των γαλακτωμάτων εφαρμόστηκαν μετρήσεις στα μεγέθη των λιποσφαιρίων. Στη μελέτη των φυσικοχημικών από την άλλη ιδιοτήτων περιλαμβάνονταν μεταξύ των άλλων η μελέτη της μεταβολής του χρώματος και της τιμής pH. Οι μετρήσεις όλες έγιναν σε θερμοκρασία ψύξης (4°C), δηλαδή στη θερμοκρασία που καταναλώνονται τα τυριά όταν εξαχθούν από τη συντήρηση.

Η μελέτη αυτή χωρίστηκε σε δύο μέρη. Ο σκοπός του προκαταρκτικού μέρους ήταν να οριστούν τα όρια των συγκεντρώσεων των τριών βασικών συστατικών των τυριών, σογιελαίου, καζεϊνικού νατρίου και νερού, για τα οποία είναι εφικτή η παρασκευή σταθερών γαλακτωμάτων. Ο σκοπός δε του βασικού μέρους ήταν να μελετηθούν οι φυσικοχημικές και ρεολογικές ιδιότητες ενός συγκεκριμένου αριθμού τυριών ώστε να βγουν συμπερασματικά ποιες είναι οι ιδανικές αναλογίες συστατικών για την παρασκευή αποδεκτών τυριών.

## 4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 4.1 Διαδικασία παρασκευής δειγμάτων

Το πειραματικό μέρος της παρούσας μελέτης εκπονήθηκε στο εργαστήριο Ελέγχου & Διασφάλισης Ποιότητας Τροφίμων του Α.Τ.Ε.Ι.Θ. Για την παρασκευή των αναπληρωμάτων τυριών με μειωμένη λιποπεριεκτικότητα, χρησιμοποιήθηκαν καζεϊνικό νάτριο, σογιέλαιο, νερό, γαλακτικό οξύ και αλάτι (NaCl). Σε όλα τα δείγματα που παρασκευάστηκαν οι περιεκτικότητες των καζεϊνικού νατρίου, σογιελαίου και νερού μεταβάλλονταν ενώ αυτές του γαλακτικού οξέως και του αλατιού έμεναν σταθερές στο 1 και 1,5 % αντίστοιχα. Το γαλακτικό οξύ προστέθηκε ως ρυθμιστικός παράγοντας του pH των προϊόντων ενώ το αλάτι ως βελτιωτικό γεύσης αλλά και για να σταθεροποιήσει τη δομή του μείγματος.

Το πειραματικό μέρος χωρίστηκε σε δύο διαφορετικά μεταξύ τους μέρη. Στην προκαταρκτική μελέτη παρασκευάστηκαν δείγματα αναπληρωμάτων τυριών με ακραίες συγκεντρώσεις καζεϊνικού νατρίου, σογιελαίου και νερού προκειμένου να βρεθούν τα όρια των συγκεντρώσεων μέχρι τα οποία μπορούν να παρασκευαστούν σταθερά γαλακτώματα αλλά και τα όρια των συγκεντρώσεων στα οποία έχουμε αλλαγή της μορφής των γαλακτωμάτων από κοπτόμενα τυριά σε επαλειφόμενα. Αφού βρέθηκαν τα όρια, ξεκίνησε το κύριο πειραματικό μέρος της μελέτης. Για αρχή σχεδιάστηκε το πειραματικό σχέδιο της μελέτης με τη βοήθεια του στατιστικού προγράμματος Minitab. Το πειραματικό αυτό σχέδιο υποδεικνύει την παρασκευή 19 διαφορετικών δειγμάτων εκ των οποίων τα 10 είχαν κοπτόμενη μορφή και τα υπόλοιπα 9 επαλειφόμενη.

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων ήταν ένας ζυγός ακριβείας για την μέτρηση του βάρους-όγκου των υλικών και ο εργαστηριακός ομογενοποιητής Stephan Universal Machine UMC 5 για την ομοιόμορφη ανάμιξη αυτών. Τα υλικά μας αφού ζυγίζονταν στις συγκεντρώσεις που υπαγορεύονταν από το πειραματικό σχέδιο κάθε φορά, τοποθετούνταν όλα στον κάδο ανάμιξης του εργαστηριακού αναμίκτη, στον οποίο προηγουμένως είχε τοποθετηθεί το μαχαίρι. Ο κάδος ανάμιξης στη συνέχεια τοποθετούνταν στη θέση του στη συσκευή και κλείνονταν ερμητικά με το καπάκι του, στο οποίο ελέγχονταν οι δυο του βαλβίδες, δημιουργίας κενού και εκτόνωσης κενού, να είναι κλειστές. Η συσκευή θέτονταν σε λειτουργία και στο πρώτο λεπτό η ανάμιξη γινόταν με χαμηλές στροφές. Μετά το πέρας του πρώτου λεπτού, αναπτύσσονταν κενό εσωτερικά του κάδου και οι στροφές της συσκευής ανέρχονταν στις 1000. Όταν η θερμοκρασία του μίγματος έφτανε τους 90°C, το μίγμα συνέχιζε να αναδεύεται για άλλα 5 λεπτά στα 2000 rpm.

Με τη λήξη της ανάδευσης, κλείνονται ο διακόπτης του υδατόλουτρου, ανοίγονταν η βαλβίδα εκτόνωσης του κενού, αφαιρούνταν το καπάκι του κάδου και απομακρύνονταν ο κάδος από τη συσκευή.

Το ρευστό μίγμα άμεσα μεταφέρονταν σε ειδικά καλούπια για την μετέπειτα μελέτη της υφής του, πριν μειωθεί η θερμοκρασία του και δεν μπορεί να μορφοποιηθεί. Τα καλούπια αυτά ήταν δυο ειδών: το ένα είδος, το οποίο ήταν μεταλλικοί δακτύλιοι διαστάσεων 22x22, έδινε δείγματα στα οποία επρόκειτο να γίνει ανάλυση κατατομής της υφής τους (TPA) και το άλλο είδος έδινε δείγματα τα οποία επρόκειτο να μελετηθούν όσον αφορά την υφή τους στον δυναμικό μηχανικό αναλυτή Bohlin C-VOR 150. Και τα δυο είδη καλουπιών επαλείφονταν με παραφινέλαιο πριν την εισαγωγή του μίγματος σε αυτά, για να είναι εύκολη η εξαγωγή των δειγμάτων από αυτά, και τυλίγονταν με διαφανής μεμβράνη για να μην αφυδατωθεί η επιφάνεια των δειγμάτων που περιείχαν. Το υπόλοιπο μίγμα που περίσσευε κλείνονταν αεροστεγώς σε γυάλινα βαζάκια προκειμένου να μελετηθούν μελλοντικά οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Καλούπια και βαζάκια φυλάσσονταν σε θερμοκρασία 4°C.

#### **4.2 Περιγραφή εργαστηριακού ομογενοποιητή-παστεριωτήρα**

Για την παρασκευή των δειγμάτων αναπληρωμάτων τυριών που μελετήθηκαν χρησιμοποιήθηκε η συσκευή ομογενοποίησης Stephan Universal Machine UMC 5 η οποία προσέφερε τη δυνατότητα ταυτόχρονης θέρμανσης υπό κενό. Η συσκευή αυτή είναι ευέλικτη και πολυδύναμη, προσφέρει αποτελεσματική κοπή και ομογενή ανάμιξη δημιουργώντας σταθερά γαλακτώματα σε πολύ μικρούς χρόνους παρτίδας. Έχει πολλές εφαρμογές στην παρασκευή W/O ή O/W γαλακτωμάτων αλλά και πηκτών, αλοιφών ή μειγμάτων σκόνης.

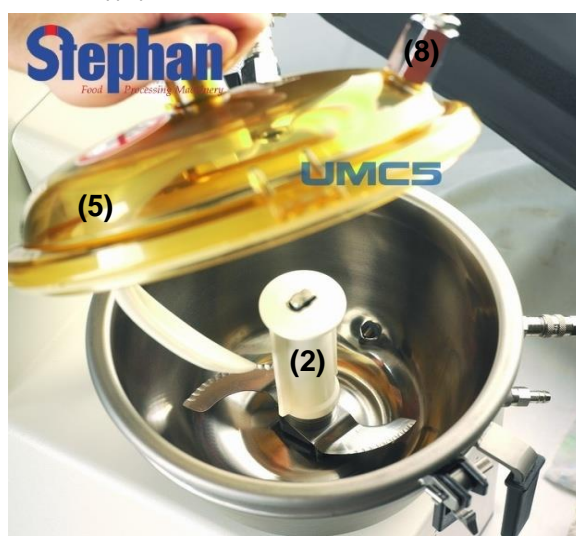
Η διάταξη της συσκευής παρουσιάζεται στα σχήματα 14 και 15. Πρόκειται για μία συσκευή που αποτελείται από ένα κυλινδρικό κάδο ανάμιξης από ανοξείδωτο χάλυβα (1), όπου τοποθετείται το προς επεξεργασία μείγμα. Εσωτερικά αυτού τοποθετείται το μαχαίρι (2) το οποίο διαθέτει δυο επιφάνειες κοπής ανοξείδωτες ενώ ο άξονάς του είναι καλυμμένος από πλαστικό. Τόσο ο κάδος όσο και το μαχαίρι αφαιρούνται εύκολα ώστε να είναι δυνατός ο καθαρισμός τους μετά από κάθε χρήση. Η διάταξη μαχαιριών κοπής συνδέεται με τον κινητήρα (3), ο οποίος επιτυγχάνει ταχύτητες ανάμιξης από 300 έως 3000 rpm.

Χαρακτηριστικό του κάδου ανάμιξης είναι τα διπλά τοιχώματα που διαθέτει, ανάμεσα στα οποία κυκλοφορεί νερό το οποίο τροφοδοτείται από υδατόλουτρο (4) με κυκλοφορητή. Η σύνδεση του κάδου με υδατόλουτρο καθιστά εύκολη την

αυξομείωση της θερμοκρασίας του προϊόντος, η οποία δύναται να κυμανθεί από 0 έως 95 °C. Ο κάδος ανάμιξης κλείνει αεροστεγώς με διαφανές πλαστικό καπάκι (5). Στο καπάκι αυτό βρίσκεται ενσωματωμένο ένας χειροκίνητος αναδευτήρας (6) από πολυαμίδιο, ο οποίος χρησιμεύει για την αποκόλληση προϊόντος από τα τοιχώματα του κάδου, ώστε να αποφεύγεται η θερμική καταπόνησή του. Το καπάκι ασφαλίζει και η συσκευή συνδέεται με αντλία κενού (7), ώστε να απάγεται ο αέρας από τη μάζα του υπό παρασκευή μίγματος. Το καπάκι επίσης διαθέτει βαλβίδα (8) για την εκτόνωση του συστήματος όταν η παρασκευή του δείγματος έχει ολοκληρωθεί. Τέλος, η διαχείριση της συσκευής γίνεται μέσω ενός πληκτρολογίου αφής (9) πάνω από το οποίο υπάρχει οθόνη (10) όπου καταδεικνύεται ο χρόνος και η θερμοκρασία του δείγματος ανά πάσα στιγμή.



**Σχήμα 14:** Η συσκευή ομογενοποίησης Stephan Universal Machine UMC 5; (1) κάδος ανάμιξης, (3) κινητήρας συσκευής, (4) υδατόλουτρο, (6) χειροκίνητος αναδευτήρας, (7) αντλία κενού, (8) βαλβίδα κενού, (9) πληκτρολόγιο, (10) οθόνη όπου καταδεικνύεται ο χρόνος και η θερμοκρασία του δείγματος ανά πάσα στιγμή



**Σχήμα 15:** ο κάδος ανάμιξης της συσκευής ομογενοποίησης Stephan Universal Machine UMC 5; (2) μαχαίρι συσκευής, (5) καπάκι κάδου, (8) βαλβίδα κενού

## 4.3 Φυσικοχημικές Αναλύσεις

### 4.3.1 Προσδιορισμός χρώματος

Χρωματομετρία (colorimetry) είναι η επιστήμη που ασχολείται με τον ποσοτικό προσδιορισμό και την φυσική περιγραφή της ανθρώπινης αντίληψης του χρώματος. Η χρωματομετρία ως επιστήμη εμφανίστηκε το 1930 από την Διεθνή Επιτροπή Φωτισμού CIE (COMMISSION INTERNATIONALE DE LECLAIRAGE) με την διεξαγωγή πειραμάτων οπτικής. Τα χρωματομετρικά συστήματα της CIE είναι τα μόνα παγκοσμίως αποδεκτά για την μέτρηση του χρώματος. Το χρώμα εκφράζεται από την CIE με μαθηματικές τιμές οι οποίες προκύπτουν από μαθηματικές εξισώσεις. Η προσπάθεια να προσδιοριστεί επακριβώς το χρώμα ξεκίνησε στις αρχές του 19ου αιώνα με την δημιουργία χρωματικών μοντέλων (RGB, CIE Lab, CMY(K), HSB κ.α.), χώρων δηλαδή που σε κάθε χρώμα αντιστοιχούν αριθμητικές συντεταγμένες.

Στο πείραμά μας η μέτρηση του χρώματος των δειγμάτων αναπληρωμάτων τυριών πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια χρωματομέτρου, μοντέλου Micro Color (Dr. Lange, Germany), το οποίο είναι τύπου Hunter.

Ο Hunter ανέπτυξε το τρισδιάστατο αυτό χρωματόμετρο το οποίο έγινε ευρέως αποδεκτό στη βιομηχανία των τροφίμων. Τα πλεονεκτήματά του είναι το μειωμένο κόστος του οργάνου, η αντοχή του, η ταχύτητα με την οποία λαμβάνονται κατανοητά και ακριβή αποτελέσματα καθώς και η δυνατότητα μεταφοράς του για την διεκπεραίωση επιτόπιων εργαστηριακών μετρήσεων.

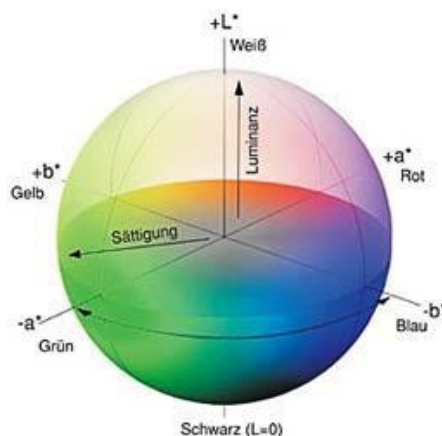
Πριν την έναρξη των μετρήσεων, πραγματοποιείται βαθμονόμηση του οργάνου με τη χρήση δύο προτύπων, ενός λευκού κεραμικού και ενός μαύρου πλαστικού πλακιδίου. Ένας γλόμπος Ulbricht, σε συνδυασμό με έναν λαμπτήρα φλας Xenon, εκπέμπουν ακτινοβολία. Αυτό που μετράται είναι η διάχυτη αντανάκλαση του δείγματος σε γωνία 8°. Το φως διαβιβάζεται στη φορητή μονάδα μέτρησης μέσω καλωδίου οπτικών ινών για τον ακριβή διαχωρισμό πάνω στα πρότυπα φίλτρα χρώματος. Το ειδικό αυτό σύστημα μέτρησης παρέχει στο χρήστη αναπαραγωγικά αποτελέσματα. Οι μετρούμενες τιμές επεξεργάζονται από μικροεπεξεργαστές. Όλες οι μετρούμενες τιμές αποθηκεύονται και απεικονίζονται ψηφιακά (Εγχειρίδιο χρωματόμετρου Dr Lange).





**Σχήμα 16:** Χρωματόμετρο Micro Color

Το χρωματόμετρο Micro Color λειτουργεί με βάση το χρωματικό μοντέλο CIE Lab το οποίο παρουσιάστηκε από την CIE το 1976. Πρόκειται για ένα ομοιόμορφο οπτικά χρωματικό χώρο ο οποίος προσομοιάζει καλύτερα από όλα τα χρωματικά συστήματα ή μοντέλα στην ανθρώπινη αντίληψη των χρωματικών διαφορών. Το κάθε χρώμα περιγράφεται από 3 συντεταγμένες. Οι συντεταγμένες αυτές συμβολίζονται με τα γράμματα  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$ . Ο παράγοντας  $L^*$  (Lightness) αποθηκεύει όλη την πληροφορία φωτεινότητας της εικόνας παίρνοντας τιμές από 0 (μαύρο) έως 100 (λευκό) ενώ οι παράγοντες  $a^*$  και  $b^*$  την πληροφορία χρώματος χωρίς να υπάρχουν για αυτά κάποια αριθμητικά όρια. Θετικές τιμές του  $a^*$  αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κόκκινου. Αρνητικές τιμές του  $a^*$  αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του πράσινου. Θετικές τιμές του  $b^*$  αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του κίτρινου ενώ αρνητικές τιμές  $b^*$  αντιπροσωπεύουν αποχρώσεις του μπλε. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό αυτού του χρωματικού μοντέλου είναι η ανεξαρτησία των πληροφοριών φωτεινότητας και χρώματος, που μας δίνει πάρα πολλές δυνατότητες



**Σχήμα 17:** Απεικόνιση του χρωματικού μοντέλου CIE Lab ([www.hunterlab.com](http://www.hunterlab.com))

### 4.3.2 Προσδιορισμός pH

Το pH είναι ο αρνητικός λογάριθμος της ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου ενός υδατικού διαλύματος, εκφρασμένης σε mol/L και ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των κατιόντων υδρογόνου. Η κλίμακα μέτρησης του pH εκτείνεται από 0 ως 14. Η τιμή 7 αντιστοιχεί σε ουδέτερα δείγματα. Τιμές μικρότερες του 7 υποδεικνύουν υπεροχή υδρογονιόντων (οξύτητα) στο δείγμα, ενώ τιμές μεγαλύτερες από 7 αντιστοιχούν σε αλκαλικά δείγματα (υπεροχή υδροξυλιόντων). Δηλαδή:

- pH = 7 σημαίνει ουδέτερο διάλυμα, (συγκέντρωση κατιόντων  $H^+ = 10^{-7}$  mole/lit).
- pH < 7 σημαίνει όξινο διάλυμα, (συγκέντρωση κατιόντων  $H^+ > 10^{-7}$  mole/lit).
- pH > 7 σημαίνει αλκαλικό διάλυμα, (συγκέντρωση κατιόντων  $H^+ < 10^{-7}$  mole/lit).

Η μέτρηση του pH των τυριών έγινε με τη βοήθεια φορητού πεχαμέτρου, μοντέλο HI 8424 NEW (Hannah Instruments), το οποίο είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρόδιο βύθισης στη μάζα, μοντέλο HI 1230B (Hannah Instruments).

Αρχικά ρυθμίζεται το όργανο με τη χρησιμοποίηση δύο ρυθμιστικών διαλυμάτων pH 7 και 4. Έπειτα, αφού το δείγμα έχει εξισορροπηθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενεργείται η μέτρηση του pH με βύθιση του ηλεκτροδίου του στη μάζα του προϊόντος. Μετά από μερικά δευτερόλεπτα σταθεροποίησης, λαμβάνεται η ένδειξη του πεχαμέτρου. Μετά από εμβάπτιση σε οποιοδήποτε διάλυμα, γίνεται έκπλυση του ηλεκτροδίου με αποσταγμένο νερό και καθαρισμός του με μαλακό απορροφητικό χαρτί. Αφού τελειώσουμε με τη χρήση του πεχαμέτρου γενικότερα και το καθαρίσουμε καλά, βάζουμε στο καπάκι του ηλεκτροδίου βύθισης KCl πριν την τοποθέτησή του.

## 4.4 Ρεολογικές Δοκιμές

### 4.4.1 Ανάλυση κατατομής της υφής (δοκιμή TPA: Texture Profile Analysis)

Η τεχνική της ανάλυσης κατατομής υφής TPA (Texture Profile Analysis) στηρίζεται στη συμπίεση του δείγματος από ζεύγος πλακών που γίνεται σε δύο κύκλους με τη χρησιμοποίηση του οργάνου Instron. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για να ληφθούν καμπύλες δύναμης – χρόνου. Τα δείγματα τοποθετούνται σε ειδικά ανοξείδωτα κυλινδρικά καλούπια διαμέτρου 22mm και ύψους 22mm αμέσως μετά την παρασκευή τους. Οι δοκιμές πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία 4° C, δηλαδή

αμέσως μετά την έξοδο των δειγμάτων από την ψύξη, το επόμενο 24ωρο από την παρασκευή τους. Τα δείγματα εξάγονται πολύ προσεκτικά από το καλούπι ώστε να μη διαταραχθεί η δομή του προϊόντος. Αρχικά αποξύνεται η επιφάνεια τους για να γίνει λεία και έπειτα αφαιρούνται οι δακτύλιοι προσεκτικά. Κατά αυτόν τον τρόπο τα υπό συμπίεση δείγματα διατηρούν το κυλινδρικό τους σχήμα. Στη συνέχεια τοποθετούνται τα δείγματα ανάμεσα στις δύο πλάκες απ' τις οποίες η άνω μόνο πλάκα είναι κινητή. Η άνω πλάκα λοιπόν, η οποία έχει διάμετρο 7,5 cm, κατέρχεται μέχρι να συναντήσει το δοκίμιο. Από εκείνο το σημείο αρχίζει η μέτρηση μέχρις ότου το δείγμα συμπιεστεί στο 80% του αρχικού του ύψους. Στη συνέχεια η άνω πλάκα επανέρχεται στο αρχικό ύψος και επαναλαμβάνεται η συμπίεση στην ίδια παραμόρφωση. Η δοκιμή δηλαδή αποτελείται από δυο διαδοχικούς και όμοιους κύκλους συμπίεσης-αποσυμπίεσης, ως προσομοίωση της μάσησης. Η ταχύτητα κίνησης της πλάκας έχει οριστεί για το πείραμά μας να είναι 5 mm/min. Καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής, το ηλεκτρονικό καταγραφικό του οργάνου κατέγραφε τη στιγμιαία δύναμη.

Συνοψίζοντας, οι συνθήκες δοκιμής TPA παρατίθενται συγκεντρωμένες παρακάτω:

- Θερμοκρασία: 4° C
- Διαστάσεις κυλινδρικών δοκιμών: 22×22mm
- Ταχύτητα κεφαλής: 5 mm/min
- Παραμόρφωση: 80%

Για το κάθε υπό ανάλυση δείγμα πραγματοποιήθηκαν τουλάχιστον έξι (6) επαναλήψεις.

#### **4.4.1.1. Περιγραφή της συσκευής Instron**

Για τη μελέτη της υφής των δειγμάτων μας χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Instron Universal Testing Machine, η οποία ανήκει στα όργανα γενικής χρήσεως για την αντικειμενική αξιολόγηση της υφής των τροφίμων και τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών και μέσων συσκευασίας των τροφίμων. Για τους ελέγχους χρησιμοποιούνται διάφορα εξαρτήματα δοκιμής που συνοδεύουν το όργανο. Ανάλογα με τη γεωμετρική τους κατασκευή, τα εξαρτήματα αυτά χρησιμοποιούνται για συμπίεση, διάτμηση και έκταση. Τα βασικά μέρη του οργάνου είναι:

- Κεφαλή και σύστημα φορτίσεως

Το σύστημα φορτίου διαθέτει αισθητήριο μηχανισμό για την ανίχνευση, μέτρηση και καταγραφή του φορτίου που εφαρμόζεται στο δοκίμιο κατά τη διάρκεια της δοκιμής.

Ο μηχανισμός αυτός βρίσκεται σε μια κυψέλη φορτίου και αποτελείται από 4 επιμηκυνσιόμετρα σε συνδεσμολογία γέφυρας Wheatstone. Η αντίσταση κάθε επιμηκυνσιομέτρου αλλάζει ανάλογα με το ποσό της παραμόρφωσης.

Το φορτίο εφαρμόζεται σε μια κινούμενη κεφαλή που φέρει τα εξαρτήματα των δοκιμών. Η κεφαλή αυτή κινείται από ένα σύγχρονο κινητήρα με τη βοήθεια ενός κιβωτίου ταχυτήτων που διαθέτει σύστημα οδοντωτών τροχών με πολλαπλούς συμπλέκτες για την αλλαγή ταχυτήτων. Με κατάλληλο σύστημα αξόνων, ιμάντων, τροχαλιών και κοχλιών η κεφαλή κινείται προς τα κάτω ή προς τα πάνω.

Στην κεφαλή του οργάνου μπορεί να προσαρμοσθεί ένα από τα ακόλουθα τρία ηλεκτρονικά συστήματα φορτίσεως:

- σύστημα φορτίου 5–50kg
- σύστημα φορτίου 50–500kg
- σύστημα φορτίου 500–5000kg

- Εξαρτήματα δοκιμής

Τα εξαρτήματα έχουν διάφορα σχήματα, ώστε να ασκούν στο δοκίμιο συμπίεση, διάτμηση και διάτρηση, καθώς και συνδυασμούς των εντατικών αυτών καταστάσεων. Τα εξαρτήματα αυτά προσαρμόζονται στην κεφαλή.

- Υποδοχέας δοκιμών και εξαρτήματα

Χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι υποδοχέων και διάφορα εξαρτήματα στα οποία τοποθετούνται τα δοκίμια, ανάλογα με τα εξαρτήματα δοκιμής.

- Χειριστήριο κεφαλής

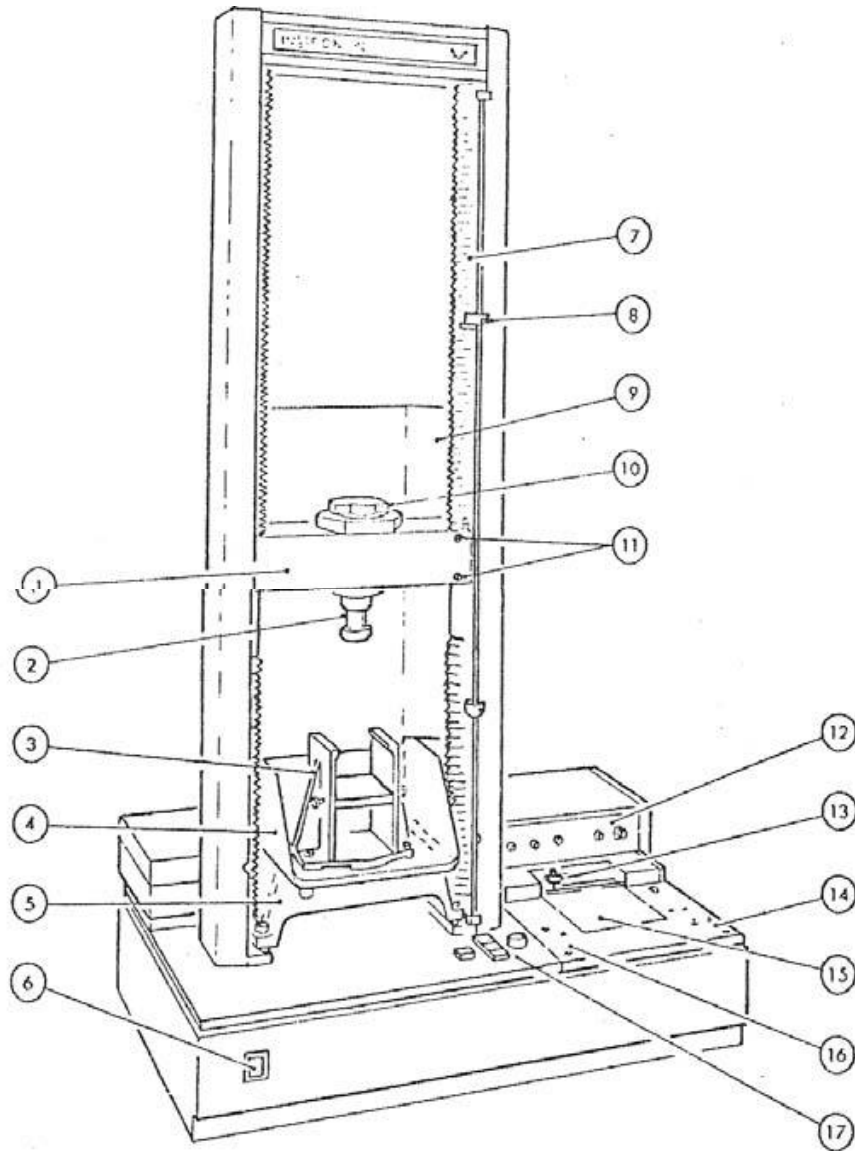
Από το χειριστήριο ρυθμίζεται η κίνηση της κεφαλής προς τα πάνω ή προς τα κάτω.

Οι προδιαγραφές του οργάνου είναι:

- Σύστημα φόρτισης: το όργανο μπορεί να δεχθεί μια από τις εξής κυψέλες φορτίου:

Κυψέλη φορτίου	Εύρος φορτίου συμπίεσης
No 2512–205	500, 1000, 2000, 5000 g
No 2512–206	5, 10, 20, 50 kg
No 2512–204	50, 100, 200, 500 kg

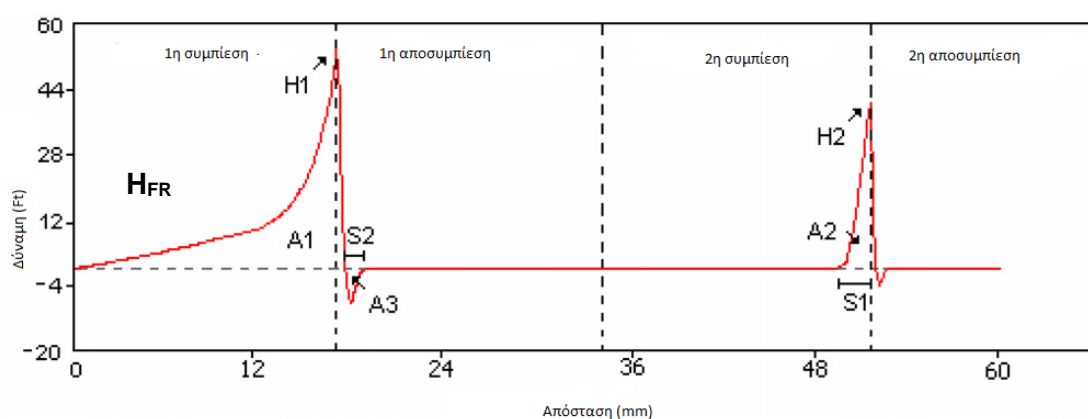
- Εύρος ταχυτήτων κεφαλής: η επιλογή ταχυτήτων γίνεται με αλλαγή γραναζιών.
  - 1) Κανονικές ταχύτητες δοκιμασίας: 50, 100, 200, 500 mm/min
  - 2) Ταχύτητα επιστροφής: 1500 mm/min
- Απόσταση κίνησης κεφαλής: δυνατότητα κίνησης κεφαλής (maximum) 945 mm



Σχήμα 19: Συσκευή Instron; 1. κινητή κεφαλή, 2. σύστημα προσαρμογής εξαρτημάτων, 3. υποδοχέας δειγμάτων, 4. Δίσκος συγκέντρωσης υγρών, 5. γέφυρα συμπίεσης, 6. διακόπτης λειτουργίας, 7. κάλυμμα κινητηρίου κοχλία, 8. όρια διαδρομής κεφαλής, 9. προστατευτικό κάλυμμα, 10. σύστημα φορτίσεως, 11.ενδεικτικές λυχνίες ορίων, 12. ενισχυτής συστήματος φορτίσεως, 13. καταγραφικό σύστημα, 14.χειριστήριο καταγραφικού μηχανισμού, 15. καταγραφικός χάρτης, 16. διακόπτης σήμανσης καταγραφικού χάρτη, 17. χειριστήριο κεφαλής.

#### 4.4.1.2. Υπολογισμός ρεολογικών παραμέτρων TPA

Ο υπολογισμός των ρεολογικών παραμέτρων γίνεται με βάση τη μορφή της καμπύλης δύναμης – χρόνου που προκύπτει κατά τη δοκιμή συμπίεσης για το εκάστοτε δοκίμιο. Η μορφή της καμπύλης αυτής παρατίθεται στο σχήμα 20:



**Σχήμα 20:** καμπύλης δύναμης – χρόνου που προκύπτει κατά τη δοκιμή TPA

Οι ρεολογικές παράμετροι που εξετάζονται κατά τη μέθοδο TPA είναι:

HFR (N): αντοχή ή ευθραυστότητα. Αντιπροσωπεύεται από την τιμή της δύναμης που ασκείται στο δείγμα κατά την εμφάνιση της θραύσης της δομής του δείγματος σε σχέση με το χρόνο

EFR (%): παραμόρφωση στο σημείο θραύσης ή όριο διαρροής, εκφράζει το ποσοστό του δείγματος που έχει υποστεί παραμόρφωση στο σημείο όπου εμφανίζεται η θραύση της δομής. Προκύπτει με τη μέθοδο των τριών εφόσον είναι γνωστά η σκληρότητα (80% παραμόρφωση σε εκείνο το σημείο) και η ευθραυστότητα του δείγματος.

H1 (N): σκληρότητα 1. Αντιπροσωπεύεται από την τιμή της δύναμης που ασκείται στο δείγμα όταν έχει ολοκληρωθεί η πρώτη συμπίεση του δείγματος, δηλαδή όταν το δείγμα έχει παραμορφωθεί κατά το 80%, σε σχέση με το χρόνο

H2 (N): σκληρότητα 2. Αντιπροσωπεύεται από την τιμή της δύναμης που ασκείται στο δείγμα όταν έχει ολοκληρωθεί η δεύτερη συμπίεση του δείγματος, σε σχέση με το χρόνο

A1 (J): έργο επί του δείγματος κατά την πρώτη συμπίεση, μέχρι να πιεστεί το δείγμα στο 80%

A2 (J): έργο επί του δείγματος κατά τη δεύτερη συμπίεση

A3 (J): συγκολλητικότητα. Το έργο επί του δείγματος μέχρι αυτό να αποκολληθεί από την πλάκα συμπίεσης. Έχει πάντα αρνητικές τιμές

C : συνεκτικότητα. Προκύπτει από το λόγο  $A2/A1$

S1 (mm): ελαστικότητα

S2 (mm): εκτατότητα.

Οι ρεολογικές αυτές παράμετροι υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος Mathcad 2000 Professional.

#### 4.4.2 Περιγραφή των μετρήσεων με τον αναλυτή Bohlin



**Σχήμα 21:** Δυναμικός μηχανικός αναλυτής Bohlin C-VOR 150

Ο δοκιμές μεγάλης παραμόρφωσης αν και είναι σημαντικές για το χαρακτηρισμό της δομής ενός υλικού δεν παρέχουν πληροφόρηση για τη φύση του, δηλαδή κατά πόσο συμπεριφέρεται ως στερεό (ελαστικό) και κατά πόσο ως υγρό (ιξώδες). Για την εκτίμηση της ρεολογικής συμπεριφοράς ενός υλικού (πηκτική, ψευδοπηκτική, πυκνό διάλυμα/αιώρημα), η συσκευή Bohlin προσφέρει τη δυνατότητα διεξαγωγής δοκιμών που περιγράφουν τον ιξωδοελαστικό χαρακτήρα των υλικών. Οι δοκιμές αυτές είναι η δοκιμή ταλάντωσης και η δοκιμή ερπυσμού.

Στη μελέτη μας, η δοκιμή που διεκπεραιώθηκε με τον αναλυτή Bohlin για την διεξαγωγή συμπερασμάτων για την υφή των δειγμάτων ήταν η δοκιμή ταλάντωσης.

Κατά αυτή τη δοκιμή το δείγμα υποβάλλεται σε περιοδική τάση διάτμησης ή συμπίεσης μέσα στα όρια της γραμμικής ελαστικότητας (μικρό ποσοστό παραμόρφωσης) του. Το δείγμα βρίσκεται μεταξύ δύο παράλληλων πλακών εκ των οποίων η κάτω παραμένει ακίνητη ενώ η επάνω κινείται παλινδρομικά και στη περίπτωση της διάτμησης κινείται σε οριζόντια διεύθυνση πάντα σε επαφή με το δείγμα.

Αναφορικά με τη δοκιμή ταλάντωσης υπό καθεστώς διάτμησης οι ρεολογικές παράμετροι που συνήθως μετρούνται είναι ο συντελεστής ελαστικότητας (storage modulus,  $G'$ ), ο συντελεστής ιξώδους (loss modulus,  $G''$ ) και το σύνθετο ιξώδες ( $\eta^*$ ).

Κατά τη διενέργεια των μετρήσεων, το δείγμα τοποθετήθηκε στο δειγματοφορέα του οργάνου, αφού προηγουμένως απομακρύνθηκε το πάνω μέρος από τον υποδοχέα καθώς και το κομμάτι ταινίας από τεφλόν που είχε τοποθετηθεί για μεγαλύτερη στεγανότητα. Η πάνω κυλινδρική πλάκα του οργάνου μετακινήθηκε προς το δείγμα έτσι ώστε να έρθει σε πλήρη επαφή με την επιφάνειά του και στη συνέχεια δόθηκε εντολή για έναρξη της μέτρησης. Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία 4°C, δηλαδή σε θερμοκρασία που έχει το προϊόν όταν βγει από την ψύξη.

#### **4.5 Μέτρηση μεγέθους λιποσφαιρίων**

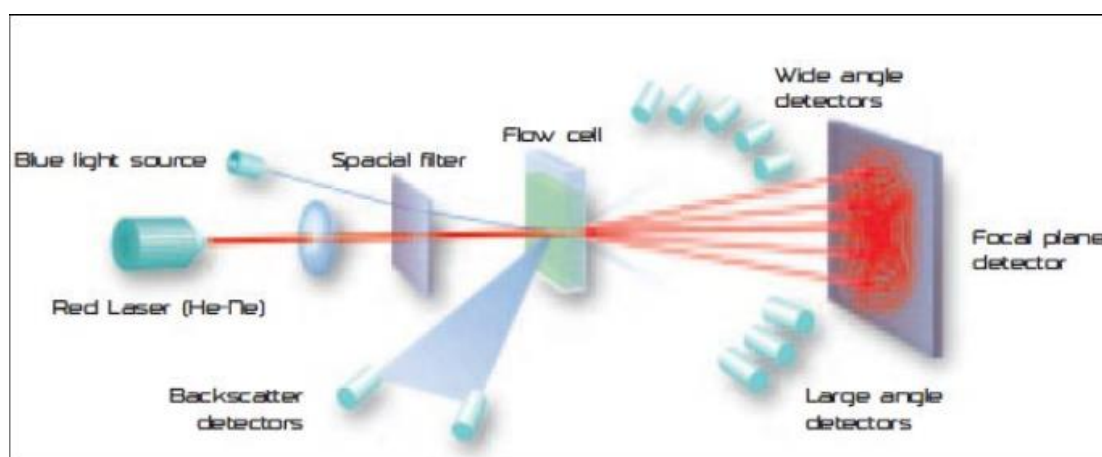
##### **4.5.1 Η συσκευή Mastersizer 2000**

Για τον προσδιορισμό του μεγέθους των σταγονιδίων σογιελαίου των δειγμάτων μας και την εκτίμηση της σταθερότητάς τους χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Mastersizer 2000, της εταιρίας Malvern. Η αρχή λειτουργίας του οργάνου αυτού βασίζεται στην σκέδαση του φωτός όταν ακτίνες laser διέρχονται μέσα από τα σωματίδια. Η γωνία εκτροπής εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων και συγκεκριμένα όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος τόσο λογαριθμικά μικρότερη είναι η γωνία και αντίστροφα. Η ένταση της σκέδασης εξαρτάται επίσης από το μέγεθος των σωματιδίων και μειώνεται, σε μια καλή προσέγγιση, σε σχέση με τα σωματίδια εγκάρσιας διατομής. Μεγάλα σωματίδια επομένως, σκεδάζουν το φως σε μικρές γωνίες με υψηλή ένταση, ενώ τα μικρά σωματίδια σκεδάζουν σε ευρύτερες οπτικές γωνίες αλλά με χαμηλή ένταση.

Το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται σε ειδική κυψελίδα (flow cell) και ακτινοβολείται από διπλή δέσμη φωτός. Μια δέσμη laser He-Ne 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 και τελικά συσσωρεύονται σε 100 μέρη διαφορετικής κλάσης μεγέθους. Έτσι το όργανό αυτό με δεδομένη τη γωνία σκέδασης και με γνωστούς τους δείκτες διάθλασης του μέσου διασποράς και των διεσπαρμένων σωματιδίων μπορεί να προσδιορίσει με ακρίβεια, ταχύτητα και αξιοπιστία το μέγεθος σωματιδίων διαμέτρου από 0,02 μm έως 2000 μm και με βάση τη θεωρία του Mie να καθορίσει το επί τις εκατό ποσοστό κατ' όγκο των σωματιδίων που ανήκουν σε καθεμία από τις κλάσεις μεγέθους. Από τη στιγμή που η συσκευή βασίζεται σε βασικές αρχές δεν χρειάζεται βαθμονόμηση και μπορεί πολύ εύκολα να ελεγχθεί ως προς την αξιοπιστία του.



**Σχήμα 22:** Απεικόνιση της λειτουργίας της συσκευής Malvern Mastersizer 2000 Hydro

Το Mastersizer λοιπόν, χρησιμοποιεί το μοτίβο σκέδασης φωτός που σχετίζεται με ένα δείγμα ώστε να υπολογίσει την κατανομή στο μέγεθος των σωματιδίων και να ολοκληρώσει τη μέτρηση σε λίγα δευτερόλεπτα. Περιλαμβάνει για αυτόν τον σκοπό μία πηγή φωτός, ένα θάλαμο δείγματος και έναν καταγραφέα της έντασης της σκέδασης σε διάφορες γωνίες. Το σύστημα μπορεί να αναλύσει γαλακτώματα, αιωρήματα και ξηρές σκόνες και για αυτό το λόγο είναι κατάλληλο για πολλές εφαρμογές. Το όργανο διαθέτει δυο μονάδες εισαγωγής, τις Hydro 2000 και Scirocco 2000 για την διεξαγωγή μετρήσεων σε υγρά αλλά και στερεά δείγματα αντίστοιχα.



**Σχήμα 23:** Απεικόνιση της συσκευής Malvern Mastersizer 2000 Hydro

Για τις μετρήσεις στον αναλυτή μοριακού μεγέθους (Mastersizer 2000) δημιουργήθηκε μια πρότυπη μέθοδος λειτουργίας (SOP, Standard Operating Procedure) στο λογισμικό του μηχανήματος ειδική για τη μελέτη του μεγέθους των λιποσταγονιδίων σογιελαίου που περιείχαν τα δείγματά μας. Πριν από τη μέτρηση του κάθε δείγματος το μηχάνημα υπόκεινται σε 3 συνεχόμενες πλύσεις με απιονισμένο νερό, διάρκειας ενός λεπτού η καθεμία με τον αναδευτήρα της συσκευής να λειτουργεί στις 3000 στροφές. Για την διενέργεια των μετρήσεων ο αναδευτήρας ορίζεται να λειτουργεί στις 1350 στροφές. Αρχικά ο αναδευτήρας τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει περίπου 450 ml απιονισμένο νερό και ενώ αναδύεται συνεχώς γίνεται μέτρηση της διαύγειας του νερού. Αν η μέτρηση είναι στα επιτρεπόμενα όρια τότε γίνεται εισαγωγή 10-30 ml δείγματος, ανάλογα με τη συγκέντρωση του σογιελαίου που αυτό περιέχει. Στην πορεία λειτουργεί ο υπέρηχος για 30 δευτερόλεπτα γιατί χωρίς αυτόν το μέσο μέγεθος υπερεκτιμάται. Η μέτρηση πραγματοποιείται και τα αποτελέσματα καταγράφονται αυτόματα σε πρόγραμμα εγκατεστημένο στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Για το κάθε δείγμα πραγματοποιούνται 3 μετρήσεις.

#### **4.5.2 Προετοιμασία δειγμάτων**

Για την προετοιμασία δυο δειγμάτων ογκομετρούμε 990 ml νερό και ζυγίζουμε 3,75 g EDTA. Σε ένα ποτήρι του 1 L ρίχνουμε το νερό και το EDTA και αφήνουμε το μείγμα να αναδευτεί. Στη συνέχεια ενώ το μείγμα αναδύεται, ρίχνουμε NaOH 1N μέχρις ότου η ένδειξη του πεχαμέτρου που έχουμε τοποθετήσει στο ποτήρι με το μείγμα να δείξει pH 9. Μετά προσθέτουμε 1,25 g διαλύματος tween 20.

Σε σύνολο 4 ποτήρια των 250 ml βάζουμε στα 2 από 2 g του ενός δείγματος και στα άλλα δυο από 2 g του άλλου δείγματος, σε όσο το δυνατό μικρότερα κομμάτια. Στην

πορεία προσθέτουμε λίγα ml από το διάλυμα που έχουμε παρασκευάσει προηγουμένως και προσπαθούμε να ομογενοποιήσουμε όσο το δυνατό περισσότερο το μείγμα μας. Συμπληρώνουμε τα ποτήρια με το διάλυμα ώστε το μείγμα να αποκτήσει όγκο 200 ml. Τέλος προσθέτουμε και άλλο NaOH ώστε η ένδειξη του πεχαμέτρου να δείξει pH 10 και αφήνουμε τα μείγματά μας να αναδευτούν για 1 ώρα. Πριν τα βάλουμε στο ψυγείο για μια νύχτα, ξαναμετράμε το pH και το ρυθμίζουμε πάλι στο 10 γιατί συνήθως μετά από ανάδευση μιας ώρας το pH έχει μειωθεί.

#### 4.6 Στατιστική ανάλυση

Το στατιστικό πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για τον ορισμό του πειραματικού σχεδίου, την ανάλυση των αποτελεσμάτων και τον σχεδιασμό των γραφημάτων ήταν το Minitab 16.0. Αρχικά, οι διορθωμένοι μέσοι όροι των τιμών για κάθε ρεολογική και φυσικοχημική ιδιότητα υπολογίστηκαν για τα 19 δείγματα. Για την εύρεση του μοντέλου που περιγράφει επιτυχώς την επίδραση των τριών συστατικών των αναπληρωμάτων τυριού ( $p=3$ ) στις ρεολογικές και φυσικοχημικές ιδιότητες επιλέχθηκε η μέθοδος της Πολλαπλής Παλινδρόμησης (Mixture Regression). Στα στοιχεία που προέκυψαν από τη μελέτη των ιδιοτήτων αυτών εφαρμόστηκε το μοντέλο της γραμμικής αλλά και της δευτεροβάθμιας πολυωνυμικής εξίσωσης για όσες ιδιότητες ο συντελεστής προσδιορισμού ( $R^2$ ) ήταν χαμηλός, δηλαδή για όσες ιδιότητες το μοντέλο της γραμμικής εξίσωσης δεν μπορούσε να αποτελέσει μοντέλο πρόβλεψης:

Γραμμική:  $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3$

Δευτεροβάθμια:  $Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$  όπου:

$b_1, b_2, b_3$  : συντελεστές 1ου βαθμού, οι οποίοι δηλώνουν την γραμμική σχέση της εκάστοτε εξαρτημένης μεταβλητής ( $Y$ ) με το κάθε ένα από τα τρία συστατικά (σογιέλαιο, νερό, καζεϊνικό νάτριο) αντίστοιχα. Έτσι αν ο συντελεστής έχει θετικό πρόσημο σημαίνει ότι με την αύξηση του κάθε συστατικού αυξάνεται η τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής, ενώ αν το πρόσημο είναι αρνητικό σημαίνει ότι με την μείωση του συστατικού του μίγματος η τιμή της εξαρτημένης αυξάνεται,

$b_{12}, b_{13}, b_{23}$  : συντελεστές αλληλεπίδρασης 2ου βαθμού οι οποίοι αναφέρονται στην διπλή μίξη των τριών συστατικών και δείχνουν τη θετική (θετικό πρόσημο) ή αρνητική (αρνητικό πρόσημο) δράση τους στις εξαρτημένες μεταβλητές. Αν ένας συντελεστής αλληλεπίδρασης είναι θετικός, υποδεικνύει ότι οι εκάστοτε όροι που αλληλεπιδρούν

έχουν συνεργιστική ή συμπληρωματική δράση, δηλαδή όταν αυξάνεται ο ένας αυξάνεται και ο άλλος. Έτσι η αύξηση αμφοτέρων προκαλεί την αύξηση της εξαρτημένης μεταβλητής. Όταν ένας συντελεστής αλληλεπίδρασης είναι αρνητικός σημαίνει ότι οι όροι που αλληλεπιδρούν έχουν ανταγωνιστική δράση, δηλαδή όταν αυξάνεται ο ένας μειώνεται ο άλλος και το αντίστροφο, με συνέπεια τη μείωση της εξαρτημένης.

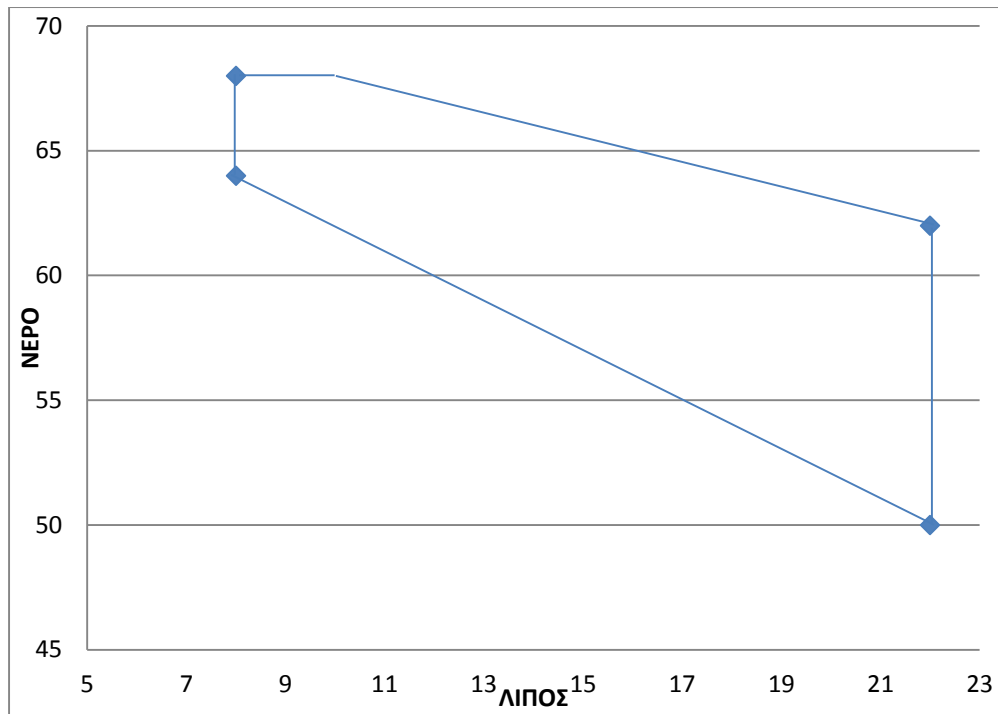
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης απεικονίσθηκαν γραφικά με γραφήματα ισοϋψών καμπυλών (Contour plot) καθώς και ιχνογραφημάτων (Trace plot) των κύριων αξόνων.

## 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 5.1 Αποτελέσματα προκαταρκτικής μελέτης

Στην προκαταρκτική μελέτη παρασκευάστηκαν σε πρώτη φάση δείγματα αναπληρωμάτων τυριών με ακραίες συγκεντρώσεις καζεϊνικού νατρίου, σογιελαίου και νερού προκειμένου να βρεθούν τα όρια των συγκεντρώσεων μέχρι τα οποία μπορούν να παρασκευαστούν σταθερά γαλακτώματα, δηλαδή γαλακτώματα τα οποία κατά τη διάρκεια αποθήκευσης τους δεν παρουσίαζαν διαχωρισμό των συστατικών τους. Σε δεύτερη φάση παρασκευάστηκαν δείγματα τα οποία αποτελούσαν μεταβατικά γαλακτώματα από την κοπτόμενη μορφή στην επαλειφόμενη. Τα όρια αυτά ορίστηκαν με βάση την μακροσκοπική (οπτική) εικόνα των γαλακτωμάτων.

Στην αρχή βρέθηκε ότι γαλακτώματα με περιεκτικότητα σε νερό πάνω από 68% δεν ήταν ποτέ σταθερά όποια και να ήταν η περιεκτικότητα των υπόλοιπων συστατικών τους. Ο διαχωρισμός του νερού εμφανιζόταν μέσα στις επόμενες ώρες. Ακόμη, λόγω της αδυναμίας του ομογενοποιητή Stephan να επεξεργάζεται πάρα πολύ σκληρά δείγματα, βρέθηκε ότι το ελάχιστο δυνατό άθροισμα περιεκτικότητας σε νερό και σογιέλαιο ήταν το 72%. Συμπερασματικά από τις δυο παραπάνω παρατηρήσεις προκύπτει ότι η ελάχιστη περιεκτικότητα σε σογιέλαιο που θα μπορούσε να δώσει γαλάκτωμα είναι 4% (72-68%). Μείγματα όμως με περιεκτικότητα σε σογιέλαιο 4 και 6% παρουσίαζαν θρόμβωση και έδιναν δείγματα με κοκκώδη μορφή λόγω της ελλιπούς γαλακτωματοποίησης και της αποβολής περίσσειας νερού (συναίρεση). Η ελάχιστη περιεκτικότητα σογιελαίου που έδωσε σταθερό γαλάκτωμα ήταν 8%. Και καθότι τα αναπληρώματα τυριού που μελετούνται σε αυτήν την εργασία είναι χαμηλής λιποπεριεκτικότητας, η μέγιστη περιεκτικότητα σε σογιέλαιο ορίστηκε στο 22%. Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε νερό, τα ελάχιστα όρια βρέθηκαν έχοντας υπόψη τον κανόνα ότι το ελάχιστο δυνατό άθροισμα περιεκτικότητας σε νερό και σογιέλαιο πρέπει να είναι στο 72%, ενώ τα μέγιστα όρια βρέθηκαν μετά την παρασκευή σειράς γαλακτωμάτων. Όριο σταθερού γαλακτώματος για συγκεκριμένη ποσότητα σογιελαίου οριζόταν το γαλάκτωμα το οποίο περιείχε όσο το δυνατό περισσότερο νερό χωρίς να προκαλείται αποβολή του κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης. Σχηματικά, θα μπορούσαμε να πούμε ότι τα αναπληρώματα τυριού που θα μπορούσαν να παραχθούν έχουν περιεκτικότητες σε νερό και σογιέλαιο που περιέχονται στο πολύγωνο του σχήματος 24.



**Σχήμα 24:** Περιοχή μέσα στην οποία περιέχονται όλοι οι συνδυασμοί νερού και σογιελαίου που μπορούν να δώσουν σταθερά γαλακτώματα

Όσον αφορά την περιεκτικότητα σε καζεϊνικό νάτριο, αυτή προέκυπτε σε κάθε γαλάκτωμα όταν αφαιρούσαμε από τα 100 τις γνωστές περιεκτικότητες των υπολοίπων συστατικών. Στον πίνακα 2 φαίνονται συγκεντρωτικά τα όρια περιεκτικότητας σε νερό και καζεϊνικό νάτριο για κάθε περιεκτικότητα σε σογιέλαιο.

**Πίνακας 2:** Όρια περιεκτικότητας των σταθερών γαλακτωμάτων σε νερό και καζεϊνικό νάτριο για κάθε περιεκτικότητα σε σογιέλαιο

Σογιέλαιο (%)	Όρια περιεκτικότητας σε νερό (%)		Όρια περιεκτικότητας σε καζεϊνικό νάτριο(%)	
	min	max	min	max
8	64	68	21,5	25,5
10	62	68	19,5	25,5
12	60	67	18,5	25,5
14	58	66	17,5	25,5
16	56	65	16,5	25,5
18	54	64	15,5	25,5
20	53	63	14,5	25,5
22	50	62	13,5	25,5

Είναι φανερό ότι όσο περισσότερο σογιέλαιο περιείχε ένα γαλάκτωμα, τόσο λιγότερο νερό μπορούσε αυτό το γαλάκτωμα να δεσμεύσει. Πιο συγκεκριμένα, για αύξηση της συγκέντρωσης του σογιελαίου κατά 2%, η μέγιστη συγκέντρωση του νερού που μπορεί να απορροφηθεί μειώνεται κατά 1%.

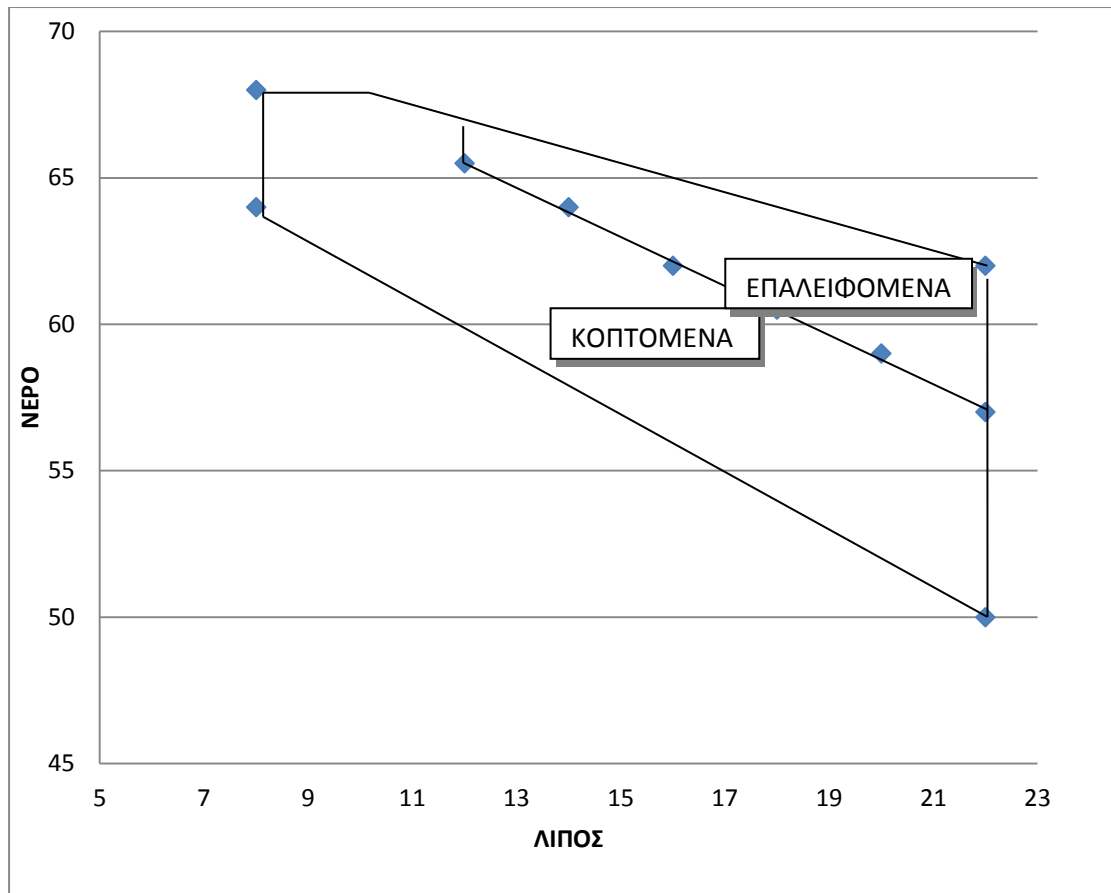
Στη δεύτερη φάση, μετά την παρασκευή σειράς γαλακτωμάτων βρέθηκαν οι περιεκτικότητες σε νερό και καζεϊνικό νάτριο που αντιστοιχούν στα όρια μεταξύ κοπτόμενης και επαλειφόμενης μορφής γαλακτωμάτων, για κάθε περιεκτικότητα σε σογιέλαιο. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα γαλακτώματα με πολύ χαμηλές περιεκτικότητες σε σογιέλαιο (8-12%) είχαν όλα κοπτόμενη μορφή.

**Πίνακας 3:** Περιεκτικότητες σε νερό και καζεϊνικό νάτριο που αντιστοιχούν στα όρια μεταξύ κοπτόμενης και επαλειφόμενης μορφής γαλακτωμάτων για κάθε περιεκτικότητα σε σογιέλαιο

Σογιέλαιο (%)	Όρια κοπτόμενου-επαλειφόμενου γαλακτώματος	
	Νερό (%)	Καζεϊνικό νάτριο(%)
8	Μόνο κοπτόμενα γαλακτώματα	
10		
12	65,5	20
14	64	19,5
16	62	19,5
18	60,5	19
20	59	18,5
22	57	18,5

Προσθέτοντας τις παραπάνω περιεκτικότητες νερού και σογιελαίου για κάθε γαλάκτωμα προκύπτει ότι το άθροισμα αυτό για τα οριακά μεταξύ κοπτόμενης και επαλειφόμενης μορφής γαλακτώματα είναι στο 77,5-79%. Γαλακτώματα με μεγαλύτερο άθροισμα νερού και σογιελαίου έχουν επαλειφόμενη μορφή ενώ γαλακτώματα με μικρότερο άθροισμα έχουν κοπτόμενη μορφή. Αυτό αυτομάτως συνεπάγεται ότι τα επαλειφόμενα γαλακτώματα έχουν το τρίτο συστατικό τους, δηλαδή το καζεϊνικό νάτριο, σε μικρότερη συγκέντρωση από ότι τα κοπτόμενης μορφής γαλακτώματα.

Επομένως, όπως φαίνεται στο σχήμα 25, είναι δυνατή η οριοθέτηση των περιοχών που αντιστοιχούν στα κοπτόμενης και επαλειφόμενης μορφής γαλακτώματα με βάση τις περιεκτικότητές τους σε νερό και σογιέλαιο.

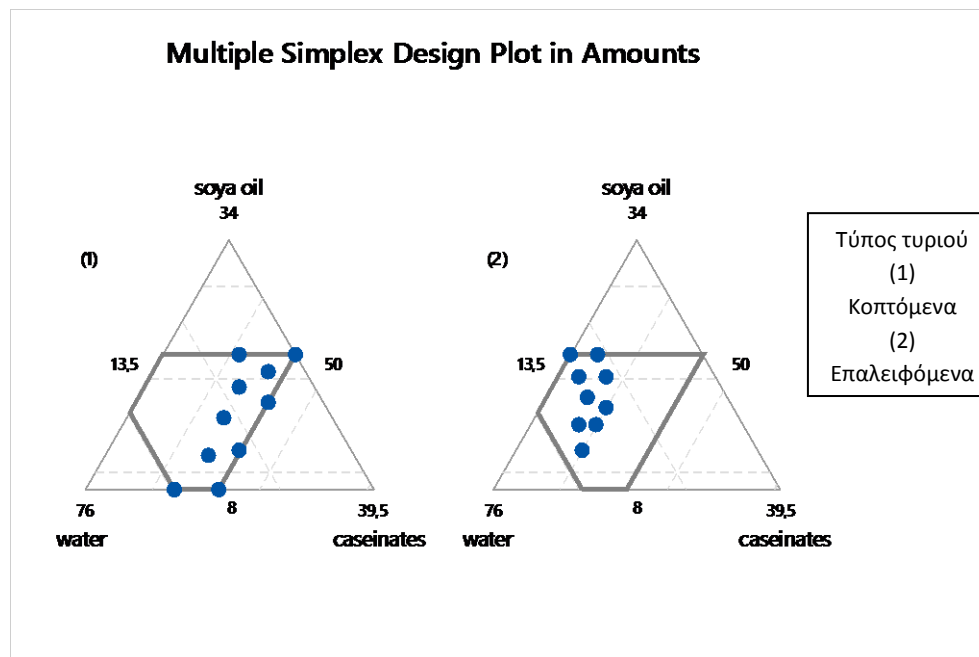


**Σχήμα 25:** Περιοχές επαλειφόμενων και κοπτόμενων γαλακτωμάτων με βάση τις περιεκτικότητες τους σε νερό και σογιέλαιο

## 5.2 Πειραματικό σχέδιο

Αφού βρέθηκαν τα όρια στα οποία θα κυμαίνονταν οι περιεκτικότητες των αναπληρωμάτων τυριού στα τρία βασικά συστατικά, επόμενο βήμα της μελέτης ήταν να οριστεί ένα πειραματικό σχέδιο για την παρασκευή ορισμένου αριθμού αντιπροσωπευτικών δειγμάτων. Με τη βοήθεια του στατιστικού προγράμματος Minitab, χρησιμοποιήθηκε το πείραμα μείξης (mixture experiment). Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε το ενισχυμένο διάπλεγμα simplex του σχήματος 26. Τα πεδία με τη μορφή τραπεζίου που περιβάλλονται από τη γκρι γραμμή περιέχουν αθροιστικά 19 μείξεις, 10 για κοπτόμενο τύπο τυριού (τύπος 1) και 9 για επαλειφόμενο (τύπος 2). Μείξεις εκτός του πεδίου αυτού θεωρούνται είτε ασταθή γαλακτώματα, είτε γαλακτώματα αδύνατον να παρασκευαστούν, λόγω των περιορισμένων δυνατοτήτων της συσκευής Stephan.



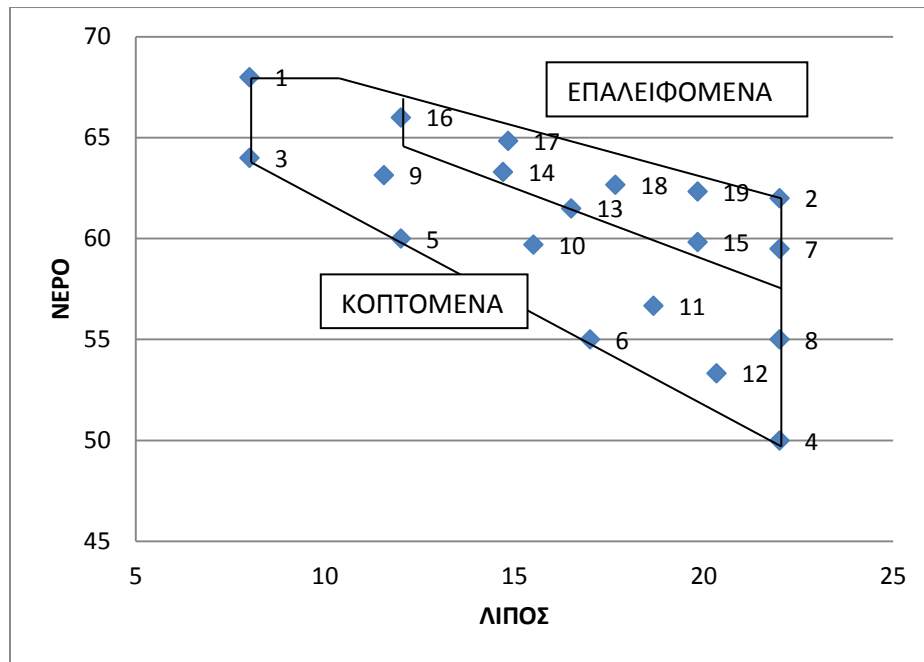


**Σχήμα 26:** Πεδία ενδιαφέροντος για τους δυο τύπους αναπληρώματος τυριού

Στον πίνακα 4 φαίνονται τα 19 δείγματα με τις περιεκτικότητές τους σε σογιέλαιο, νερό και καζεϊνικό νάτριο, ενώ στο σχήμα 26 απεικονίζονται οι θέσεις των δειγμάτων στις περιοχές που ορίζονται με βάση τις περιεκτικότητες σε νερό και σογιέλαιο.

**Πίνακας 4:** Οι περιεκτικότητες των δειγμάτων σε νερό, σογιέλαιο και καζεϊνικό νάτριο που ορίστηκαν από το πειραματικό σχέδιο

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΟΓΙΕΛΑΙΟ (%)	ΝΕΡΟ (%)	ΚΑΖΕΪΝΙΚΟ Na (%)
1	8	68	21,5
2	22	62	13,5
3	8	64	25,5
4	22	50	25,5
5	12	60	25,5
6	17	55	25,5
7	22	59,5	16
8	22	55	20,5
9	11,55	63,15	22,8
10	15,5	59,7	22,3
11	18,67	56,67	22,17
12	20,33	53,33	23,83
13	16,5	61,5	19,5
14	14,7	63,3	19,5
15	19,83	59,83	17,83
16	12	66	19,5
17	14,83	64,83	17,83
18	17,67	62,67	17,17
19	19,83	62,33	15,33



**Σχήμα 27:** Θέσεις των δειγμάτων στις περιοχές που ορίζονται με βάση τις περιεκτικότητες σε νερό και σογιέλαιο

### 5.3 Αποτελέσματα μετρήσεων

Για όλες τις μεταβλητές που εξετάστηκαν δίνονται ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση των τιμών. Από τη στατιστική επεξεργασία προέκυψαν πολυωνυμικές εξισώσεις που εκφράζουν τις ιδιότητες που μελετήθηκαν σε συνάρτηση με τις περιεκτικότητες σε σογιέλαιο, νερό και καζεϊνικό νάτριο. Πρέπει να σημειωθεί ότι η στατιστική σημαντικότητα των συστατικών δεν ελέγχεται διότι αν κάποιο από αυτά κριθεί ότι πρέπει να αφαιρεθεί τότε δεν μπορεί να παραχθεί προϊόν!!! Η σύγκριση μπορεί να γίνει με βάση το μέγεθος των συντελεστών προσδιορισμού ( $R^2$ ,  $R^2_{pred}$ ) οι οποίοι δείχνουν κατά πόσο οι εξισώσεις αυτές μπορούν να αποτελέσουν μοντέλα πρόβλεψης. Ο «προβλεπόμενος  $R^2$ » ( $R^2_{pred}$ ) δεν πρέπει να διαφέρει πάνω από 20% από τον συντελεστή  $R^2$  για να θεωρηθούν τα αποτελέσματα που αφορούν αξιόπιστα.

#### 5.3.1 Φυσικοχημικές μεταβλητές

##### 5.3.1.1 Χρώμα

Στον πίνακα 5 δίνονται οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις των χρωματικών παραμέτρων  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$ .

**Πίνακας 5:** Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις των τιμών των μεταβλητών  $L^*$ ,  $a^*$  και  $b^*$  για κάθε ένα από τα 19 δείγματα

Δείγμα	$L^*$	$a^*$	$b^*$
1	88,28±3,92	-3,30±0,67	3,34±0,09
2	79,50±3,17	-11,32±3,05	8,73±0,59
3	74,75±3,10	-14,52±0,89	8,83±0,57
4	79,72±5,05	-2,38±0,39	5,77±0,68
5	74,50±9,22	-2,25±0,62	4,30±0,49
6	81,73±4,01	-1,87±0,31	5,05±0,52
7	87,15±1,08	-2,13±0,36	4,10±0,25
8	90,22±2,24	-1,08±0,42	3,98±0,26
9	75,45±6,74	-3,66±1,02	4,04±0,91
10	81,78±7,89	-4,42±1,52	3,73±0,64
11	87,15±2,53	-3,32±0,60	4,27±0,33
12	86,73±1,53	-1,88±0,33	4,85±0,58
13	92,33±1,13	-1,46±0,38	4,02±0,24
14	91,40±0,55	-1,68±0,19	3,90±0,25
15	90,59±1,67	-2,50±0,76	3,87±0,20
16	89,90±1,35	-2,44±0,69	3,27±0,27
17	90,02±3,80	-3,10±0,44	3,93±0,65
18	91,60±2,32	-2,16±0,33	3,93±0,27
19	84,88±0,52	-3,18±0,36	4,37±0,16

Στο σχήμα 28 απεικονίζεται το γράφημα των ισοϋψών καμπυλών, όπου φαίνεται η επίδραση των τριών συστατικών στη φωτεινότητα του χρώματος των 19 δειγμάτων. Η πολυωνυμική εξίσωση 2<sup>ου</sup> βαθμού που προέκυψε είναι η παρακάτω:

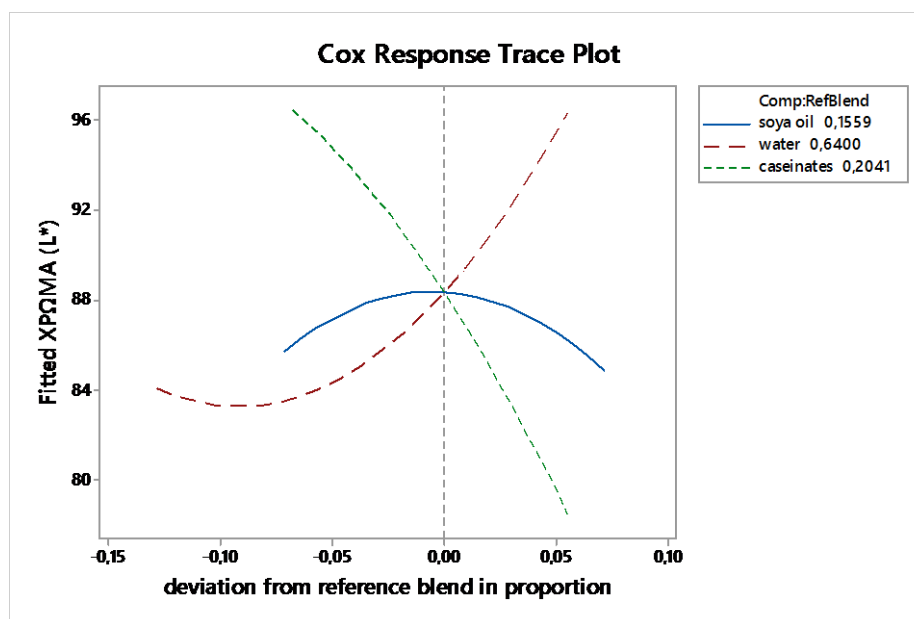
$$L^* = -339,1 \cdot \text{Σογιέλαιο} + 206,2 \cdot \text{Νερό} - 336,8 \cdot \text{Καζεϊνικό νάτριο} + 2451 \cdot \text{Σογιέλαιο} \cdot \text{Καζεϊνικό νάτριο}$$

με συντελεστή προσδιορισμού  $R^2 = 65,56\%$  και  $R^2_{\text{pred}} = 34,68\%$

Τόσο η εξίσωση όσο και το ιχνογράφημα του σχήματος 28 δείχνουν ότι το νερό αυξάνει τη φωτεινότητα των δειγμάτων, ενώ το σογιέλαιο και το καζεϊνικό νάτριο τη μειώνουν, δηλαδή καθιστούν τα δείγματα πιο σκούρα. Πράγματι, όσον αφορά το σογιέλαιο κάθε αυτό, μεγάλη ποσότητα σογιελαίου δίνει, όπως καταδεικνύεται και στην παράγραφο 5.3.1.3, μεγαλύτερο μέγεθος λιποσφαιρίων. Όταν ένα γαλάκτωμα έχει μεγάλο μέγεθος λιποσφαιρίων, η συνολική διεπιφάνεια λαδιού-νερού είναι μικρότερη από αυτή των γαλακτωμάτων που έχουν μικρό μέγεθος λιποσφαιρίων, με αποτέλεσμα να αντανακλούν μικρότερο ποσοστό φωτός και να φαίνονται πιο σκοτεινά ([http://petrowiki.org/Oil\\_emulsions](http://petrowiki.org/Oil_emulsions)). Άρα, μεγάλη ποσότητα σογιελαίου δίνει πιο σκοτεινά γαλακτώματα. Λαμβάνοντας όμως υπόψη ότι το καζεϊνικό νάτριο δρα ως γαλακτωματοποιητής, αυξημένη ποσότητα σογιελαίου παρουσία μεγάλης

ποσότητας πρωτεϊνών τα οποία αγκαλιάζουν τα λιποσφαίρια και εμποδίζουν την μεταξύ τους συνένωση, έχουν ως αποτέλεσμα την εμφάνιση πολλών μικρών λιποσφαιρίων στο γαλάκτωμα. Τα πολλά σε αριθμό και μικρά σε μέγεθος λιποσφαίρια δίνουν μεγαλύτερη συνολική διεπιφάνεια λαδιού-νερού με αποτέλεσμα η αντανάκλαση του φωτός να είναι μεγαλύτερη και τα γαλακτώματα πιο φωτεινά. Έτσι εξηγείται και η θετική αλληλεπίδραση σογιελαίου και καζεϊνικού νατρίου στην φωτεινότητα των τυριών που καταδεικνύεται με την παραπάνω εξίσωση.

Οι Johnson et al. (2009) από την άλλη, παρατήρησαν ότι όταν μειώνεται το λίπος των τυριών, μειώνονται τα “κέντρα διάχυσης του φωτός”, δηλαδή η διεπιφάνεια λαδιού-νερού, με αποτέλεσμα τα τυριά να φαίνονται πιο σκούρα, πράγμα που αντικρούεται με τα αποτελέσματα της μελέτης μας. Η παρατήρησή τους όμως ότι τυριά με μεγαλύτερα ποσοστά υγρασίας είναι περισσότερο φωτεινά συμφωνεί με τα παραπάνω αποτελέσματα.



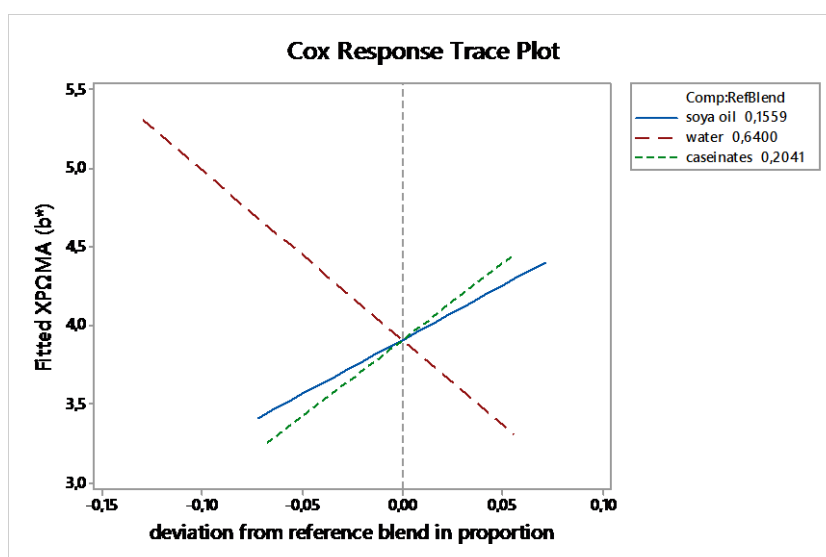
**Σχήμα 28:** Ιχνογράφημα της απόκρισης της φωτεινότητας των δειγμάτων. Όταν αυξάνεται η ποσότητα του νερού στις μείξεις αυξάνεται και η φωτεινότητα του δείγματος, ενώ με αύξηση του σογιελαίου και του καζεϊνικού νατρίου έχουμε το αντίθετο αποτέλεσμα.

Όσον αφορά τη μέτρηση της παραμέτρου  $b^*$ , τα δείγματα έδωσαν όλα θετικές τιμές, πράγμα που καταδεικνύει την κίτρινη, όχι σε έντονο βαθμό, απόχρωσή τους. Η μεταβλητή αυτή περιγράφεται με τη γραμμική εξίσωση:

$$b^* = 9,734 \cdot \text{Σογιέλαιο} + 0,013 \cdot \text{Νερό} + 11,677 \cdot \text{Καζεϊνικό νάτριο}$$

με συντελεστή προσδιορισμού  $R^2 = 71,41\%$  και  $R^2_{\text{pred}} = 55,14\%$

Η εξίσωση αυτή δείχνει ότι η κίτρινη απόχρωση των δειγμάτων αυξάνεται με την περιεκτικότητά τους σε σογιέλαιο και καζεϊνικό νάτριο. Στο ιχνογράφημα (Σχήμα 29) αποτυπώνεται επίσης ο θετικός ρόλος του σογιελαίου και του καζεϊνικού νατρίου. Αντίθετα, η φαινομενική αρνητική επίδραση του νερού πρέπει να οφείλεται αποκλειστικά στο γεγονός ότι η αύξηση της περιεκτικότητάς του επιφέρει ταυτόχρονη μείωση της περιεκτικότητας σε σογιέλαιο και καζεϊνικό νάτριο. Ως προς τη θετική επίδραση του σογιελαίου στην κίτρινη απόχρωση, τα αποτελέσματα συμφωνούν με τη διαπίστωση των Cunha et al. (2009), στην έρευνα των οποίων το αναπλήρωμα τυριού με 50% φυτικό λίπος έδωσε πιο έντονο κίτρινο χρώμα σε σύγκριση με τα αναπληρώματα με χαμηλότερες περιεκτικότητες σε λίπος. Ακόμα, οι Hosseini et al. (2014) απέδωσαν την κίτρινη απόχρωση των αναπληρωμάτων τυριού στην επίσης κίτρινη απόχρωση του καζεϊνικού νατρίου που περιεχόταν σε αυτά.



**Σχήμα 29:** Ιχνογράφημα της απόκρισης της παραμέτρου  $b^*$  των δειγμάτων. Όταν αυξάνεται η ποσότητα του σογιελαίου και του καζεϊνικού νατρίου έχουμε αύξηση και της παραμέτρου  $b^*$ .

### 5.3.1.2 pH

Στον Πίνακα 6 δίνονται οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις των τιμών του pH του κάθε δείγματος.

**Πίνακας 6:** Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις των τιμών του pH για κάθε ένα από τα 19 δείγματα

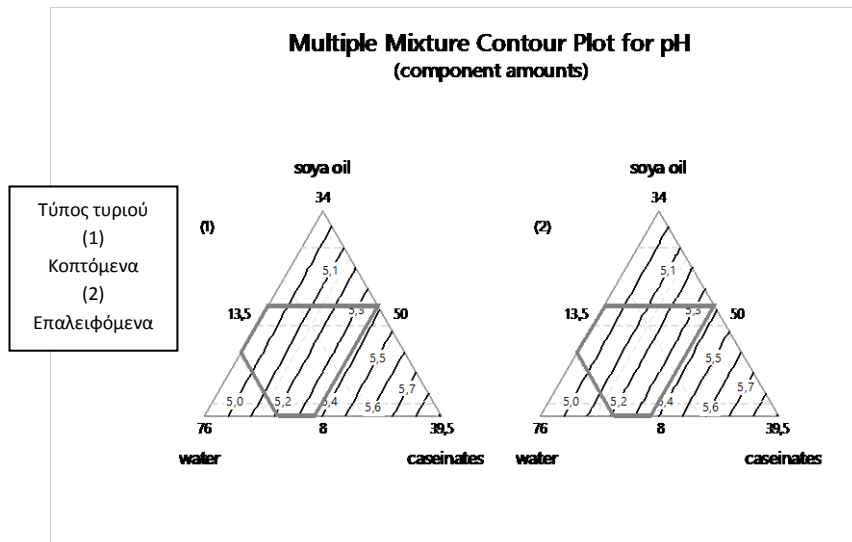
Δείγμα	pH
1	5,21±0,04
2	4,98±0,01
3	5,39±0,05
4	5,39±0,01
5	5,33±0,03
6	5,33±0,01
7	4,99±0,01
8	5,21±0,02
9	5,28±0,02
10	5,27±0,01
11	5,26±0,02
12	5,26±0,08
13	5,21±0,06
14	5,21±0,04
15	5,19±0,01
16	5,14±0,01
17	4,98±0,09
18	5,02±0,02
19	4,85±0,02

Η γραμμική εξίσωση που προέκυψε είναι η παρακάτω:

$$\text{pH} = 4,47 \cdot \text{Σογιέλαιο} + 4,37 \cdot \text{Νερό} + 8,14 \cdot \text{Καζεϊνικό νάτριο}$$

με συντελεστή προσδιορισμού  $R^2 = 84,68\%$  και  $R^2_{\text{pred}} = 79,15\%$

Η εξίσωση δείχνει ότι και τα τρία συστατικά τείνουν να αυξήσουν το pH των δειγμάτων. Το καζεϊνικό νάτριο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη θετική επίδραση που οφείλεται στο σχετικά υψηλό pH του (pH=6,6). Στο γράφημα ισοϋψών καμπυλών (Σχήμα 30) φαίνεται επίσης η ισχυρή θετική επίδραση του καζεϊνικού νατρίου. Εξάλλου οι Lee et al. (2004) σε έρευνά τους έδειξαν ότι αύξηση της υγρασίας στα αναπληρώματα τυριού έχει ως αποτέλεσμα αύξηση του pH τους.



**Σχήμα 30:** Γράφημα ισοϋψών καμπυλών που δείχνουν την επίδραση των συστατικών των 19 δειγμάτων στο pH τους. Η αύξηση της περιεκτικότητας των δειγμάτων σε καζεϊνικό νάτριο φαίνεται να προκαλεί την μεγαλύτερη αύξηση του pH, σε σχέση με τα άλλα συστατικά

### 5.3.1.3 Μέγεθος λιποσφαιρίων

Στον Πίνακα 7 φαίνονται οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις των τιμών που αφορούν τη διάμετρο  $d [4,3]$  των λιποσφαιρίων για κάθε δείγμα.

**Πίνακας 7:** Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις των τιμών της μεταβλητής της διαμέτρου  $d (4,3)$  των λιποσφαιρίων για κάθε ένα από τα 19 δείγματα

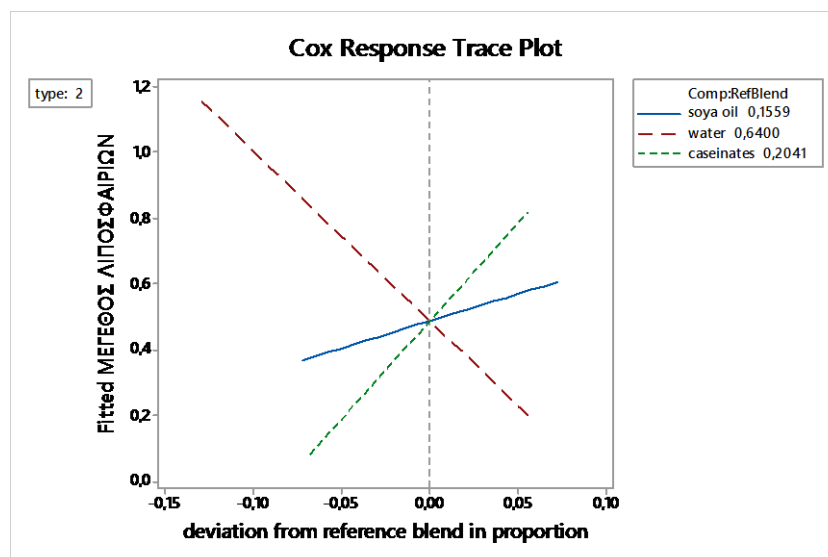
Δείγμα	Διάμετρος $d [4,3]$ λιποσφαιρίων ( $\mu\text{m}$ )
1	0,410±0,005
2	24,950±5,080
3	0,666±0,018
4	1,091±0,009
5	0,907±0,012
6	0,870±0,015
7	0,501±0,018
8	0,677±0,103
9	0,365±0,001
10	0,360±0,026
11	0,980±0,018
12	1,057±0,007
13	0,368±0,002
14	0,370±0,005
15	0,383±0,003
16	0,403±0,002
17	0,486±0,001
18	0,485±0,005
19	14,760±0,443

Η γραμμική εξίσωση που προέκυψε είναι η παρακάτω:

$$\text{Διάμετρος } d [4,3] \text{ λιποσφαιρίων} = 1,880 \cdot \text{Σογιέλαιο} - 1,373 \cdot \text{Νερό} + 5,251 \cdot \text{Καζεϊνικό νάτριο}$$

με συντελεστή προσδιορισμού  $R^2= 73,23\%$  και  $R^2_{\text{pred}}=65,34\%$

Οι ενδείξεις της εξίσωσης και του ιχνογραφήματος (Σχήμα 31) φαίνεται να συμφωνούν. Όλα δείχνουν ότι αύξηση της ποσότητας του σογιελαίου προκαλεί μικρή αύξηση του μεγέθους των λιποσφαιρίων. Την ίδια επίδραση σε μεγαλύτερο βαθμό έχει το καζεϊνικό νάτριο, ενώ το νερό προκαλεί μείωση του μεγέθους των λιποσφαιρίων. Συνεπώς, όσο αυξάνεται η λιποπεριεκτικότητα και η περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες δυσχεραίνεται η διασπορά του λαδιού με αποτέλεσμα την αύξηση του μεγέθους των λιποσφαιρίων. Αντίθετα, η περιεκτικότητα σε υγρασία ευνοεί τη διασπορά. Πράγματι, σε έρευνά τους οι Cunha et al. (2009) διαπίστωσαν ότι η αύξηση του ποσοστού του φυτικού λίπους έχει ως αποτέλεσμα μείωση στον αριθμό των λιποσφαιρίων και αύξηση της διαμέτρου τους. Αντίθετα όμως με τα αποτελέσματά μας, οι Hennelly et al. (2004) έδειξαν ότι αύξηση της περιεχόμενης σε αναπληρώματα τυριού υγρασίας είχε ως αποτέλεσμα την μείωση του αριθμού των λιποσφαιρίων και αύξηση του μεγέθους τους. Ακόμη, οι Dwyer et al. (2013) διαπίστωσαν ότι αύξηση του καζεϊνικού νατρίου, που δρα ως γαλακτωματοποιητής, έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μεγέθους των λιποσφαιρίων.



**Σχήμα 31:** Ιχνογράφημα της απόκρισης του μεγέθους των λιποσφαιρίων των δειγμάτων. Όταν αυξάνεται η ποσότητα του καζεϊνικού νατρίου έχουμε αύξηση του μεγέθους των λιποσφαιρίων ενώ με την αύξηση της ποσότητας του νερού έχουμε το αντίθετο αποτέλεσμα. Η ποσότητα του σογιελαίου φαίνεται να επηρεάζει ελάχιστα το μέγεθος των λιποσφαιρίων.



## 5.3.2 Ρεολογικές μεταβλητές

### 5.3.2.1 Όριο διαρροής

Στον Πίνακα 10 φαίνονται οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις των τιμών του ορίου διαρροής για κάθε δείγμα.

**Πίνακας 10:** Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις των τιμών του ορίου διαρροής για κάθε ένα από τα 19 δείγματα. Τα δείγματα 2 και 3 δεν παρουσίασαν την ιδιότητα αυτή.

Δείγμα	Όριο διαρροής (%)
1	31,80±0,42
2	-
3	-
4	47,29±1,55
5	53,06±0,70
6	54,04±1,13
7	16,03±0,34
8	28,43±3,57
9	51,55±1,49
10	48,22±3,08
11	47,69±0,67
12	49,13±1,84
13	18,71±2,42
14	16,56±2,03
15	14,64±0,75
16	22,66±1,47
17	14,54±1,77
18	16,44±0,77
19	7,94±0,72

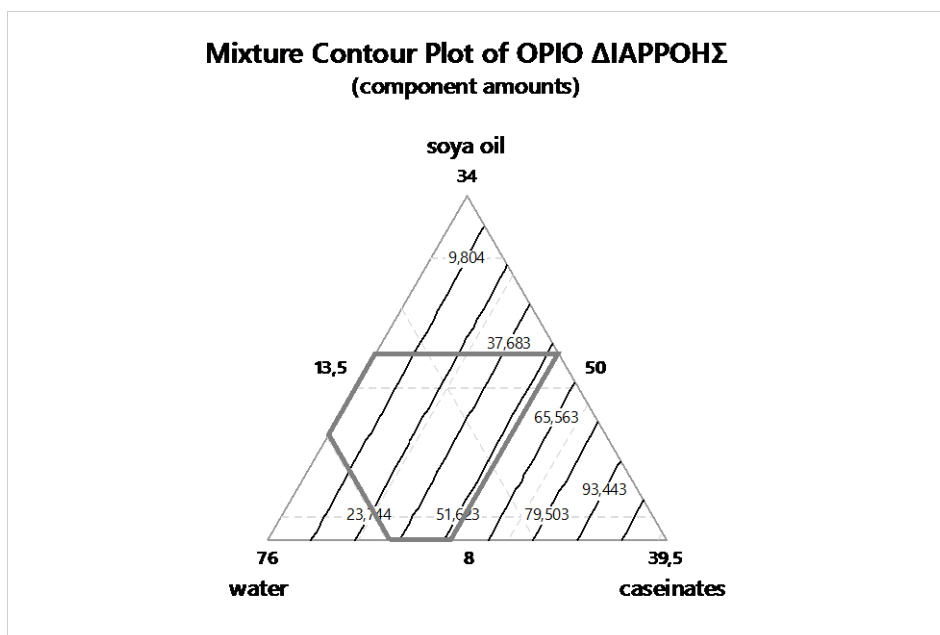
Η γραμμική εξίσωση που περιγράφει την ιδιότητα τη διακύμανση του ορίου διαρροής είναι η παρακάτω:

$$\text{Όριο Διαρροής} = - 59,23 \cdot \text{Σογιέλαιο} - 70,18 \cdot \text{Νερό} + 400,29 \cdot \text{Καζεϊνικό Νάτριο}$$

με συντελεστή προσδιορισμού  $R^2=87,64\%$  και  $R^2_{\text{pred}}=82,12\%$

Η παραπάνω εξίσωση και το γράφημα ισούψων καμπυλών (Σχήμα 32) δείχνουν ότι η ιδιότητα του ορίου διαρροής επηρεάζεται κυρίως από την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε καζεϊνικό νάτριο. Όσο αυξάνεται η ποσότητα του καζεϊνικού νατρίου που περιέχεται στα δείγματα, τόσο αυξάνεται και το όριο διαρροής τους. Δηλαδή, όσο περισσότεροι είναι οι πρωτεϊνικοί δεσμοί τόσο μεγαλύτερη είναι και η παραμόρφωση που πρέπει να υποστεί το δείγμα για να αρχίσει η θραύση τους. Η εξίσωση και το

ιχνογράφημα επίσης δείχνουν ότι όσο αυξάνονται οι περιεκτικότητες του σογιελαίου και του νερού στα δείγματα, τόσο μειώνεται το όριο διαρροής. Εντούτοις, τα δείγματα 2 και 3 δεν παρουσίασαν όριο διαρροής, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε υγρασία, η οποία φαίνεται να λειτουργεί ως λιπαντικό, προκαλώντας την ολίσθηση των σιβάντων του δείγματος και αποτρέποντας τη θραύση των πρωτογενών δεσμών του.



**Σχήμα 32:** Γράφημα ισοϋψών καμπυλών που δείχνουν την επίδραση των συστατικών των 19 δειγμάτων στο όριο διαρροής τους. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε καζεϊνικό νάτριο φαίνεται να επηρεάζει εξολοκλήρου την ιδιότητα αυτή. Όσο αυξάνεται η ποσότητα του καζεϊνικού νατρίου στα δείγματα, τόσο αυξάνεται και το όριο διαρροής τους. Αντίθετα οι περιεκτικότητες του νερού και σογιελαίου δεν φαίνεται να έχουν κάποια επίδραση στην ιδιότητα αυτή των δειγμάτων

### 5.3.2.2 Ευθραυστότητα

Στον Πίνακα 8 φαίνονται οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις που αφορούν την ευθραυστότητα των δειγμάτων.

**Πίνακας 8:** Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις των τιμών της μεταβλητής της ευθραυστότητας για κάθε ένα από τα 19 δείγματα. Τα δείγματα 2 και 3 δεν παρουσίασαν την ιδιότητα αυτή όπως συμβαίνει και με το όριο διαρροής το οποίο αποτελεί συνάρτηση αυτής.

Δείγμα	Ευθραυστότητα (N)
1	7,22±0,83
2	-
3	-
4	38,71±4,52
5	33,27±2,15
6	34,05±1,69
7	5,18±0,86
8	17,79±2,86
9	18,80±2,94
10	19,69±2,44
11	21,76±2,47
12	29,85±3,53
13	5,96±0,64
14	4,21±0,56
15	4,97±0,30
16	4,16±0,54
17	4,49±0,41
18	5,73±0,38
19	0,39±0,05

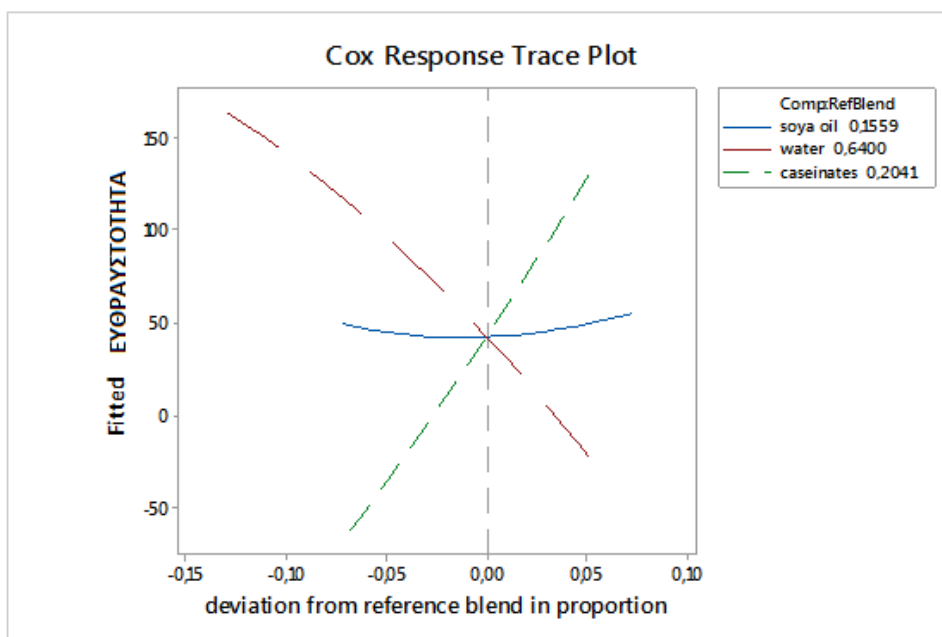
Η γραμμική εξίσωση που περιγράφει την ιδιότητα της ευθραυστότητας είναι η παρακάτω:

$$\text{Ευθραυστότητα} = 20,24 \cdot \text{Σογιέλαιο} - 80,83 \cdot \text{Νερό} + 288,80 \cdot \text{Καζεϊνικό νάτριο}$$

με συντελεστή προσδιορισμού  $R^2=95,87\%$  και  $R^2_{\text{pred}}=93,98\%$

Οι ενδείξεις της εξίσωσης και του ιχνογραφήματος (Σχήμα 33) φαίνεται να συμφωνούν. Όλα δείχνουν ότι το καζεϊνικό νάτριο παρουσιάζει τη μεγαλύτερη επίδραση στην ευθραυστότητα και προκαλεί αύξησή της, ενώ αντίθετα το νερό προκαλεί τη μείωσή της. Η αύξηση του καζεϊνικού νατρίου οδηγεί σε ολοένα πυκνότερο και ισχυρότερο πρωτεϊνικό πλέγμα, το οποίο απαιτεί όλο και υψηλότερες δυνάμεις για να προκληθεί η θραύση του. Αντίθετα, η αύξηση της υγρασίας επιφέρει μείωση της αντίστασης του πρωτεϊνικού πλέγματος, λόγω της μείωσης του αριθμού των πρωτεϊνικών δεσμών που προκαλεί η διείσδυση των μορίων νερού μεταξύ των πρωτεϊνικών μορίων. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας συμφωνούν με αυτά του Marshall (2006) ο οποίος μελετώντας τη ρεολογική συμπεριφορά των ανακατεργασμένων τυριών διαπίστωσε ότι η υγρασία δρα ως πλαστικοποιητής προκαλώντας μείωση των ρεολογικών παραμέτρων και μεταξύ αυτών και της

ευθραυστότητας. Όσον αφορά το σογιέλαιο, αυτό φαίνεται να προκαλεί πολύ μικρή αύξηση της ευθραυστότητας που μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Αυτό σημαίνει ότι τα λιποσφαίρια δεν ασκούν καμιά επίδραση στην αντοχή του πρωτεϊνικού πλέγματος, γεγονός που πρέπει να οφείλεται στο πολύ μικρό μέγεθός τους. Εντούτοις, οι Gwartney et al. (2006), σε μελέτη των χαρακτηριστικών της υψής τυριών με υψηλά αλλά και χαμηλά λιπαρά, διαπίστωσαν ότι τυριά με χαμηλότερο ποσοστό λίπους ήταν πιο εύθραυστα.



**Σχήμα 33:** Ιχνογράφημα της απόκρισης της ευθραυστότητας των δειγμάτων. Η επίδραση του σογιελαίου φαίνεται ότι είναι αμελητέα. Το καζεϊνικό νάτριο από την άλλη αυξάνει την ευθραυστότητα ενώ το νερό έχει την αντίθετη δράση.

### 5.3.2.3 Σκληρότητα 1 (H1)

Στον Πίνακα 9 απεικονίζονται οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις των τιμών της σκληρότητας για κάθε δείγμα.

**Πίνακας 9:** Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις των τιμών της σκληρότητας 1 για κάθε ένα από τα 19 δείγματα.

Δείγμα	Σκληρότητα 1 (H1)
1	40,00±3,98
2	1,61±0,32
3	136,95±15,68
4	155,47±21,64
5	155,60±25,80
6	148,21±3,65
7	23,42±4,26
8	78,99±11,78
9	87,33±14,80
10	81,38±9,14
11	77,08±7,27
12	111,84±10,42
13	30,42±5,29
14	23,43±4,08
15	27,47±3,95
16	18,43±1,86
17	21,64±2,29
18	24,08±3,73
19	3,01±0,29

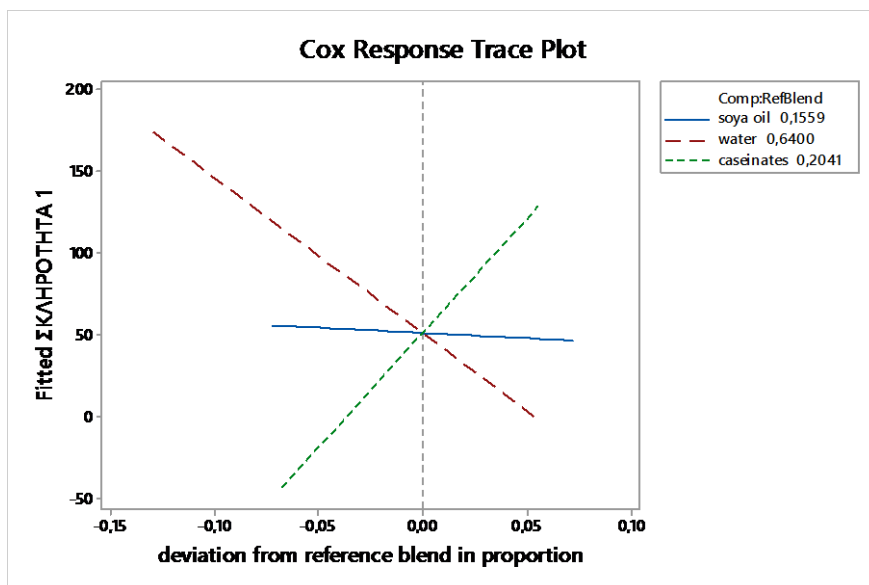
Η γραμμική εξίσωση που περιγράφει τη σκληρότητα των δειγμάτων είναι η παρακάτω:

$$H1 = - 3,1 \cdot \text{Σογιέλαιο} - 291,2 \cdot \text{Νερό} + 1166,7 \cdot \text{Καζεϊνικό νάτριο}$$

με συντελεστή προσδιορισμού  $R^2=91,83\%$  και  $R^2_{\text{pred}}=87,79\%$

Όπως φαίνεται από την εξίσωση και το ιχνογράφημα (Σχήμα 34) το σογιέλαιο προκαλεί πολύ μικρή μείωση της σκληρότητας που μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Επίσης, όσο αυξάνεται η ποσότητα του νερού που περιέχεται στα δείγματα, τόσο μειώνεται η σκληρότητα των δειγμάτων. Την ίδια ακριβώς διαπίστωση έκανε και ο Luyten (1988) για το τυρί Gouda. Επίσης, οι Subramanian & Gunasekaran (1997) σε μελέτη πάνω στο τυρί Mozzarella διαπίστωσαν ότι μείωση της ποσότητας του νερού και του λαδιού, τα οποία δρουν ως λιπαντικό, αυξάνει τη σκληρότητα του τυριού. Το καζεϊνικό νάτριο από την άλλη πλευρά έχει την αντίθετη επίδραση. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε καζεϊνικό νάτριο, τόσο αυξάνεται και η σκληρότητά τους. Το συμπέρασμα αυτό επαληθεύεται και στην έρευνα των Cunha et al. (2009), οι οποίοι διαπίστωσαν ότι η υψηλή πρωτεϊνική πυκνότητα σχετίζεται με τις αυξημένες τιμές σκληρότητας, εφόσον το πρωτεϊνικό πλέγμα είναι το δομικό συστατικό που

αποδίδει μεγαλύτερη αντίσταση στην παραμόρφωση. Τέλος, οι Hennelly et al. (2005) συμπέραναν επίσης ότι η αύξηση της περιεκτικότητας των αναπληρωμάτων τυριού σε νερό είχε ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των τιμών σκληρότητας.



**Σχήμα 34:** Ιχνογράφημα της απόκρισης της σκληρότητας 1 των δειγμάτων. Η επίδραση του σογιελαίου φαίνεται ότι είναι αμελητέα. Το καζεϊνικό νάτριο από την άλλη προκαλεί αύξηση της σκληρότητας, ενώ το νερό έχει την αντίθετη δράση.

#### 5.3.2.4 Έργο 1 (A1)

Στον Πίνακα 11 φαίνονται οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις των τιμών του έργου 1 για κάθε δείγμα.

**Πίνακας 11:** Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις των τιμών του έργου 1 για κάθε ένα από τα 19 δείγματα.

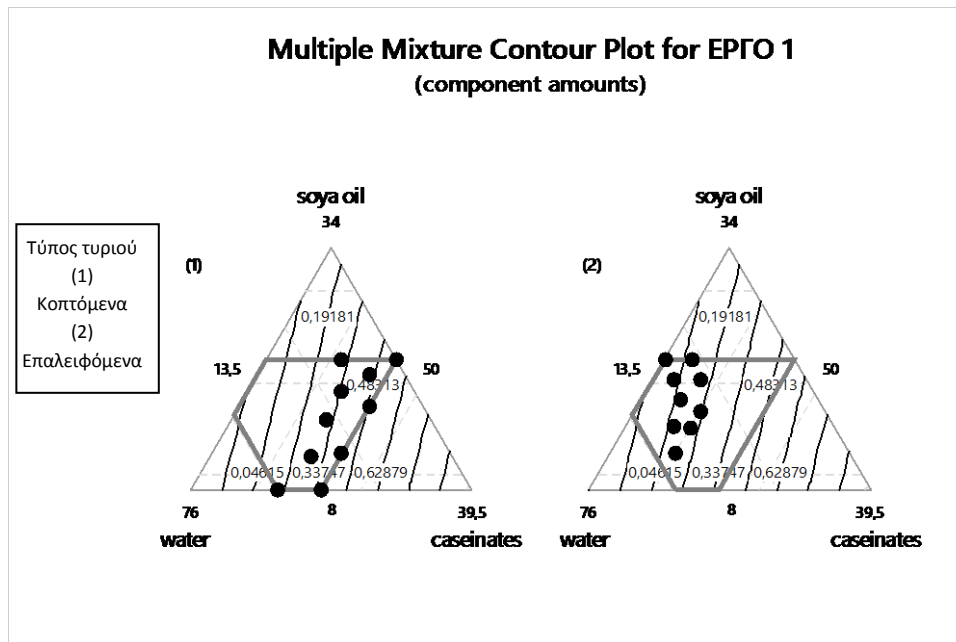
Δείγμα	Έργο 1
1	0,151±0,012
2	0,006±0,001
3	0,402±0,046
4	0,593±0,067
5	0,468±0,075
6	0,489±0,039
7	0,100±0,009
8	0,329±0,022
9	0,275±0,038
10	0,295±0,027
11	0,299±0,029
12	0,408±0,027
13	0,129±0,016
14	0,097±0,010
15	0,117±0,017
16	0,088±0,013
17	0,095±0,009
18	0,110±0,007
19	0,012±0,001

Η ιδιότητα του έργου 1 (A1) περιγράφεται από τη γραμμική εξίσωση:

$$A1 = 0,358 \cdot \text{Σογιέλαιο} - 1,041 \cdot \text{Νερό} + 3,875 \cdot \text{Καζεϊνικό νάτριο}$$

με συντελεστή προσδιορισμού  $R^2=96,08\%$  και  $R^2_{\text{pred}}=94,33\%$

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την εξίσωση και το γράφημα ισοϋψών καμπυλών (Σχήμα 35) ταυτίζονται επακριβώς. Το έργο 1 επηρεάζεται κατά βάση από την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε καζεϊνικό νάτριο. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα αυτή τόσο αυξάνονται και οι τιμές του έργου. Αύξηση της ποσότητας του νερού έχει ως αποτέλεσμα μικρότερες τιμές έργου 1 ενώ η επίδραση του σογιελαίου είναι αμελητέα.



**Σχήμα 35:** Γράφημα ισοϋψών καμπυλών που δείχνουν την επίδραση των συστατικών των 19 δειγμάτων στο έργο επί του δείγματος κατά την πρώτη συμπίεση κατά την εφαρμογή της TPA. Το έργο αυτό επηρεάζεται κατά βάση από την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε καζεϊνικό νάτριο. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα αυτή τόσο αυξάνονται και οι τιμές του έργου. Αύξηση της ποσότητας του νερού έχει ως αποτέλεσμα μικρότερες τιμές έργου 1 ενώ η επίδραση του σογιελαίου είναι αμελητέα.

### 5.3.2.5 Έργο 2 (A2)

Στον Πίνακα 12 φαίνονται οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις των τιμών του έργου 2 κάθε δείγματος.



**Πίνακας 12:** Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις των τιμών του έργου 2 για κάθε ένα από τα 19 δείγματα.

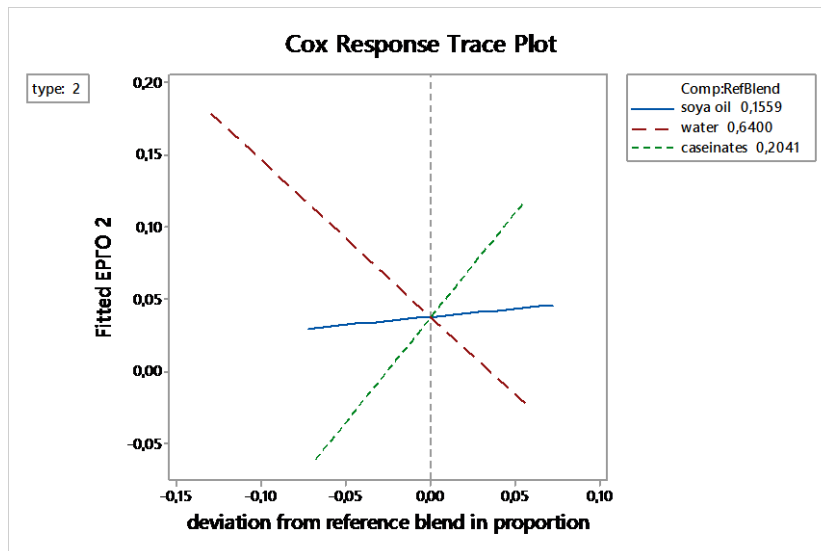
Δείγμα	Έργο 2 (A2)
1	0,033±0,008
2	0,001±0,000
3	0,098±0,013
4	0,179±0,021
5	0,348±0,052
6	0,180±0,029
7	0,011±0,001
8	0,042±0,005
9	0,058±0,008
10	0,055±0,005
11	0,063±0,006
12	0,130±0,024
13	0,014±0,001
14	0,012±0,002
15	0,015±0,002
16	0,019±0,002
17	0,012±0,002
18	0,012±0,001
19	0,0029±0,000

Η ιδιότητα του έργου 2 (A2) περιγράφεται από τη γραμμική εξίσωση:

$$A2 = 0,1314 \cdot \text{Σογιέλαιο} - 0,3535 \cdot \text{Νερό} + 1,1918 \cdot \text{Καζεϊνικό νάτριο}$$

με συντελεστή προσδιορισμού  $R^2=86,67\%$  και  $R^2_{\text{pred}}=80,13\%$

Σύμφωνα με την εξίσωση και το ιχνογράφημα (Σχήμα 36), το έργο 2 επηρεάζεται κυρίως από την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε καζεϊνικό νάτριο. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα αυτή τόσο αυξάνονται και οι τιμές του έργου 2. Αύξηση της ποσότητας του νερού έχει ως αποτέλεσμα μικρότερες τιμές έργου 2, ενώ η επίδραση του σογιελαίου είναι αμελητέα. Τα αποτελέσματα για το έργο 2 συμφωνούν απόλυτα με αυτά του έργου 1, αλλά και της σκληρότητας και της ευθραυστότητας. Αντίθετα, ο Luyten (1988) αναφέρει ότι η ενέργεια που απαιτείται για να κοπεί το τυρί Gouda μειώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας του τυριού σε λίπος.



**Σχήμα 36:** Ιχνογράφημα της απόκρισης του έργου επί του δείγματος κατά την δεύτερη συμπίεση κατά την εφαρμογή της TPA. Φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του καζεϊνικού νατρίου τόσο αυξάνονται και οι τιμές του έργου. Αύξηση της ποσότητας του νερού έχει ως αποτέλεσμα μικρότερες τιμές έργου 2 ενώ η επίδραση του σογιελαίου είναι αμελητέα.

### 5.3.2.6 Συντελεστής ιξώδους ( $G''$ )

Στον Πίνακα 13 φαίνονται οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις των τιμών του συντελεστή ιξώδους  $G''$  για κάθε δείγμα.

**Πίνακας 13:** Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις των τιμών του συντελεστή ιξώδους  $G''$  για κάθε ένα από τα 19 δείγματα.

Δείγμα	Συντελεστής ιξώδους ( $G''$ )
1	4311±1421
2	959±48
3	2558±154
4	16045±926
5	7691±3547
6	10420±1442
7	8514±389
8	4672±472
9	5586±2420
10	6300±1014
11	13310±5544
12	6639±1307
13	11247±1855
14	8854±1265
15	10309±2455
16	3206±653
17	4831±687
18	4272±2275
19	3256±175

Η πολυωνυμική εξίσωση 2<sup>ου</sup> βαθμού που περιγράφει τον συντελεστή ιξώδους G'' είναι η παρακάτω:

$$G'' = 25657 \cdot \text{Σογιέλαιο} - 30610 \cdot \text{Νερό} + 105037 \cdot \text{Καζεϊνικό νάτριο} + 13868 \cdot \text{Καζεϊνικό νάτριο} \cdot \text{Τύπος τυριού}$$

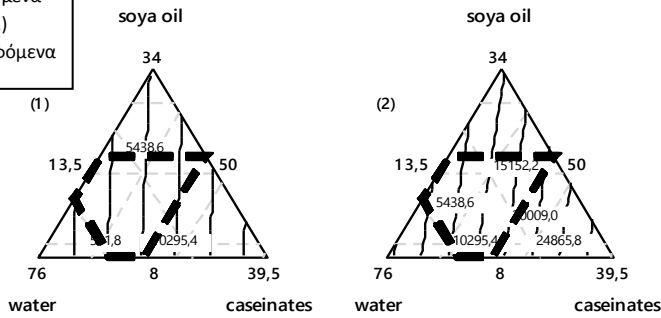
με συντελεστή προσδιορισμού  $R^2 = 58,05\%$  και  $R^2_{\text{pred}} = 27,65\%$

Παρόλο που ο συντελεστής προσδιορισμού  $R^2$  δεν είναι πολύ υψηλός, η εξίσωση δείχνει ότι ο συντελεστής ιξώδους G'' επηρεάζεται τόσο από τα συστατικά του τυριού, όσο και από τον τύπο του τυριού, επαλειφόμενα και κοπτόμενα. Και στους δύο τύπους τυριού, η εξίσωση και το ιχνογράφημα (Σχήμα 37) δείχνουν ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του καζεϊνικού νατρίου, αυξάνεται και η τιμή G'', ενώ το νερό έχει την αντίθετη δράση. Όσον αφορά την επίδραση του σογιελαίου, αυτή φαίνεται από το γράφημα των ισοϋψών καμπυλών (Σχήμα 37) να είναι πιο έντονη στα επαλειφόμενα τυριά από ότι στα κοπτόμενα, στα οποία μπορεί να θεωρηθεί σχεδόν αμελητέα. Επισημαίνεται ότι τα παραπάνω αποτελέσματα διατυπώνονται με κάθε επιφύλαξη λόγω της μικρής στατιστικής αξιοπιστίας του μοντέλου ( $R^2 - R^2_{\text{pred}} > 20\%$ ).

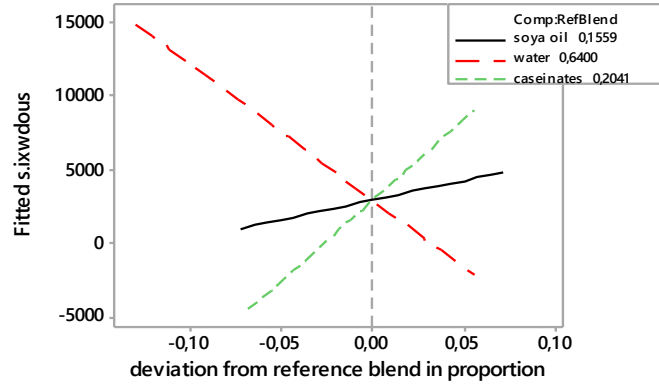
Τα αποτελέσματα που σχετίζονται με την επίδραση του καζεϊνικού νατρίου και του νερού συμφωνούν με τη βιβλιογραφία. Οι Dimitreli & Thomareis (2007) διαπίστωσαν επίσης ότι αύξηση της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες των ανακατεργασμένων τυριών επέφερε αύξηση των συντελεστών ελαστικότητας (G') και ιξώδους (G''), ενώ η αύξηση της υγρασίας είχε την αντίθετη δράση. Ομοίως, οι Arimi et al. (2010) παρατήρησαν ότι η μείωση της περιεκτικότητας των αναπληρωμάτων τυριών σε υγρασία οδήγησε σε αύξηση των συντελεστών G' και G''. Όσον αφορά την επίδραση του λίπους, τα αποτελέσματα δεν συμφωνούν με τη βιβλιογραφία. Οι Dimitreli & Thomareis (2007) βρήκαν ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε λίπος των ανακατεργασμένων τυριών προκάλεσε μείωση των συντελεστών G' και G''. Την ίδια διαπίστωση είχαν και οι Bryant et al. (2006) στην περίπτωση του τυριού Cheddar.

Τύπος τυριού  
(1)  
Κοπτόμενα  
(2)  
Επαλειφόμενα

Multiple Mixture Contour Plot for s.ixwdous  
(component amounts)



Cox Response Trace Plot



**Σχήμα 37:** Γράφημα ισοϋψών καμπυλών που δείχνουν την επίδραση των συστατικών των 19 δειγμάτων στο συντελεστή ιξώδους  $G''$  τους και ιχνόγραμμα της απόκρισης του συντελεστή ιξώδους  $G''$  των δειγμάτων. Στο γράφημα ισοϋψών καμπυλών φαίνεται ότι η επίδραση του σογιελαίου είναι πιο έντονη στα επαλειφόμενα τυριά από ότι στα κοπτόμενα, στα οποία μπορεί να θεωρηθεί σχεδόν αμελητέα. Και στα δυο γραφήματα φαίνεται ότι όσο αυξάνεται η ποσότητα του καζεϊνικού νατρίου αυξάνεται και η τιμή  $G''$ , ενώ το νερό έχει την αντίθετη δράση.

### 5.3.2.7 Λοιπές ρεολογικές μεταβλητές

Στον Πίνακα 14 παρατίθενται οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις των ρεολογικών ιδιοτήτων των δειγμάτων, για τις οποίες δεν ήταν δυνατό να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν.

**Πίνακας 14:** Μέσοι όροι και τυπικές αποκλίσεις των τιμών της συγκολλητικότητας, εκτατότητας, σκληρότητας 2, ελαστικότητας, συνεκτικότητας καθώς και του συντελεστή  $G'$  και του σύνθετου ιξώδους  $\eta^*$  για κάθε ένα από τα 19 δείγματα.

Δείγμα	Συγκολλητικότητα, A3 (J)	Εκτατότητα, S2 (mm)	Σκληρότητα 2, H2 (N)	Ελαστικότητα, S1 (mm)	Συνεκτικότητα	Σ.Ελαστικότητα $G'$ (Pa)	Σύνθετο ιξώδες $\eta^*$ (Pa s)
1	-0,022±0,005	2,21±0,55	37,70±3,80	1,62±0,28	0,260±0,063	8470±1543	8519±3235
2	-0,002±0,000	6,10±0,18	0,93±0,19	6,13±0,54	0,204±0,029	2900±125	2811±1340
3	-	-	108,66±3,58	4,06±0,34	0,228±0,028	3796±1645	9685±5829
4	-	-	133,47±17,33	4,15±0,56	0,294±0,050	19565±1478	7801±6867
5	-	-	118,20±23,40	4,00±0,44	0,680±0,027	11525±5663	45170±57533
6	-	-	114,83±10,02	3,73±0,39	0,380±0,017	11523±2499	45069±58471
7	-0,003±0,001	1,78±0,24	19,19±3,48	1,52±0,17	0,105±0,008	14165±5876	51543±19504
8	-0,003±0,002	1,17±0,20	74,63±12,43	1,59±0,15	0,127±0,008	6436±3929	12388±15462
9	-	-	74,97±15,87	2,19±0,30	0,209±0,027	8613±2131	6733±3142
10	-	-	68,95±10,33	2,28±0,39	0,186±0,015	5747±552	31473±21621
11	-	-	66,89±5,46	2,79±0,26	0,213±0,026	13525±3995	22939±16454
12	-	-	94,53±10,52	3,56±0,58	0,345±0,039	5006±257	7430±4764
13	-0,004±0,000	1,85±0,13	24,99±3,80	1,61±0,24	0,109±0,009	16710±2058	36213±18625
14	-0,005±0,001	2,05±0,36	20,07±3,68	1,56±0,10	0,131±0,025	10503±2811	47170±12006
15	-0,003±0,001	1,67±0,21	23,51±3,29	1,72±0,26	0,129±0,005	9152±2157	53320±68597
16	-0,011±0,003	2,81±0,33	18,55±3,33	1,97±0,38	0,216±0,036	6606±2479	9504±1607
17	-0,003±0,001	1,55±0,13	17,75±1,78	1,54±0,15	0,129±0,014	6062±2514	58019±89880
18	-	-	19,09±2,83	1,58±0,22	0,110±0,006	5412±230	14152±11525
19	-0,004±0,000	8,08±0,42	1,94±0,21	6,37±0,41	0,233±0,016	3615±310	24710±8047

Η στατιστική ανάλυση των ρεολογικών ιδιοτήτων του Πίνακα 14 δεν έδωσε αποτελέσματα από τα οποία να μπορούν να διεξαχθούν συμπεράσματα, γι' αυτό οι αναφορές σε αυτές τις ιδιότητες είναι μόνο βιβλιογραφικές.

Στην έρευνά τους, οι Cunha et al. (2009) αναφέρουν ότι οι ισχυροποιημένες συνδέσεις μεταξύ πρωτεϊνών και μεταξύ πρωτεϊνών και λιποσφαιρίων, που προκύπτουν από την αύξηση της περιεκτικότητας σε πρωτεΐνες, έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της ελαστικότητας του προϊόντος.

Επίσης, οι Róktorak et al. (2014), μελετώντας τα μηχανικά χαρακτηριστικά διαφόρων τύπων τυριών, κατέληξαν ότι τυριά με χαμηλή λιποπεριεκτικότητα χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές ελαστικότητας, συγκολλητικότητας και συνεκτικότητας. Οι Johnson et al. (2009), ομοίως, παρατήρησαν ότι σε ανακατεργασμένα τυριά όσο μειωνόταν η λιποπεριεκτικότητά τους, τόσο αυξανόταν η συγκολλητικότητα και η επαλειψιμότητά τους. Οι παρατηρήσεις αυτές όμως, όσον αφορά τη συνεκτικότητα και συγκολλητικότητα, έρχονται σε αντίθεση με τη διαπίστωση των Bryant et al. (2006), ότι η μείωση του λίπους στο τυρί Cheddar προκαλεί μείωση των τιμών των ιδιοτήτων

αυτών. Στο ίδιο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Gwartney et al. (2006), οι οποίοι σύγκριναν την υφή εμπορικών τυριών με υψηλά και χαμηλά λιπαρά.

Τέλος, οι Hennelly et al. (2005) διαπίστωσαν ότι η συνεκτικότητα αναπληρωμάτων τυριού δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την περιεκτικότητά τους σε νερό.

Γενικά, αξίζει να σημειωθεί ότι η μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των δειγμάτων με τη μέθοδο της TPA έδωσε τιμές με καλή επαναληψιμότητα ώστε να είναι δυνατή η διεξαγωγή συμπερασμάτων, σε αντίθεση με τη δοκιμή ταλάντωσης, η οποία αντιμετώπισε προβλήματα ήδη από τη φάση της εφαρμογής της.

## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από την παρούσα εργασία προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Η παρασκευή κοπτόμενων και επαλειφόμενων αναπληρωμάτων τυριού με πρώτες ύλες σογιέλαιο, νερό και καζεϊνικό νάτριο, είναι εφικτή και θα μπορούσε να αξιοποιηθεί βιομηχανικά, αφού τα προϊόντα αυτά παρουσιάζουν υψηλή θρεπτική αξία και προσφέρουν αρκετά πλεονεκτήματα στην υγεία των καταναλωτών.
- Για να παραχθούν σταθερά γαλακτώματα θα πρέπει η περιεκτικότητα σε σογιέλαιο να είναι τουλάχιστον 8% και η περιεκτικότητα σε νερό να μη ξεπερνά το 68% της συνολικής σύστασης του τυριού. Βέβαια ο τελευταίος περιορισμός μεταβάλλεται για κάθε διαφορετική συγκέντρωση σογιελαίου καθώς όσο περισσότερο σογιέλαιο περιέχει ένα γαλάκτωμα, τόσο λιγότερο νερό μπορεί αυτό το γαλάκτωμα να δεσμεύσει. Πιο συγκεκριμένα, για αύξηση της συγκέντρωσης του σογιελαίου κατά 2%, η μέγιστη συγκέντρωση του νερού που μπορεί να απορροφηθεί μειώνεται κατά 1%.
- Για τα οριακά μεταξύ κοπτόμενης και επαλειφόμενης μορφής γαλακτώματα το άθροισμα των περιεκτικοτήτων νερού και σογιελαίου για κάθε γαλάκτωμα είναι στο 77,5-79%. Γαλακτώματα με μεγαλύτερο άθροισμα νερού και σογιελαίου έχουν επαλειφόμενη μορφή ενώ γαλακτώματα με μικρότερο άθροισμα έχουν κοπτόμενη μορφή. Αυτό αυτομάτως συνεπάγεται ότι τα επαλειφόμενα γαλακτώματα έχουν το τρίτο συστατικό τους, δηλαδή το καζεϊνικό νάτριο, σε μικρότερη συγκέντρωση από ότι τα κοπτόμενης μορφής γαλακτώματα. Εξαιρούνται του κανόνα τα γαλακτώματα με πολύ χαμηλές περιεκτικότητες σε σογιέλαιο (8-12%) τα οποία έχουν όλα κοπτόμενη μορφή.
- Οι ρεολογικές ιδιότητες για τις οποίες διεξήχθησαν συμπεράσματα ήταν το όριο διαρροής, η ευθραυστότητα, η σκληρότητα και το έργο επί του δείγματος κατά την πρώτη και δεύτερη συμπίεση. Σε όλες τις ιδιότητες καθοριστικό ρόλο παίζει η περιεκτικότητα του τυριού σε καζεϊνικό νάτριο. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των τυριών σε καζεϊνικό νάτριο, τόσο αυξάνονται και οι τιμές των μετρούμενων χαρακτηριστικών. Άρα συμπερασματικά τα κοπτόμενα τυριά, τα οποία έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε καζεϊνικό νάτριο σε σύγκριση με τα επαλειφόμενα, παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευθραυστότητα, σκληρότητα και έργο επί του δείγματος κατά τη συμπίεση σε σύγκριση με τα επαλειφόμενα τυριά. Την αντίθετη δράση από αυτή του καζεϊνικού νατρίου έχει το νερό του οποίου αύξηση της περιεκτικότητας οδηγεί σε μείωση των τιμών των μετρούμενων ιδιοτήτων. Δηλαδή το νερό δρα ως πλαστικοποιητής. Την ίδια επίδραση έχουν το καζεϊνικό

νάτριο και το νερό και στον συντελεστή ιξώδους ( $G''$ ). Όσον αφορά το σογιέλαιο, ο ρόλος του δεν είναι ξεκάθαρος αφού επηρεάζει ελάχιστα τις ρεολογικές ιδιότητες τυριών, άλλοτε θετικά όπως την ευθραυστότητα και τον συντελεστή ιξώδους, και άλλοτε αρνητικά έως και καθόλου όπως συμβαίνει με τις ιδιότητες του ορίου διαρροής, της σκληρότητας και των έργων 1 και 2 κατά τη συμπίεση των δειγμάτων.

- Στις φυσικοχημικές ιδιότητες των τυριών που μελετήθηκαν περιλαμβάνονταν το χρώμα, το pH και το μέγεθος των λιποσφαιρίων. Σχετικά με το χρώμα των τυριών, τα δείγματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νερό και χαμηλότερη περιεκτικότητα σε σογιέλαιο και καζεϊνικό νάτριο έχουν μεγαλύτερη φωτεινότητα ενώ αυτά που περιέχουν περισσότερο σογιέλαιο και καζεϊνικό νάτριο έχουν ελαφρά πιο κίτρινο χρώμα. Το νερό δεν φάνηκε να επιδρά ιδιαίτερα στην κίτρινη απόχρωση των τυριών. Όσον αφορά το pH, τα συστατικά των τυριών αυξάνουν το pH τους με το καζεϊνικό νάτριο να προκαλεί μεγαλύτερη αύξηση σε σύγκριση με το νερό και το σογιέλαιο. Τέλος, το μέγεθος των λιποσφαιρίων φαίνεται να επηρεάζεται θετικά από την περιεκτικότητα των δειγμάτων σε σογιέλαιο και καζεϊνικό νάτριο ενώ αντίθετα το νερό έχει αρνητική δράση.



## 7. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Κατά την διεκπεραίωση των πειραμάτων γεννήθηκαν ιδέες που θα μπορούσαν να δώσουν περαιτέρω ανάπτυξη στο θέμα. Παρακάτω παρατίθενται μερικές από αυτές:

- Παρασκευή και ρεολογική μελέτη βελτιωμένων αναπληρωμάτων τυριού όσον αφορά τη γεύση και την εμφάνιση πράγμα που θα επιτευχθεί με την προσθήκη βελτιωτικών γεύσεων και χρωστικών. Στα προϊόντα αυτά θα είναι δυνατή η οργανοληπτική αξιολόγηση των δειγμάτων και σύγκριση της οργανοληπτικής εξέτασης με τα υπόλοιπα ρεολογικά χαρακτηριστικά
- Προσθήκη σταθεροποιητών ώστε να ελεγχθεί η επίδραση αυτών στις φυσικοχημικές και ρεολογικές ιδιότητες των παραγόμενων προϊόντων
- Επιλογή των επικρατέστερων χημικών συστάσεων και μελέτη της διατηρησιμότητάς τους σε συνθήκες ψύξης χωρίς ή και με την προσθήκη συντηρητικών
- Παρασκευή και ρεολογική μελέτη αναπληρωμάτων τυριού με τις ίδιες μεθόδους, αλλά με την προσθήκη διαφορετικού τύπου λαδιού ή και πρωτεϊνών. Μια πολύ καλή ιδέα είναι η προσθήκη πρωτεϊνών σόγιας αντί καζεϊνικών αλάτων για την παρασκευή καθαρά μη γαλακτοκομικών νηστίσιμων τυριών

## 8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- Εγχειρίδιο χρωματόμετρου Dr Lange
- Κώδικας Τροφίμων - Ποτών (2004), Γενικό Χημείο του Κράτους, Ανώτατο Χημικό Συμβούλιο, Αθήνα
- Παναγιώτου Κ. (1998). Διεπιφανειακά φαινόμενα και κολλοειδή συστήματα, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη
- Ραφαηλίδης Σ.Ν. (1987). Σημειώσεις Μηχανικής Τροφίμων 1. Α.Τ.Ε.Ι.Θ., Θεσσαλονίκη
- Μαντή Α.Ι. (2005). Υγιεινή και τεχνολογία του γάλακτος και των προϊόντων του, Γ' έκδοση, Εκδόσεις Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη

### ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

- Arimi J.M., Duggan E., O'Sullivan M., Lyng J.G., O'Riordan E.D. (2010). Effect of moisture content and water mobility on microwave expansion of imitation cheese, *Food Chemistry*, 121, 509–516
- Bachmann H.P. (2001). Cheese analogues: a review, *International Dairy Journal*, 11, 505–515
- Benezech T., Maingonnat J.F. (1993). Characterization of the rheological properties of yogurt- A review, *Journal of Food Engineering*, 21, 447–472
- Borwankar R.P. (1992). Food texture and Rheology: A tutorial review *Journal of Food Engineering*, 16, 1–16
- Bourne M.C. (1992). Calibration of rheological techniques used for foods, *Journal of Food Engineering*, 16, 151–163
- Branen A.L., Davidson P.M., Salminen S. (1990). Food additives. 347-363, Dekker, M., Inc., New York
- Bryant A., Ustunol Z., Steffe J. (2006). Texture of Cheddar Cheese as Influenced by Fat Reduction, *Journal of Food Science*, 60, 1216–1219
- Canovas B., Kokini, Ma, Ibarz (1996). The rheology of semi liquid foods, *Advances in food and nutrition research*, 39
- Chavan R.S., Jana A. (2007). Cheese substitutes: an alternative to natural cheese - A review, *International Journal of Food Science, Technology & Nutrition*, 2, 25-39
- Cunha C. R., Dias A. I., Viotto W. H. (2009). Microstructure, texture, color and sensory evaluation of a spreadable processed cheese analogue made with vegetable fat, *Food Research International* 43, 723–729
- Daubert C.R, Foegeding E.A. (2003). Rheological principles for food analysis, *Food Analysis*, 541-554
- Del Nobile A.M., Chillo S., Mentana A., Baiano A. (2006). Use of the generalized Maxwell model for describing the stress relaxation behavior of solid – like foods. *Journal of Food Engineering*, 78, 978-983
- Dickinson E., Golding M. (1997). Rheology of sodium caseinate stabilized oil-in-water emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 191, 166-176

- Dickinson E., Golding M., Malcolm J. W. Povey (1996). Creaming and flocculation of oil-in-water emulsions containing sodium caseinate, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 185, 515–529
- Dickinson E. (1999). Caseins in emulsions: interfacial properties and interactions, *International Dairy Journal*, 9, 305-312
- Dimitreli G., Thomareis A.S. (2007). Effect of chemical composition on the linear viscoelastic properties of spreadable-type processed cheese, *Journal of Food Engineering*, 84, 368-374
- El-Bakry M. (2012). Salt in cheese: A review, *Current research in dairy sciences*, 4, 1-5
- Gwartney E.A., Foegeding E.A., Larick D.K. (2006). The Texture of Commercial Full-Fat and Reduced-Fat Cheese, *Journal of Food Science* 67, 812–816
- Hennelly P.J., Dunne P.G., O’Sullivan M., O’Riordan D. (2005). Increasing the moisture content of imitation cheese: effects on texture, rheology and microstructure, *European Food Research and Technology*, 220, 415-420
- Hosseini M., Najafi M.B.H., Mohebbi M. (2014). Modification in the functional properties of sodium caseinate-based imitation cheese through use of whey protein and stabilizer, *Journal of Agriculture Science Technology*, 16, 1313-1324
- Jana A. H., Upadhyay K. G. (2003). Mozzarella cheese analogue: A review, *Journal of food science and technology*, 40, 1-10
- Johnson M.E., Kapoor R., McMahon D.J., McCoy D.R., Narasimmon R.G. (2009). Reduction of sodium and fat levels in natural and processed cheeses: scientific and technological aspects, *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 8
- Kapoor R., Metzger L.E. (2008). Process cheese: scientific and technological aspects - A review, *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 7
- Konstance, R. P., Holsinger, V. H. (1992). Development of rheological test methods for cheese, *Food Technology*, 46, 105-109
- Lee S.K., Anema S., Klostermeyer H. (2004). The influence of moisture content on the rheological properties of processed cheese spreads, *International journal of food science & Technology*, 39, 763–771
- Lissant, K. J. (1974). Food emulsions and emulsion technology, 253 – 258, Marcel Dekker, New York
- Lobato-Calleros C., Vernon-Carter E.J. (1998). Microstructure and texture of cheese analogs containing different types of fat, *Journal of Texture Studies* 29, 569-586
- Luyten H. (1988). The rheological and fracture properties of Gouda cheese, *Wageningen Agricultural university, The Netherlands*
- 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

- Mulsow B.B., Jaros D., Rohm H. (2007). Processed Cheese and Cheese Analogues, Tamime A. Dr, Structure of Dairy Products, Blackwell Publishing Ltd
- O'Callaghan D. J., Guinee T. P. (2004). Rheology and texture of cheese. In Fox P.F., McSweeney P.L.H., Cogan T.P. (Eds.), Cheese: Chemistry, physics and microbiology, General aspects, 1, 511-540, London, New York, Elsevier Applied Science.
- O' Dwyer S.P., O' Beirne D., Ní Eidhin D., O' Kennedy B.T. (2013). Effects of sodium caseinate concentration and storage conditions on the oxidative stability of oil-in-water emulsions, *Food Chemistry*, 138, 1145–1152
- Półtorak A., Wyrwicz J., Moczowska M., Marcinkowska-Lesiak M., Stelmasiak A., Ulanicka U., Zalewska M., Wierzbicka A., Da-Wen Sun (2014). Correlation between instrumental texture and color quality attributes with sensory analysis of selected cheeses as affected by fat contents, *International Journal of Food Science & Technology*, 50, 999–1008
- Robins M., Watson A.D., Wilde P.J. (2002). Emulsions – creaming and Rheology, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7, 419-425
- Shukla A., Rizvi S.S.H., Bartsch J.A. (1995). Rheological characterization of butter using lubricated squeezing flow, *Journal of Texture Studies*, 26, 313-323
- Steffe J.F. (1996). Rheological methods in food process engineering, *Freeman Press, USA*
- Subramanian R., Gunasekaran S. (1997). Small amplitude oscillatory shear studies on mozzarella cheese PART I: Region of linear viscoelasticity, *Journal of Texture Studies*, 28, 633-642
- Tan H.L., McGrath K.M. (2012). Na-caseinate/oil/water systems: Emulsion morphology diagrams, *Journal of Colloid and Interface Science*, 38148–58
- Terpstra M.E.J., Janssen A.M., Van Der Lindene E. (2007), Exploring Imperfect Squeezing Flow Measurements in a Teflon Geometry for Semisolid Foods, *Journal of Food Science*, 72, 492-502
- Ye A., Hewitt S. (2008). Phase structures impact the rheological properties of rennet-casein-based imitation cheese containing starch, *Food Hydrocolloids*

### HAЕKTPONIKH

- <http://en.wikipedia.org>
- <http://www.hunterlab.com>
- [http://petrowiki.org/Oil\\_emulsions](http://petrowiki.org/Oil_emulsions)

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α: Εφαρμογή της Πολλαπλής Παλινδρόμησης στα συστατικά και τις μεταβλητές των φυσικοχημικών και ρεολογικών ιδιοτήτων.

### A1: Regression for Mixtures: ΧΡΩΜΑ (L\*) versus soya oil; water; ...

Estimated Regression Coefficients for ΧΡΩΜΑ (L\*) (component proportions)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
soya oil	-339,1	108,49	*	*	460,3
water	206,2	26,76	*	*	349,1
caseinates	-336,8	88,76	*	*	458,1
soya oil*caseinates	2451,0	586,89	4,18	0,001	583,0

\* NOTE \* Coefficients are calculated for coded process variables.

S = 3,87580      PRESS = 427,353  
R-Sq = 65,56%      R-Sq(pred) = 34,68%      R-Sq(adj) = 58,67%

### A2: Regression for Mixtures: ΧΡΩΜΑ (b\*) versus soya oil; water; ...

Estimated Regression Coefficients for ΧΡΩΜΑ (b\*) (component proportions)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
soya oil	9,7335	1,7001	*	*	12,71
water	0,0129	0,7223	*	*	28,10
caseinates	11,6771	2,0290	*	*	26,87

\* NOTE \* Coefficients are calculated for coded process variables.

S = 0,347061      PRESS = 2,64651  
R-Sq = 71,41%      R-Sq(pred) = 55,14%      R-Sq(adj) = 67,33%

### A3: Regression for Mixtures: pH versus soya oil; water; caseinates; type

Estimated Regression Coefficients for pH (component proportions)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
soya oil	4,465	0,2665	*	*	10,23
water	4,374	0,1278	*	*	29,34
caseinates	8,138	0,3219	*	*	22,20

\* NOTE \* Coefficients are calculated for coded process variables.

S = 0,0638581      PRESS = 0,0887932  
R-Sq = 84,68%      R-Sq(pred) = 79,15%      R-Sq(adj) = 82,76%

### A4: Regression for Mixtures: ΜΕΓΕΘΟΣ ΛΙΠΟΣΦΑΙ versus soya oil; water;

...

Estimated Regression Coefficients for ΜΕΓΕΘΟΣ ΛΙΠΟΣΦΑΙΡΙΩΝ (component proportions)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
soya oil	1,880	0,6643	*	*	9,962
water	-1,373	0,3225	*	*	30,868
caseinates	5,251	0,8974	*	*	30,463

\* NOTE \* Coefficients are calculated for coded process variables.

S = 0,148105      PRESS = 0,397662  
R-Sq = 73,23%    R-Sq(pred) = 65,34%    R-Sq(adj) = 69,41%

### **A5: Regression for Mixtures: OPIO ΔΙΑΠΠΟΗ versus soya oil; water; caseinates**

Estimated Regression Coefficients for OPIO ΔΙΑΠΠΟΗ (component proportions)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
soya oil	-59,23	31,03	*	*	12,71
water	-70,18	13,18	*	*	28,10
caseinates	400,29	37,03	*	*	26,87

S = 6,33388      PRESS = 812,387  
R-Sq = 87,64%    R-Sq(pred) = 82,12%    R-Sq(adj) = 85,87%

### **A6: Regression for Mixtures: ΕΥΘΠΑΥΣΤΟΤΗΤΑ versus soya oil; water; ...**

Estimated Regression Coefficients for ΕΥΘΠΑΥΣΤΟΤΗΤΑ (component proportions)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
soya oil	20,24	13,444	*	*	12,71
water	-80,83	5,712	*	*	28,10
caseinates	288,80	16,046	*	*	26,87

\* NOTE \* Coefficients are calculated for coded process variables.

S = 2,74459      PRESS = 153,650  
R-Sq = 95,87%    R-Sq(pred) = 93,98%    R-Sq(adj) = 95,28%

### **A7: Regression for Mixtures: ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ 1 versus soya oil; water; ...**

Estimated Regression Coefficients for ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ 1 (component proportions)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
soya oil	-3,1	68,04	*	*	10,23
water	-291,2	32,64	*	*	29,34
caseinates	1166,7	82,19	*	*	22,20

\* NOTE \* Coefficients are calculated for coded process variables.

S = 16,3055      PRESS = 6358,88  
R-Sq = 91,83%    R-Sq(pred) = 87,79%    R-Sq(adj) = 90,81%

### **A8: Regression for Mixtures: ΕΡΓΟ 2 versus soya oil; water; caseinates; type**

Estimated Regression Coefficients for ΕΡΓΟ 1 (component proportions)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
soya oil	0,358	0,15334	*	*	10,23
water	-1,041	0,07356	*	*	29,34
caseinates	3,875	0,18524	*	*	22,20

\* NOTE \* Coefficients are calculated for coded process variables.

S = 0,0367469    PRESS = 0,0312741  
R-Sq = 96,08%    R-Sq(pred) = 94,33%    R-Sq(adj) = 95,59%

### **A9: Regression for Mixtures: EPFO 2 versus soya oil; water; caseinates; type**

Estimated Regression Coefficients for EPFO 2 (component proportions)

Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
soya oil	0,1314	0,09570	*	*	10,43
water	-0,3535	0,04509	*	*	28,09
caseinates	1,1918	0,11835	*	*	22,44

\* NOTE \* Coefficients are calculated for coded process variables.

S = 0,0224182    PRESS = 0,0112362  
R-Sq = 86,67%    R-Sq(pred) = 80,13%    R-Sq(adj) = 84,89%

### **A10: Regression for Mixtures: s.ixwdous versus soya oil; water; ...**

Estimated Regression Coefficients for s.ixwdous (component proportions)

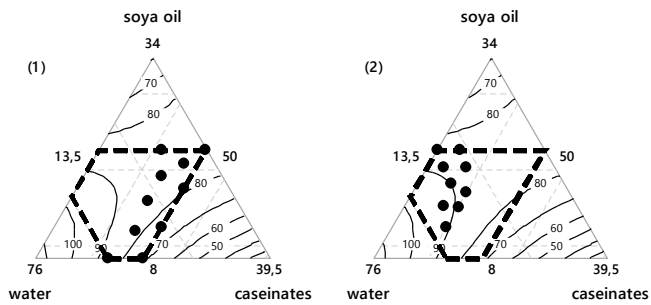
Term	Coef	SE Coef	T	P	VIF
soya oil	25657	12077	*	*	10,919
water	-30610	8799	*	*	72,255
caseinates	105037	27425	*	*	83,744
caseinates*type	13868	5916	2,34	0,033	3,897

\* NOTE \* Coefficients are calculated for coded process variables.

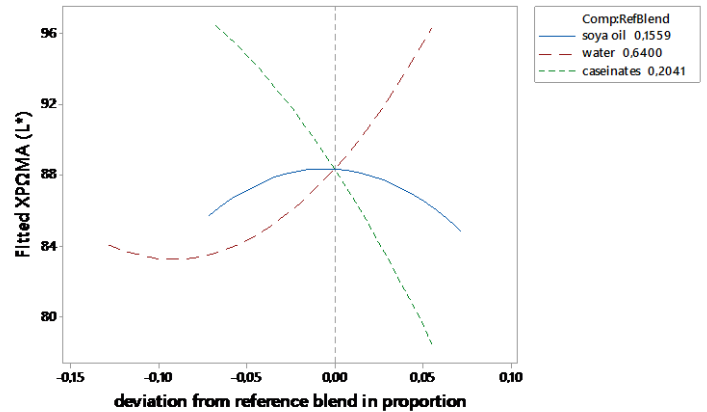
S = 2801,13    PRESS = 202987522  
R-Sq = 58,05%    R-Sq(pred) = 27,65%    R-Sq(adj) = 49,66%

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: Γραφήματα ισοϋψών καμπυλών που δείχνουν την επίδραση των συστατικών στις φυσικοχημικές και ρεολογικές ιδιότητες και ιχνογράμματα της απόκρισης των ιδιοτήτων αυτών.**

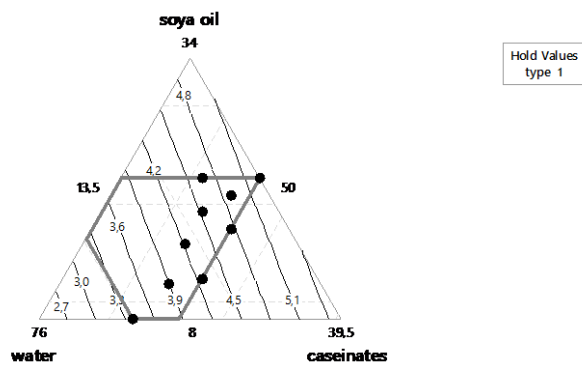
**Multiple Mixture Contour Plot for ΧΡΩΜΑ (L\*)**  
(component amounts)



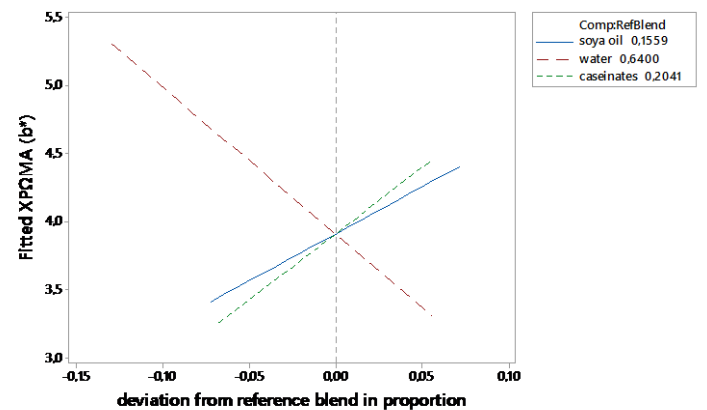
**Cox Response Trace Plot**



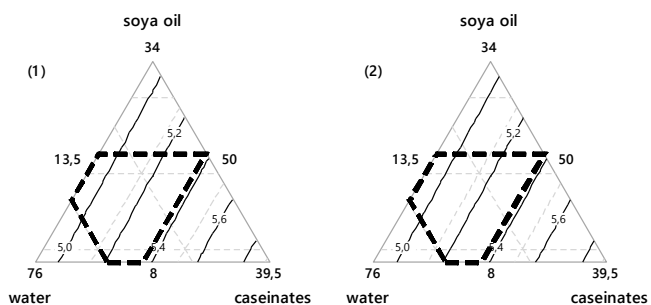
**Mixture Contour Plot of ΧΡΩΜΑ (b\*)**  
(component amounts)



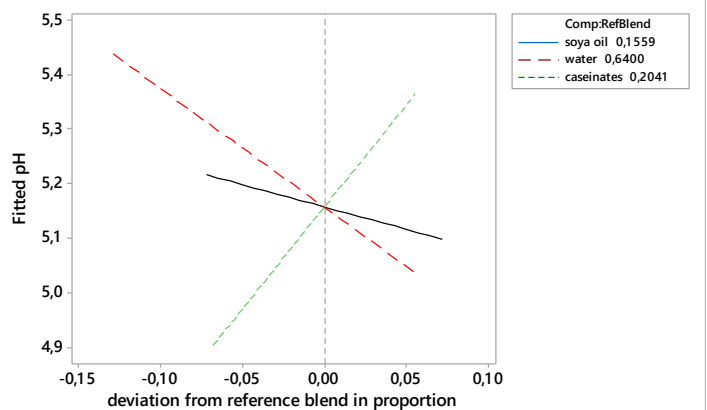
**Cox Response Trace Plot**



**Multiple Mixture Contour Plot for pH**  
(component amounts)

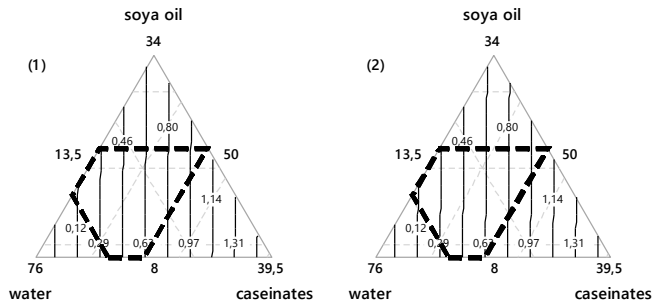


**Cox Response Trace Plot**

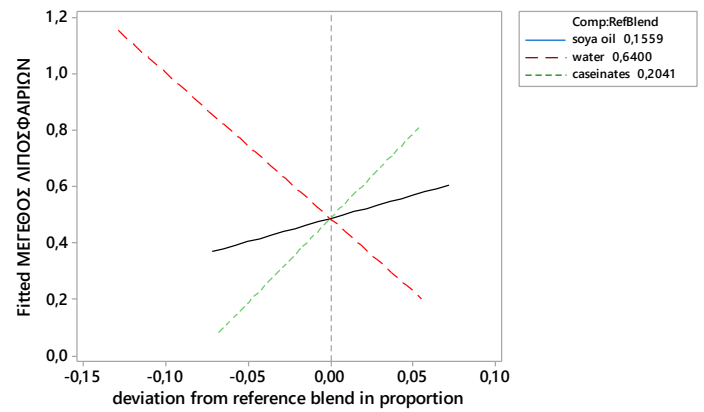




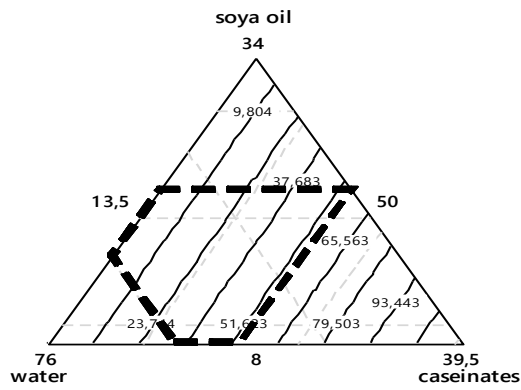
**Multiple Mixture Contour Plot for ΜΕΓΕΘΟΣ ΛΙΠΟΣΦΑΙΡΙΩΝ**  
(component amounts)



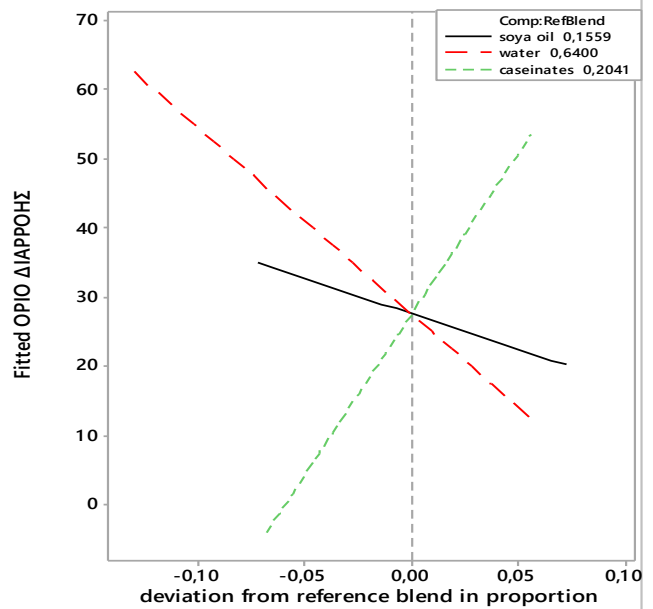
**Cox Response Trace Plot**



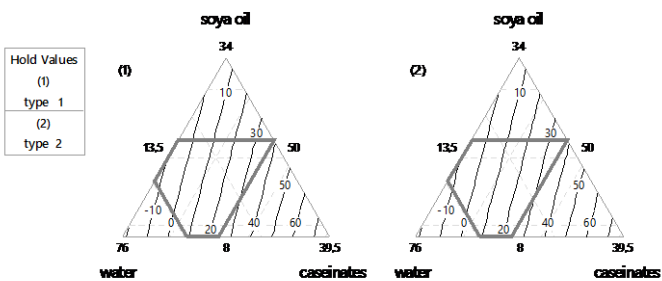
**Mixture Contour Plot of ΟΠΙΟ ΔΙΑΡΡΟΗΣ**  
(component amounts)



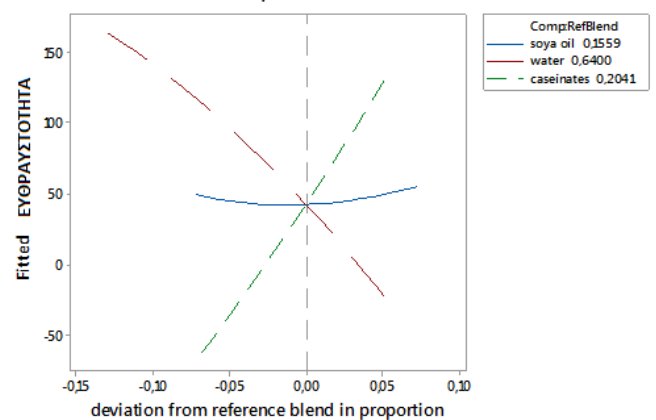
**Cox Response Trace Plot**



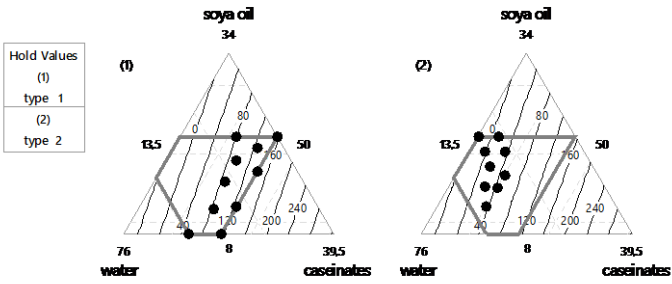
**Multiple Mixture Contour Plot for ΕΥΘΡΑΥΣΤΟΤΗΤΑ**  
(component amounts)



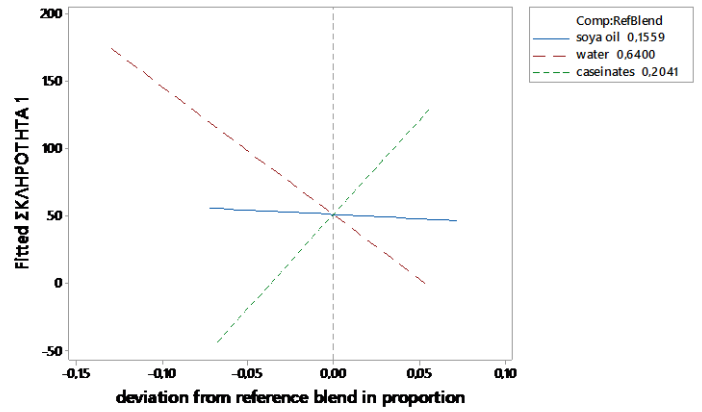
**Cox Response Trace Plot**



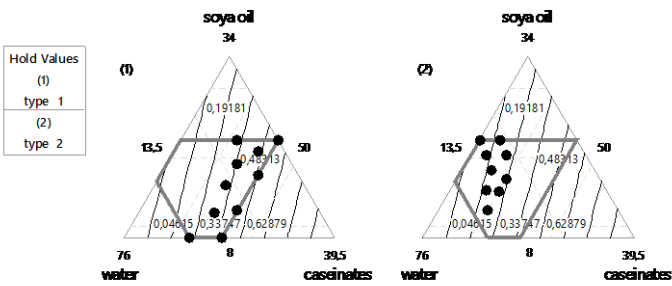
**Multiple Mixture Contour Plot for ΣΚΑΗΡΟΤΗΤΑ 1**  
(component amounts)



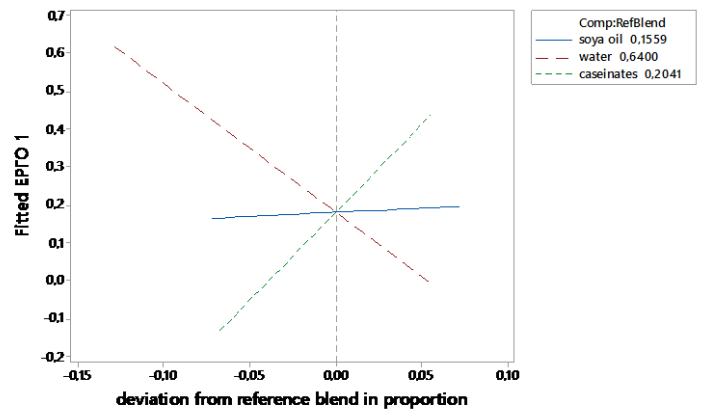
**Cox Response Trace Plot**



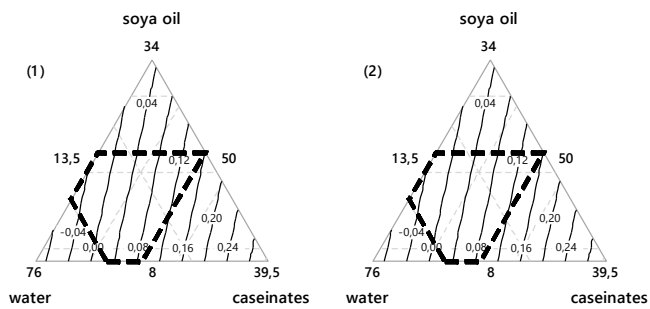
**Multiple Mixture Contour Plot for ΕΡΤΟ 1**  
(component amounts)



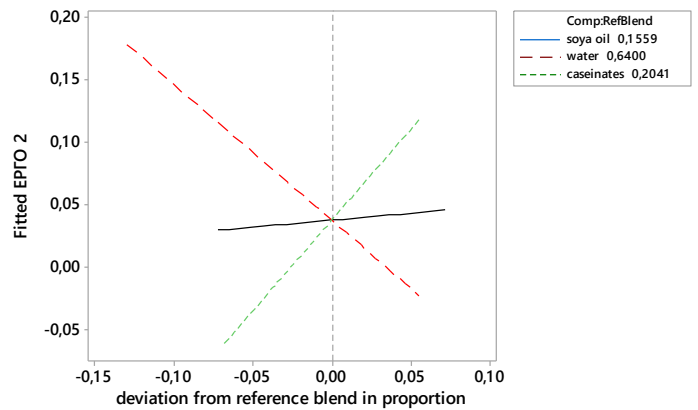
**Cox Response Trace Plot**



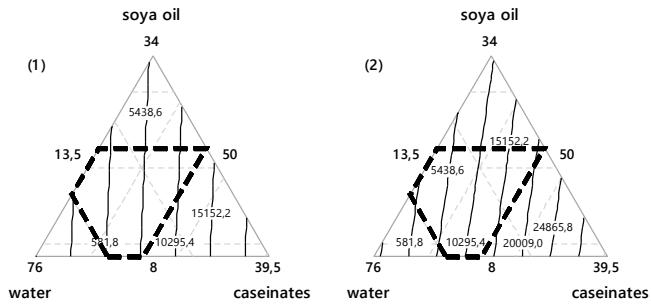
**Multiple Mixture Contour Plot for ΕΡΤΟ 2**  
(component amounts)



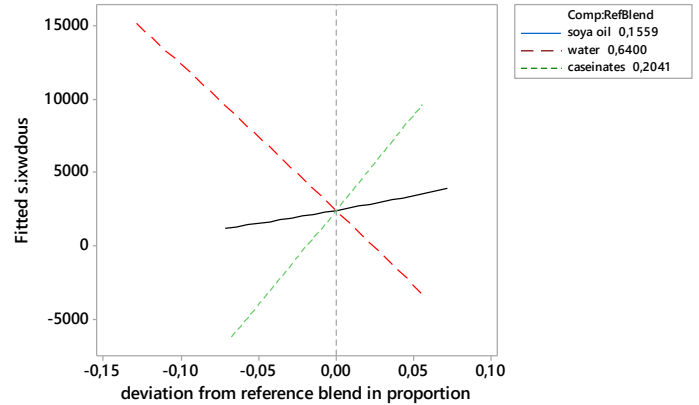
**Cox Response Trace Plot**



Multiple Mixture Contour Plot for s.ixwdous  
(component amounts)

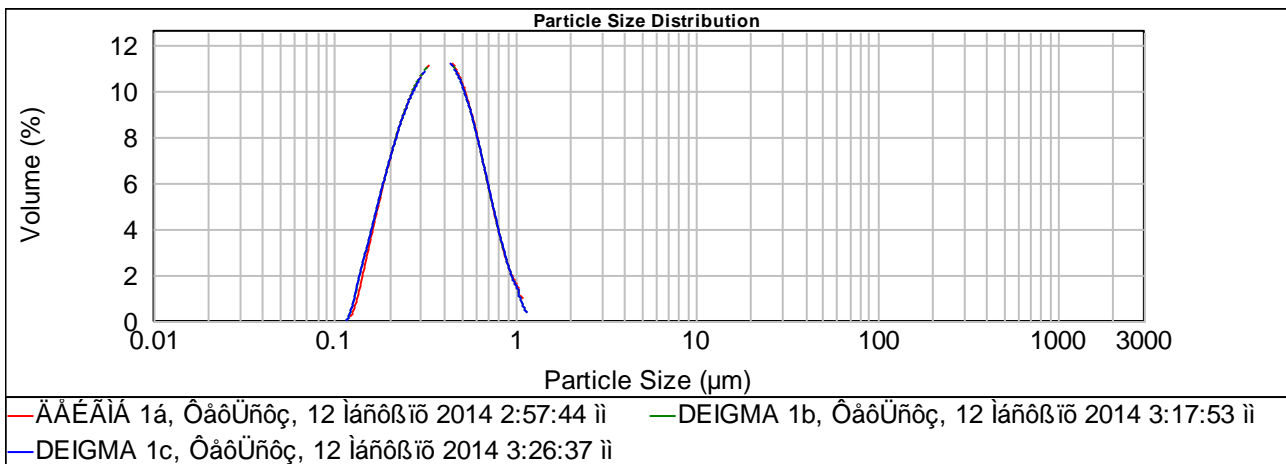


Cox Response Trace Plot

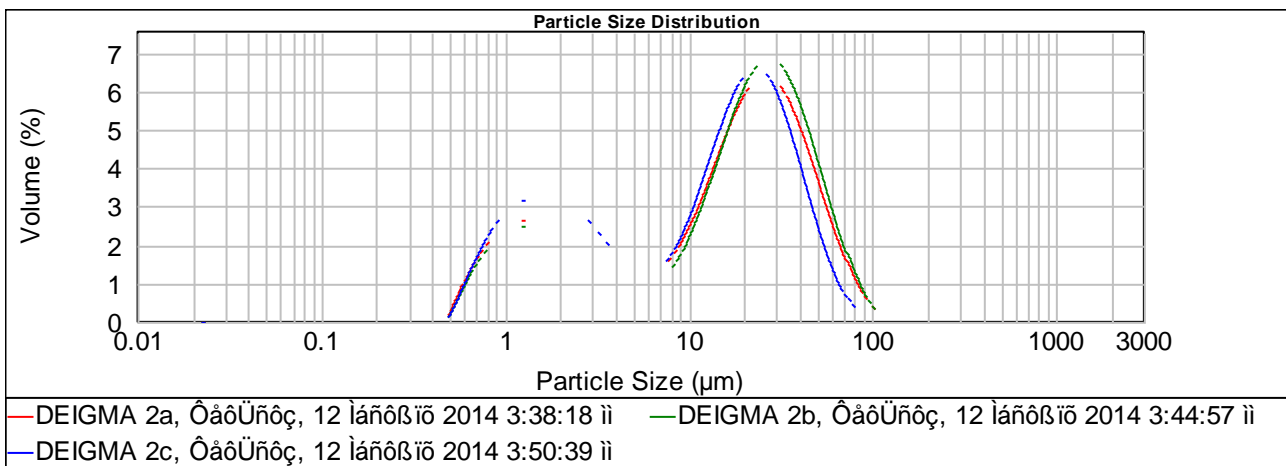


**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ: Γραφήματα κατανομής μεγέθους λιποσφαιρίων (από Mastersizer)**

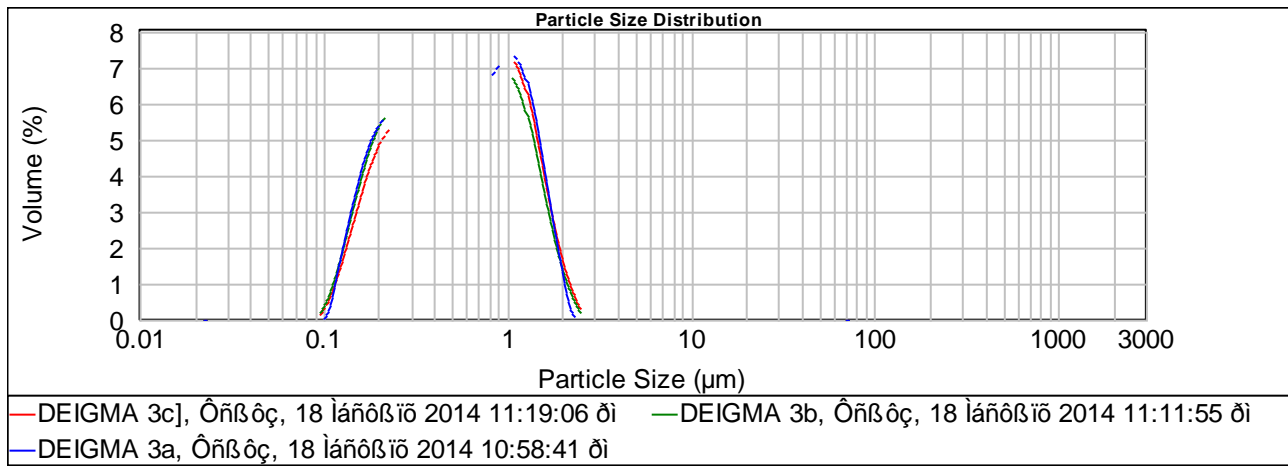
**ΔΕΙΓΜΑ 1:**



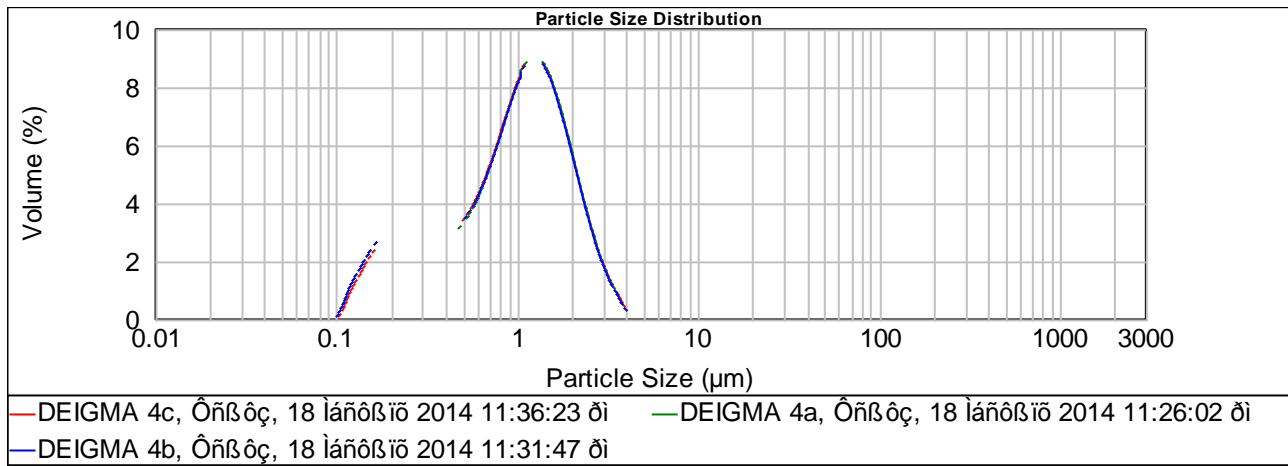
**ΔΕΙΓΜΑ 2:**



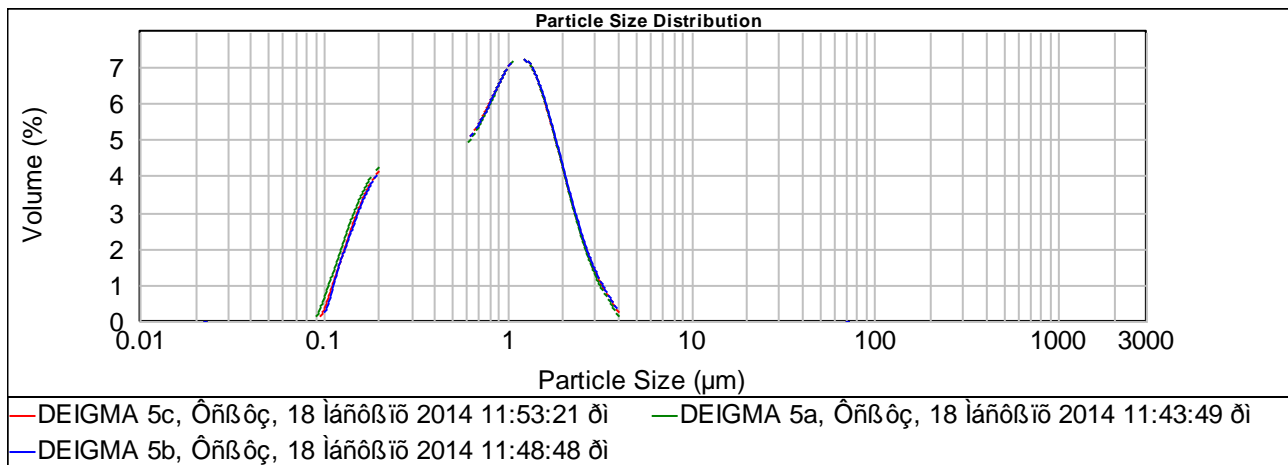
### ΔΕΙΓΜΑ 3:



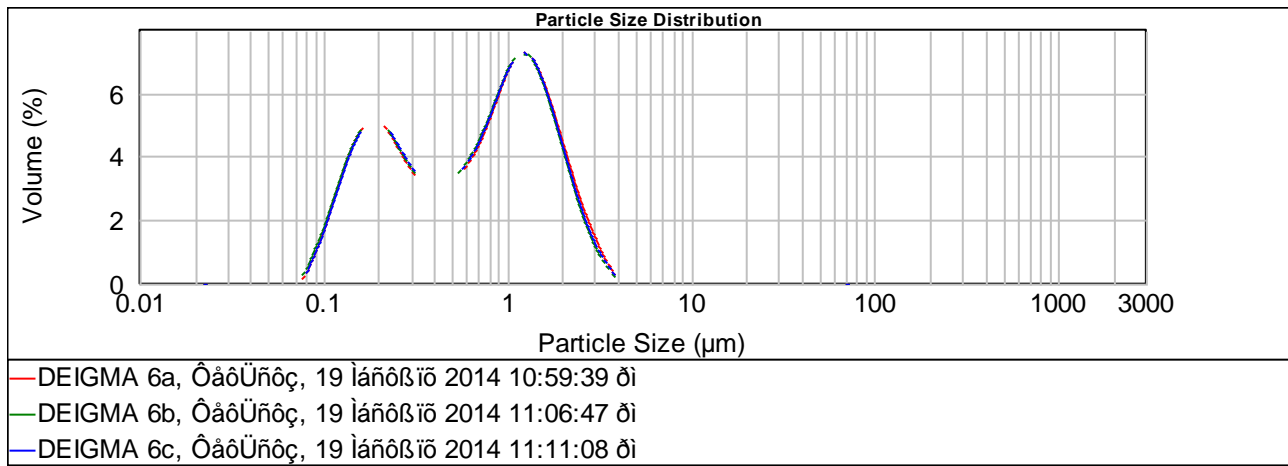
### ΔΕΙΓΜΑ 4:



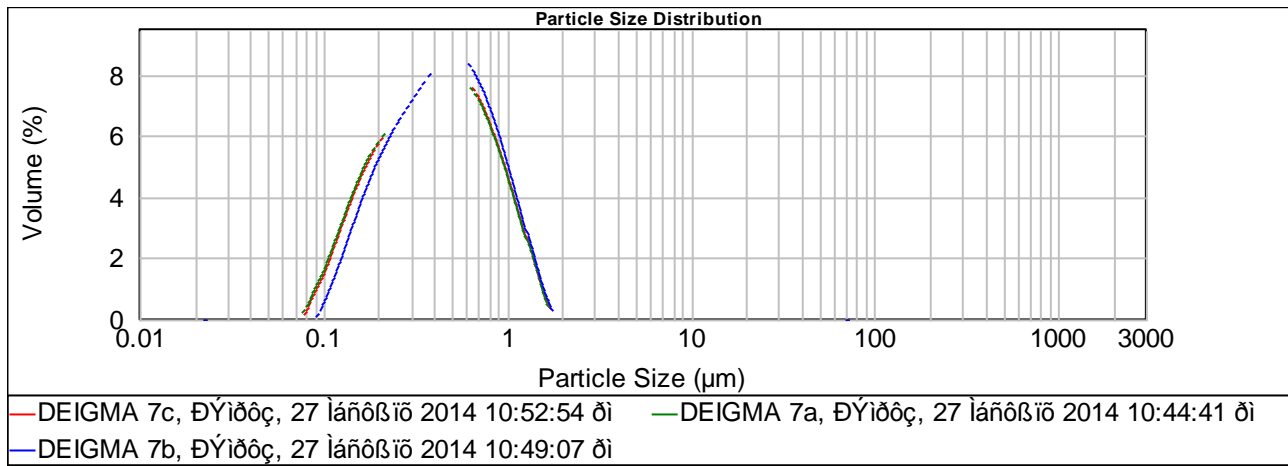
### ΔΕΙΓΜΑ 5:



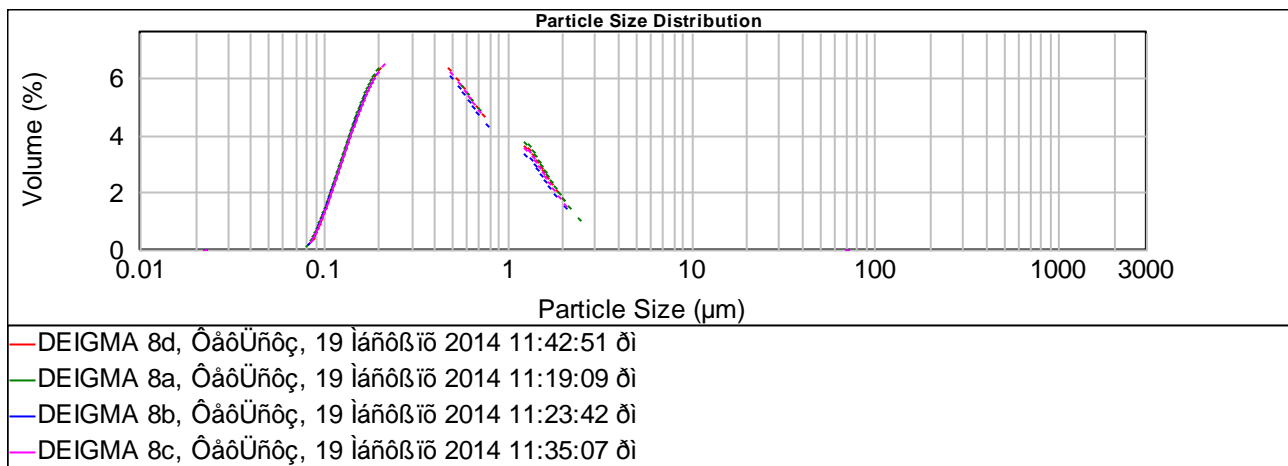
### ΔΕΙΓΜΑ 6:



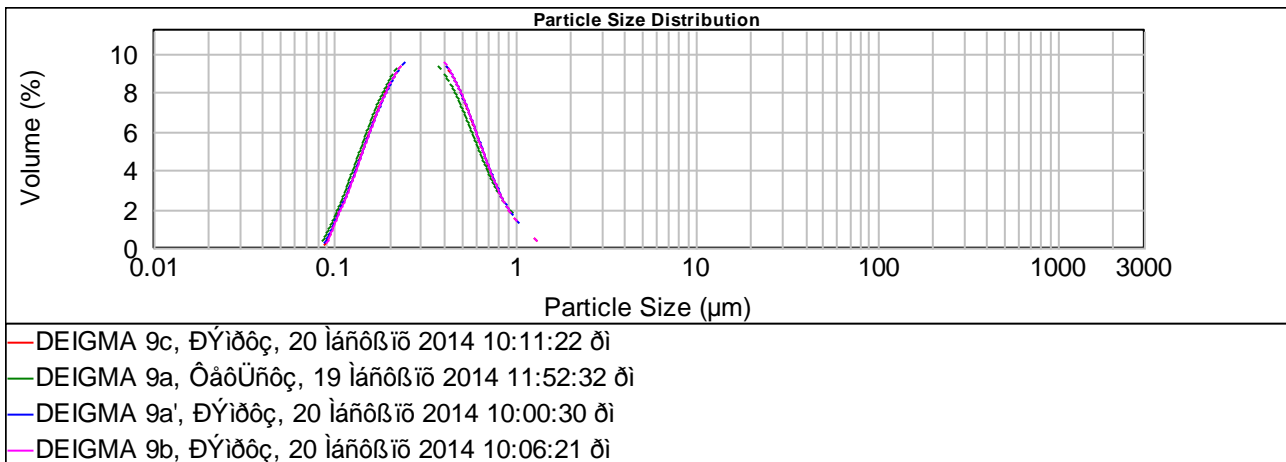
### ΔΕΙΓΜΑ 7:



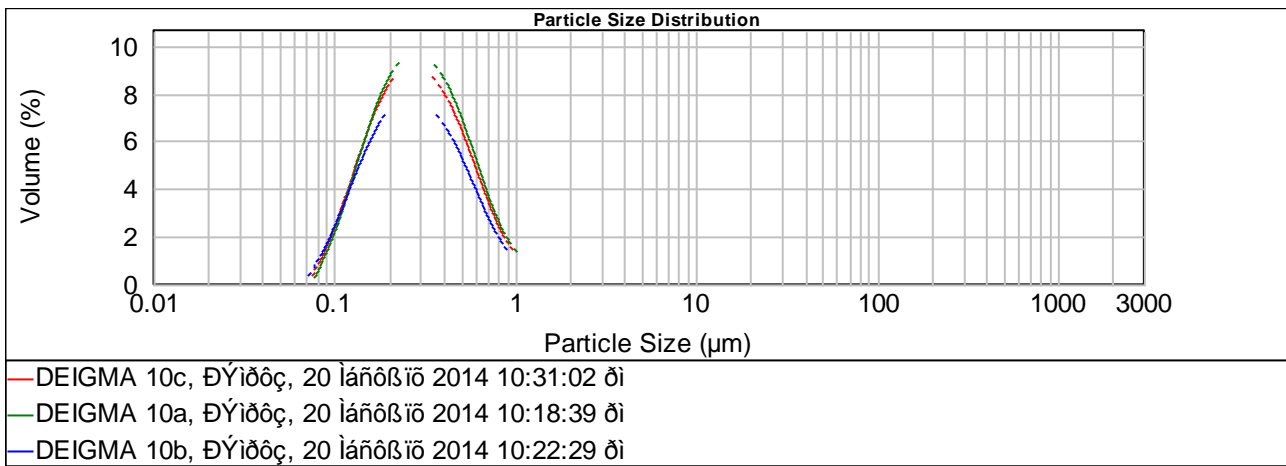
### ΔΕΙΓΜΑ 8:



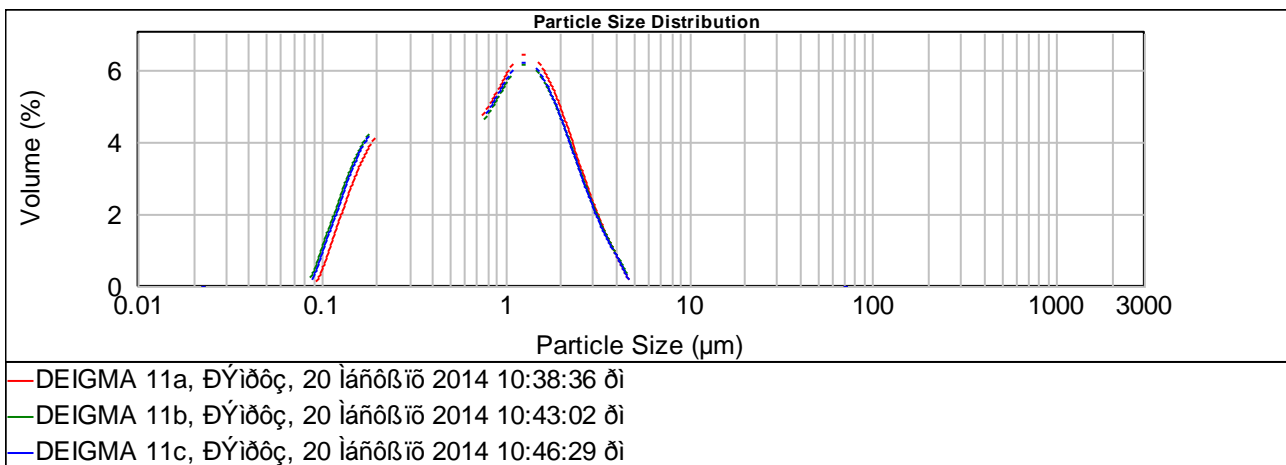
### ΔΕΙΓΜΑ 9:



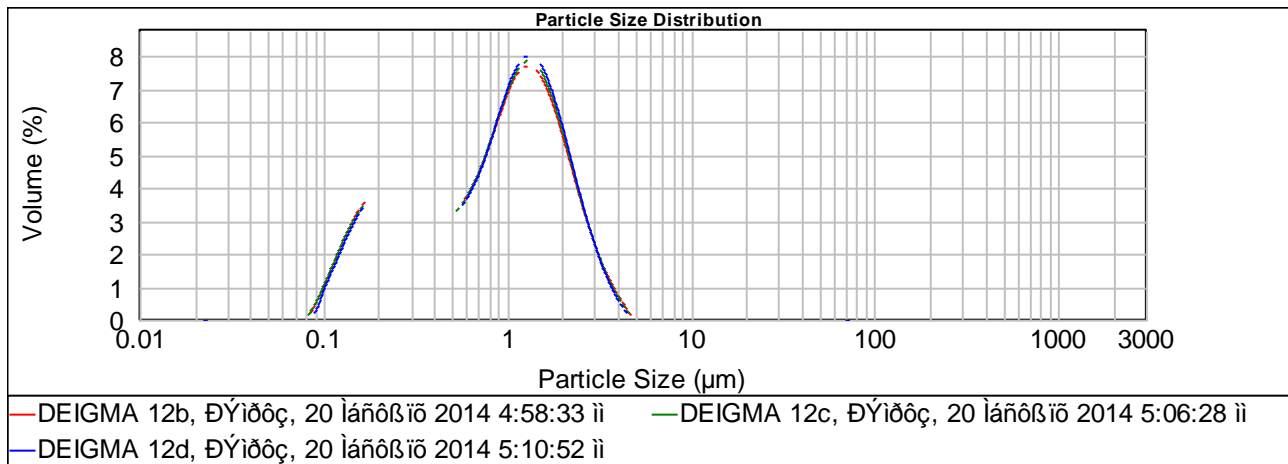
### ΔΕΙΓΜΑ 10:



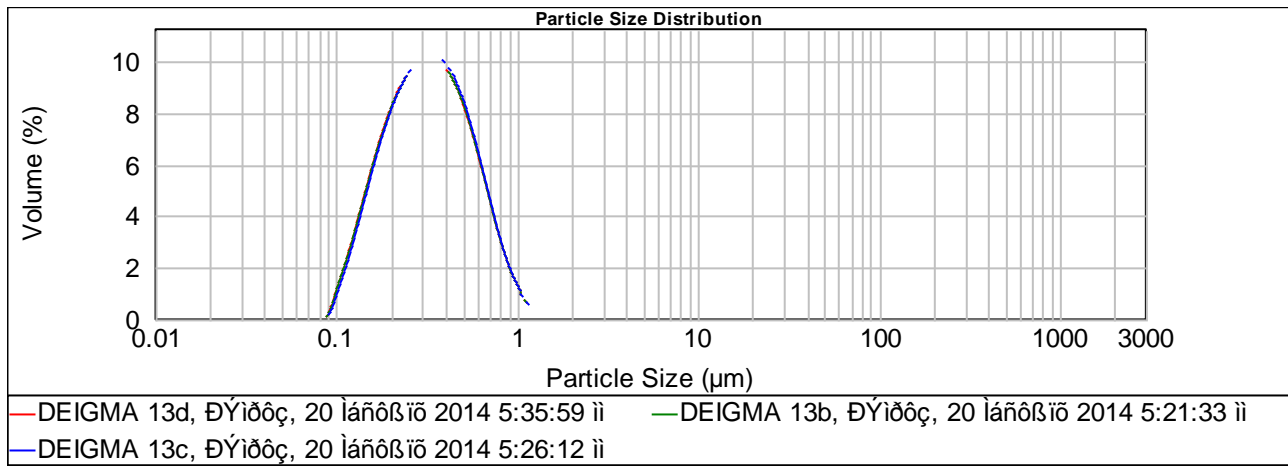
### ΔΕΙΓΜΑ 11:



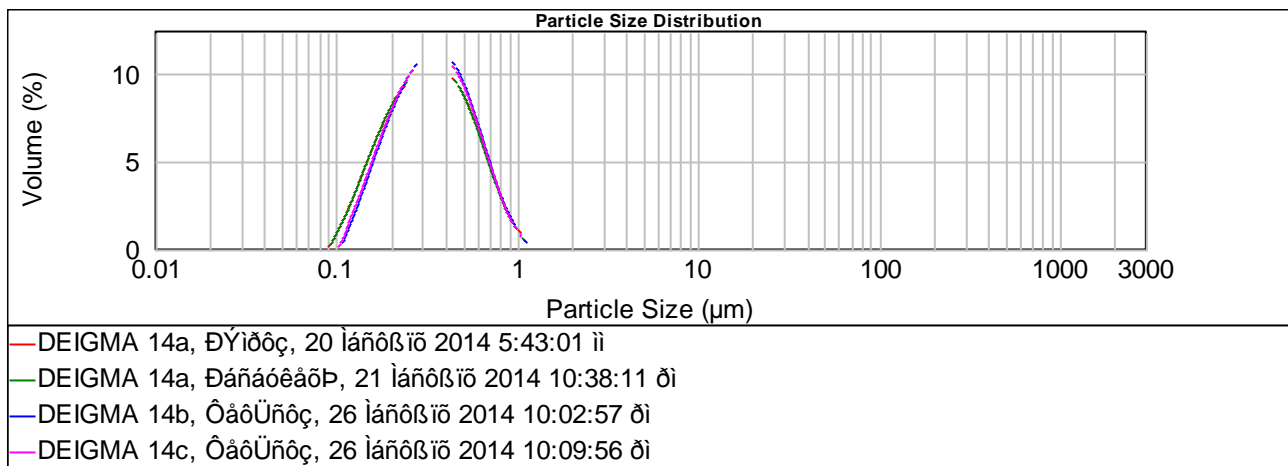
### ΔΕΙΓΜΑ 12:



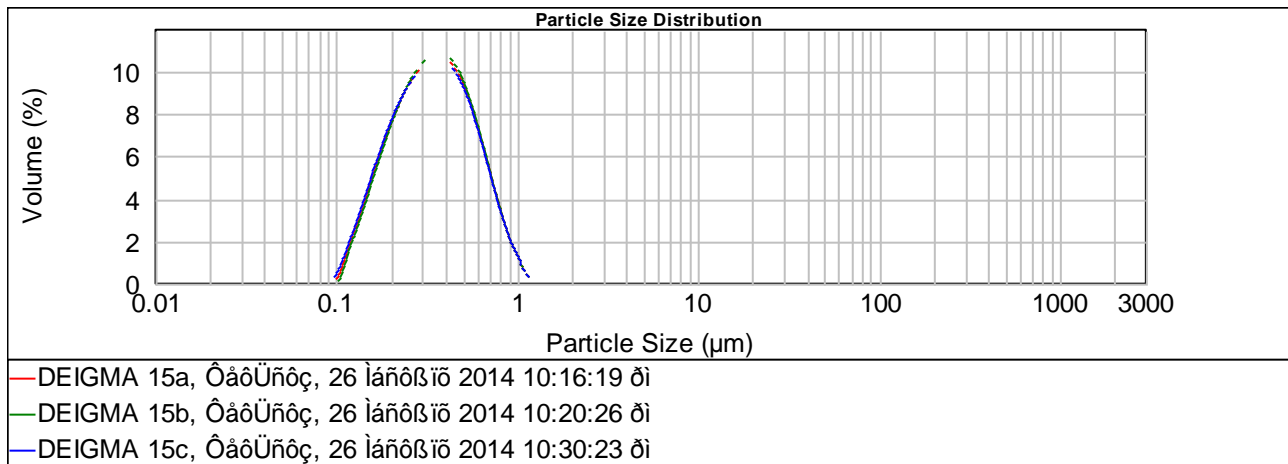
### ΔΕΙΓΜΑ 13:



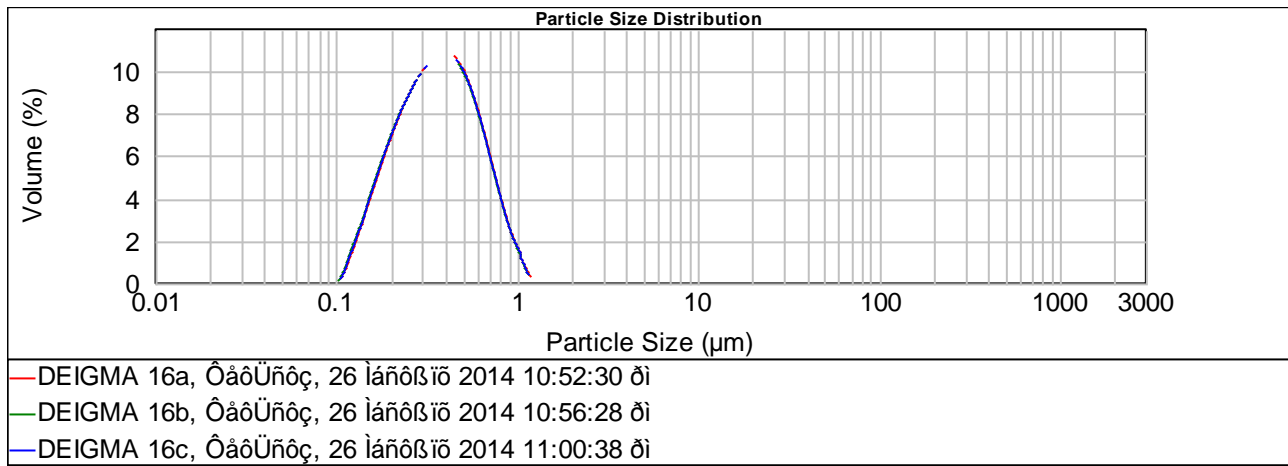
### ΔΕΙΓΜΑ 14:



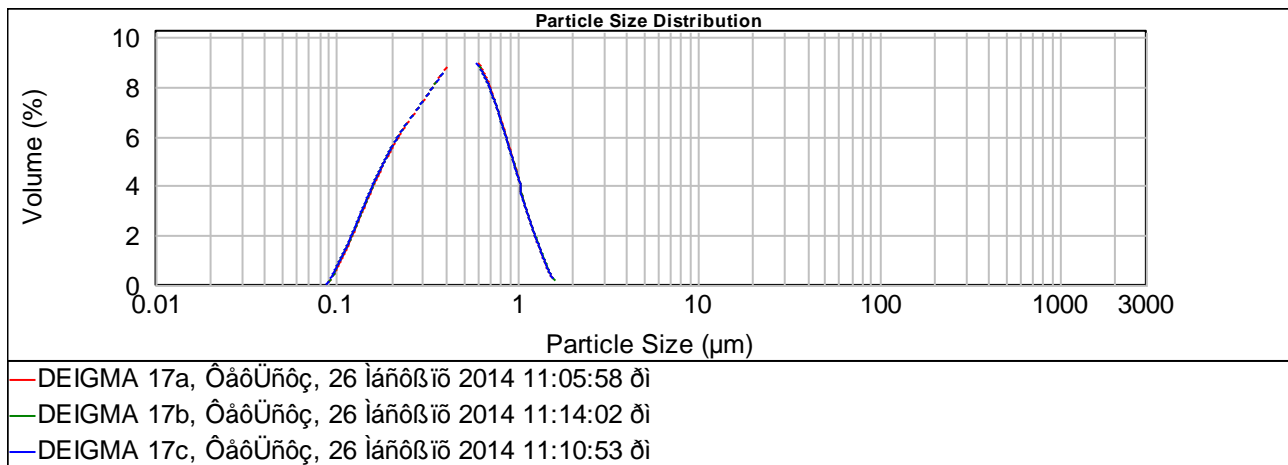
### ΔΕΙΓΜΑ 15:



### ΔΕΙΓΜΑ 16:

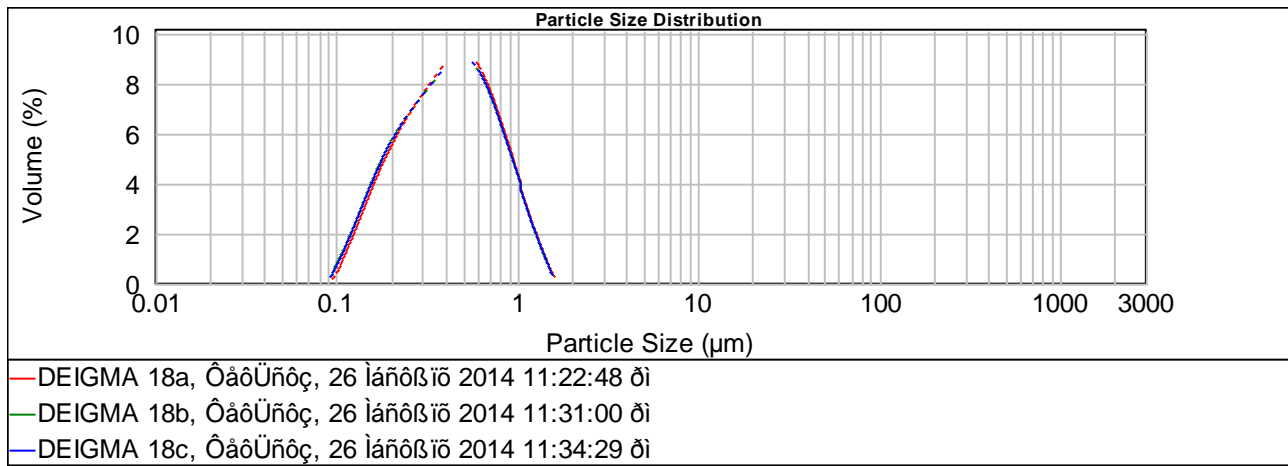


### ΔΕΙΓΜΑ 17:





### ΔΕΙΓΜΑ 18:



### ΔΕΙΓΜΑ 19:

