

ΤΕΙ ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
«ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ Η ΧΡΗΣΗ ΤΟΥΣ»



ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ ΦΟΙΤΗΤΗ: ΑΝΑΔΙΩΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

Αρ. Μητρώου: 2014080

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΖΑΚΥΝΘΙΝΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΚΑΛΑΜΑΤΑ

ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ 2018

*Αφιερώνω την παρούσα πτυχιακή
στους γονείς μου και στον αδερφό μου*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα έρευνα αποτελεί πτυχιακή εργασία , του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΤΕΙ Πελοποννήσου. Με την ολοκλήρωσή της, αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους εκείνους που συνέβαλαν με την αρωγή τους στην περάτωση των σπουδών μου.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της πτυχιακής εργασίας, κ. Γεώργιο Ζακυνθινό, Καθηγητή του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΤΕΙ Πελοποννήσου, για την ανάθεση του θέματος, καθώς και για την καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας. Επίσης τον ευχαριστώ θερμά για την πολύτιμη βοήθεια και κυρίως για την ηθική συμπαράσταση που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια της φοιτητικής μου πορείας.

Τις ευχαριστίες μου εκφράζω επίσης και στους καθηγητές κ. Θεόδωρο Βαρζάκα, κ. Φώτιο Κουτρομπή, κ. Ιωακείμ Σπηλιόπουλο, κ. Σπυρίδωνα Βαμβακά και κ. Ιωάννη Καπόλο για την πολύτιμη βοήθειά τους και τις συμβουλές τους, από την έναρξη των σπουδών μου έως την ολοκλήρωσή τους, καθώς και στην καθηγήτρια και επόπτρια της πρακτικής μου κ. Μαρίνα Παπαδέλλη.

Τέλος η εργασία αυτή δεν θα ήταν δυνατό να ολοκληρωθεί χωρίς τη συμπαράσταση της οικογένειάς μου, την οποία ευχαριστώ θερμά τόσο για την ηθική όσο και για την υλική υποστήριξη που μου παρείχε, όλα τα χρόνια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η γνώση της επιστήμης και της τεχνολογίας των γαλακτωμάτων είναι σημαντική για όσους εργάζονται στη βιομηχανία τροφίμων και σε συναφείς βιομηχανίες για πολλούς λόγους. Πρώτον, πολλά φυσικά και μεταποιημένα τρόφιμα αποτελούνται εν μέρει ή εξ ολοκλήρου από γαλακτώματα ή βρίσκονται σε κατάσταση γαλακτωματοποίησης κατά τη διάρκεια της παραγωγής τους, συμπεριλαμβανομένου του γάλακτος, της κρέμας, των ποτών, των παρασκευασμάτων για βρέφη, των σουπών, των σαλτσών σαλάτας, της μαγιονέζας, των λικέρ "κρεμ", των σαλτών, των γλυκών, των ντιπς, της κρέμας σαλάτας, του παγωτού, των γαλακτοκομικών προϊόντων για τον καφέ, των ειδών επάλειψης, του βουτύρου και της μαργαρίνης. Δεύτερον, τα γαλακτώματα χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο ως συστήματα διασποράς για λειτουργικά συστατικά τροφίμων, όπως χρώματα, γεύσεις, συντηρητικά, βιταμίνες και θρεπτικά συστατικά (Velikov and Pelan 2008, McClements and Li 2010). Τα συστήματα διασποράς με βάση το γαλάκτωμα συνήθως σχεδιάζονται για να εγκλωβίζουν, να προστατεύουν και να απελευθερώνουν αυτά τα λειτουργικά συστατικά έτσι ώστε να βελτιώνουν το χειρισμό τους, τη σταθερότητα ή την αποτελεσματικότητά τους. Τα προϊόντα διατροφής με βάση το γαλάκτωμα και τα συστήματα διασποράς παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα φυσικοχημικών, αισθητηριακών και βιολογικών χαρακτηριστικών ανάλογα με τα είδη των συστατικών και τις συνθήκες επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία τους. Παρά την ποικιλομορφία αυτή, υπάρχουν πολλά υποκείμενα χαρακτηριστικά που είναι κοινά για αυτή την ομάδα προϊόντων που τα καθιστά ικανά να μελετηθούν από επιστημονική άποψη γνωστή ως επιστήμη γαλακτωμάτων, η οποία συνδυάζει πτυχές της φυσικής, της χημείας, της βιολογίας και της μηχανικής.

Αντικείμενο λοιπόν της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των γαλακτωμάτων, των μηχανισμών αποσταθεροποίησής τους, των ιδιοτήτων τους καθώς και της ανάλυσης των συστατικών τους, δηλαδή των λιπαρών και των γαλακτωματοποιητών.

Λέξεις – Κλειδιά: γαλακτώματα τροφίμων, λίπη και έλαια, γαλακτωματοποιητές

ABSTRACT

Knowledge of the science and technology of emulsions is important for those working in the food and related industries for a number of reasons. First, many natural and processed foods consist either partly or wholly as emulsions, or have been in an emulsified state sometime during their production, including milk, cream, beverages, infant formula, soups, cake batters, salad dressings, mayonnaise, cream liqueurs, sauces, deserts, dips, salad cream, ice cream, coffee whitener, spreads, butter, and margarine. Second, emulsions are increasingly being utilized as delivery systems for functional food ingredients, such as colors, flavors, preservatives, vitamins, and nutraceuticals (Velikov and Pelan 2008, McClements and Li 2010). Emulsion-based delivery systems are usually designed to encapsulate, protect, and release these functional ingredients so as to improve their handling, stability, or efficacy. Emulsion-based food products and delivery systems exhibit a wide range of physicochemical, sensory, and biological characteristics depending on the kinds of ingredients and processing conditions used to create them. Despite this diversity, there are a number of underlying features that are common to this group of products that makes them amenable to study by the scientific discipline known as emulsion science, which combines aspects of physics, chemistry, biology, and engineering.

The aim of this diploma thesis is to study the emulsions, their destabilization mechanisms, their properties as well as the analysis of their components, such as fats and oils and emulsifiers.

Keywords: food emulsions, fats and oils, emulsifiers

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	5
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ	9
1.1. Ορισμός γαλακτωμάτων.....	9
1.2 Συστατικά Γαλακτωμάτων.....	11
1.3 Ιδιότητες Γαλακτωμάτων.....	12
1.3.1 Κλάσμα όγκου διασπαρμένης φάσης.....	12
1.3.2 Κατανομή μεγέθους σωματιδίων.....	13
1.3.3 Ιδιότητες διεπιφάνειας σταγονιδίων.....	15
1.3.4 Φορτίο σταγονιδίων.....	16
1.3.5 Κρυστάλλωση σταγονιδίων.....	18
1.3.6 Αλληλεπιδράσεις σταγονιδίων.....	19
1.3.7 Οπτική Εμφάνιση Γαλακτωμάτων.....	19
1.3.8 Ιξώδες.....	20
1.4 Σταθερότητα γαλακτωμάτων.....	20
1.4.1. Εισαγωγή.....	20
1.4.2. Θερμοδυναμική σταθερότητα.....	22
1.4.3. Κινητική σταθερότητα.....	26
1.5 Μηχανισμοί αστάθειας γαλακτώματος.....	28
1.5.1. Κρεμοποίηση ή καθίζηση.....	30
1.5.2. Συσσωμάτωση (Coalescence).....	32
1.5.3. Κροκίδωση ή συγχώνευση (Flocculation).....	33
1.5.4. Αναστροφή φάσης (Phase inversion).....	33
1.5.5. Ωρίμανση κατά Ostwald (αντίδραση ανακατανομής).....	34

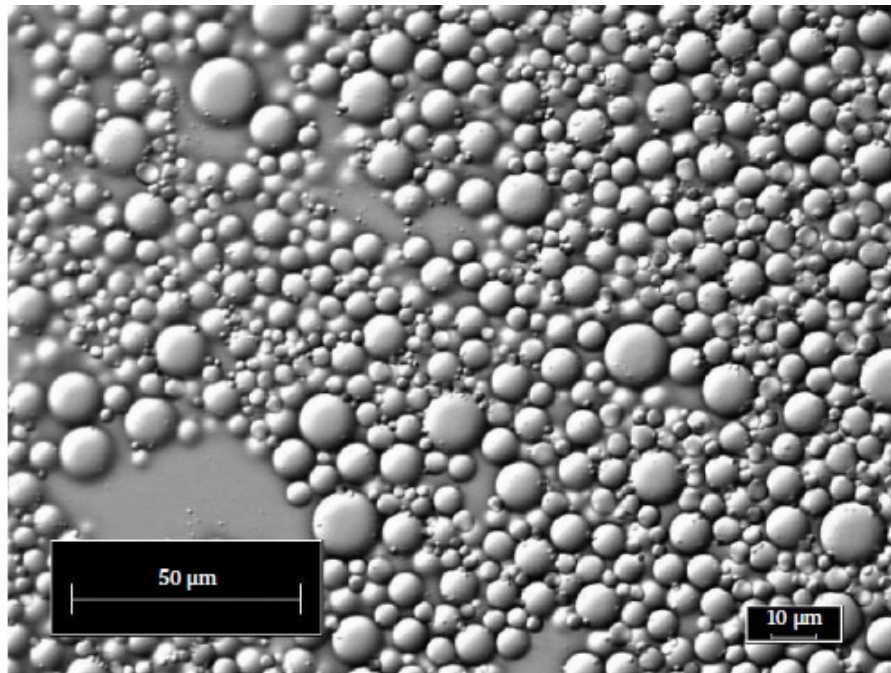
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΠΟΙΗΤΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥΣ	36
2.1. Εισαγωγή	36
2.2. Ταξινόμηση Γαλακτωματοποιητών.....	38
2.3. Πρωτεΐνες ως γαλακτωματοποιητές.....	39
2.3.1. Πρωτεΐνες Γάλακτος.....	40
2.4. Οι καζεΐνες και οι ιδιότητές τους	41
2.4.1. Η δομή της καζεΐνης (καζεϊνικά μικκύλια)	45
2.5. Οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος	47
2.6. Συνθετικοί γαλακτωματοποιητές.....	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ	51
3.1. Εισαγωγή	51
3.2. Λίπη και Έλαια.....	52
3.2.1 Ταξινόμηση λιπιδίων	54
3.2.1.1 Απλά-Σύνθετα-Ουδέτερα λιπίδια	54
3.2.1.2 Μονο- και δι- γλυκερίδια.....	59
3.2.1.3 Λιπαρά οξέα	60
3.2.1.4 Ακυλογλυκερόλες.....	61
3.2.1.5 Στερόλες και εστέρες των στερολών	61
3.2.1.6 Κηροί	62
3.2.1.7 Φωσφολιπίδια (Φωσφατίδια).....	63
3.2.1.8 Γλυκερογλυκολιπίδια.....	68
3.2.1.9 Λιποχρωστικές	68
3.2.2 Φυσικές ιδιότητες λιπαρών	69
3.2.2.1 Πυκνότητα.....	69
3.2.2.2 Κρυστάλλωση	70

3.2.2.3 Ρεολογία λιπαρών.....	72
3.2.2.4 Πολικότητα	73
3.2.2.5 Σημείο τήξης.....	73
3.2.2.6 Δείκτης διάθλασης.....	75
3.2.2.7 Πλαστικότητα.....	76
3.2.2.8 Διαλυτότητα	76
3.2.2.9 Δείκτες στερεού λίπους.....	77
3.2.2.10 Συνεκτικότητα	77
3.3. Γαλακτωματοποιητές τροφίμων-επιφανειοδραστικά.....	78
3.3.1. Γαλακτωματοποιητές μικρού μοριακού βάρους - Επιφανειοδραστικές Ουσίες	79
3.3.2 Γαλακτωματοποιητές μεγάλου μοριακού βάρους - Αμφιφιλικά βιοπολυμερή...	81
3.4. Νερό.....	82
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^{ΟΝ} ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	83

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΑ

1.1. Ορισμός γαλακτωμάτων

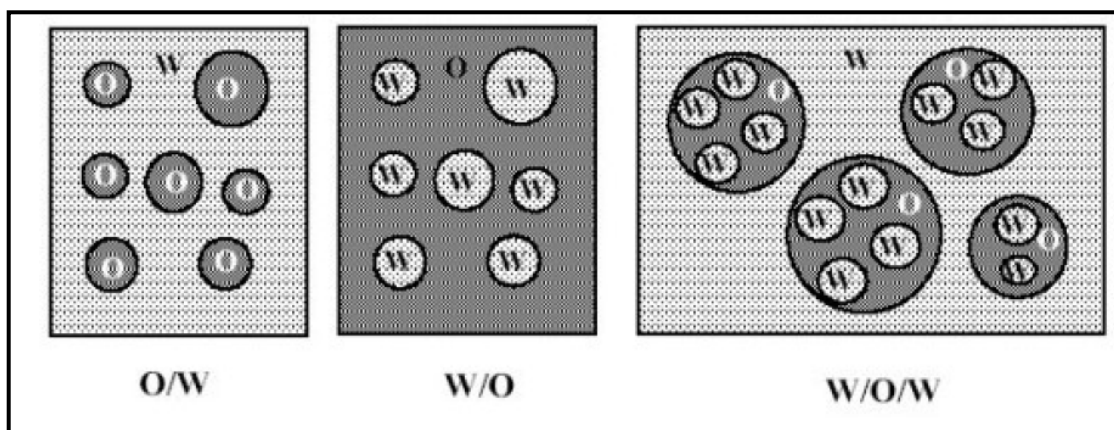
Ένα γαλάκτωμα αποτελείται από δύο μη αναμίξιμα υγρά (συνήθως έλαιο και νερό), με ένα από τα υγρά να διασκορπίζονται ως μικρά σφαιρικά σταγονίδια στο άλλο (McClements, 2016; Vaclavik & Christian, 2008) (Σχήμα 1.1). Στα περισσότερα τρόφιμα, οι διάμετροι των σταγονιδίων κυμαίνονται συνήθως από 100 nm έως 100 μm, αλλά έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για τη χρήση γαλακτωμάτων με μικρότερες διαμέτρους ($d < 100$ nm) λόγω των νέων φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων (McClements, 2016).



Σχήμα 1.1. Γαλάκτωμα τροφίμου ελαίου σε νερό. Σταγονίδια ελαίου διεσπαρμένα σε νερό. Πηγή: McClements, 2016

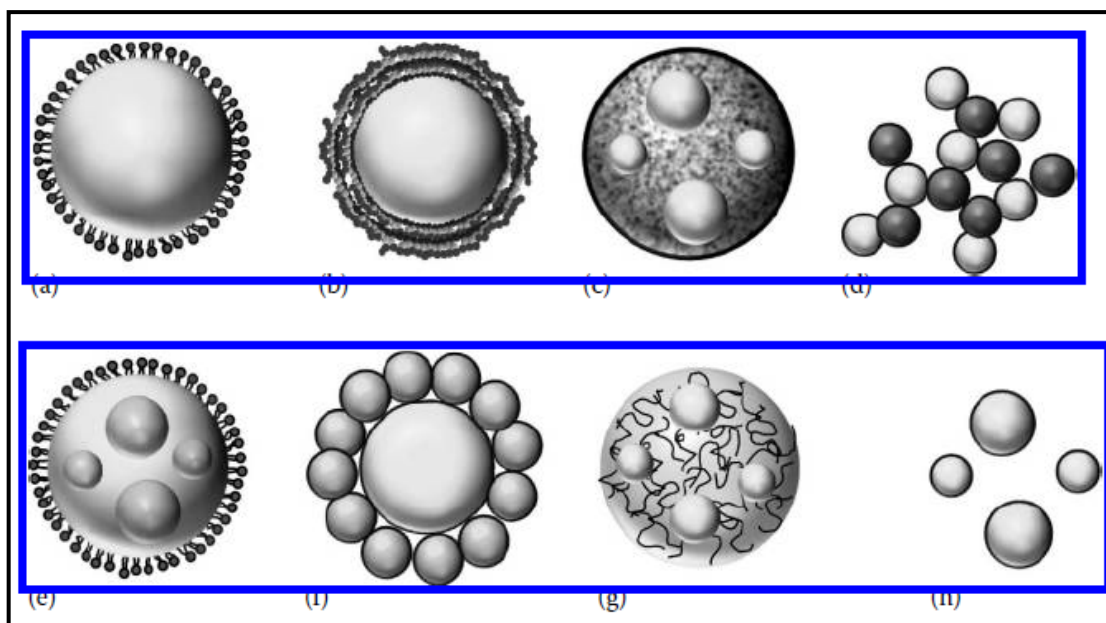
Τα γαλακτώματα μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τη σχετική χωρική κατανομή των ελαίων και των υδατικών φάσεων. Ένα σύστημα που αποτελείται από σταγονίδια ελαίου που διασκορπίζονται σε μια υδατική φάση ονομάζεται γαλάκτωμα ελαίου σε νερό (O/W), για παραδείγματα το γάλα, η κρέμα, η σάλτσα, η μαγιονέζα, τα αναψυκτικά και οι σούπες. Ένα σύστημα που αποτελείται από σταγονίδια νερού διασκορπισμένα σε μια ελαιώδη φάση ονομάζεται γαλάκτωμα νερού σε λάδι (W/O), για παράδειγμα, η μαργαρίνη και το βούτυρο. Η ουσία που συνθέτει τα σταγονίδια σε ένα γαλάκτωμα αναφέρεται ως διασκορπισμένη, ασυνεχής ή εσωτερική φάση, ενώ η ουσία που σχηματίζει το περιβάλλον

υγρό ονομάζεται συνεχής ή εξωτερική φάση. Η συγκέντρωση σταγονιδίων σε ένα γαλάκτωμα περιγράφεται συνήθως με βάση το κλάσμα όγκου διασκορπισμένης φάσης, (McClements, 2016). Εκτός από τα συμβατικά γαλακτώματα O/W ή W/O που περιγράφηκαν προηγουμένως, είναι δυνατόν επίσης να παρασκευαστούν διάφοροι τύποι πολλαπλών γαλακτωμάτων, για παράδειγμα, ελαίου σε νερό και σε έλαιο (o/w/o) ή νερού σε έλαιο και σε νερό (w/o/w). Για παράδειγμα, ένα γαλάκτωμα w/o/w αποτελείται από σταγονίδια νερού διασκορπισμένα μέσα σε μεγαλύτερα σταγονίδια ελαίου, τα οποία διασκορπίζονται σε υδατική συνεχή φάση (McClements, 2016; Dickinson and McClements 1995). (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2: Από αριστερά προς τα δεξιά: γαλάκτωμα τύπου έλαιο σε νερό, γαλάκτωμα τύπου νερό σε έλαιο, πολλαπλό γαλάκτωμα νερού σε έλαιο και σε νερό. Πηγή: Chiralt, 2017.

Τα πολλαπλά γαλακτώματα αποτελούν μέρος μιας αυξανόμενης ομάδας δομικά σχεδιασμένων γαλακτωμάτων που είναι πιθανό να βρουν αυξανόμενη χρήση στο πλαίσιο της βιομηχανίας τροφίμων λόγω των δυνητικών πλεονεκτημάτων τους έναντι των συμβατικών γαλακτωμάτων (McClements and Li 2010, McClements 2012). Εκτός από τα πολλαπλά γαλακτώματα, αυτή η ομάδα περιλαμβάνει επίσης νανογαλακτώματα, γαλακτώματα σε πολλαπλές στοιβάδες, κολλοειδοσώματα, γεμισμένα σωματίδια υδρογέλης και μικροσυστάδες (Σχήμα 1.3). Οι ερευνητές προσπαθούν τώρα να αναπτύξουν δομημένα γαλακτώματα τα οποία μπορούν να παραχθούν οικονομικά χρησιμοποιώντας συστατικά διατροφικής χρήσης και που έχουν επιθυμητά χαρακτηριστικά ποιότητας, λειτουργικές επιδόσεις και διάρκεια ζωής (McClements, 2016)



Σχήμα 1.3 Παραδείγματα δομικά σχεδιασμένων συστημάτων που βασίζονται σε γαλακτώματα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε τρόφιμα (όχι σε κλίμακα): a) γαλακτώματα, b) γαλακτώματα σε πολλαπλές στοιβάδες, c) γεμισμένα στερεά σωματίδια, d) μικροσυστάδες (e) Πολλαπλά γαλακτώματα, f) κολλοειδοσώματα, g) γεμισμένα σωματίδια υδρογέλης και (h) νανογαλακτώματα (McClements, 2016).

Όσον αφορά στο μέγεθος των σταγονιδίων τα γαλακτώματα διαχωρίζονται σε τέσσερις κατηγορίες:

Πίνακας 1.1: Διαχωρισμός γαλακτωμάτων βάση του μεγέθους των σταγονιδίων. Πηγή Mason et al., 2006

Κατηγορίες	Εύρος διαμέτρου σταγονιδίων
μακρο – γαλακτώματα	0,5 – 1000 μm
νανο – γαλακτώματα	100 – 500 nm
μικρο – γαλακτώματα	10 – 100 nm
sub-micron γαλακτώματα	< 500 nm

1.2 Συστατικά Γαλακτωμάτων

Τα εμπορικά γαλακτώματα τροφίμων συνήθως περιέχουν μεγάλη ποικιλία διαφορετικών συστατικών, συμπεριλαμβανομένων ελαίων, γαλακτωματοποιητών, πυκνωτικών παραγόντων, πηκτικών παραγόντων, ρυθμιστικών συστημάτων, συντηρητικών, αντιοξειδωτικών, χηλικών παραγόντων, γλυκαντικών, αλάτων, χρωστικών ουσιών, γευστικών ουσιών κλπ. Κάθε ένα από αυτά τα συστατικά έχει τις δικές του μοναδικές

μοριακές, φυσικές και λειτουργικές ιδιότητες. Στο κεφάλαιο 3 γίνεται εκτενής αναφορά στα σημαντικότερα συστατικά των γαλακτωμάτων: τα λιπίδια και έλαια, το νερό, οι γαλακτωματοποιητές (McClements, 2016).

1.3 Ιδιότητες Γαλακτωμάτων

1.3.1 Κλάσμα όγκου διασπαρμένης φάσης

Η συγκέντρωση σταγονιδίων σε ένα γαλάκτωμα παίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό του κόστους, της εμφάνισής του, της υφής, της γεύσης, της σταθερότητας και των χαρακτηριστικών διατροφής. Είναι συνεπώς σημαντικό να είναι σε θέση να προσδιορίσει με σαφήνεια και να αναφέρει αξιόπιστα τη συγκέντρωση σταγονιδίων των γαλακτωμάτων. Η συγκέντρωση σταγονιδίων περιγράφεται συνήθως με βάση το κλάσμα όγκου διασπαρμένης φάσης (ϕ), το οποίο είναι ίσο με τον όγκο σταγονιδίων γαλακτώματος (VD) διαιρούμενο με τον συνολικό όγκο του γαλακτώματος (VE): $\phi = VD / VE$. Σε μερικές περιπτώσεις, είναι πιο βολικό να εκφράζεται η συγκέντρωση σταγονιδίων σε όρους κλάσματος μάζας διασπαρμένης φάσης (ϕ_m), το οποίο είναι ίσο με τη μάζα σταγονιδίων γαλακτώματος (mD) διαιρούμενη με τη συνολική μάζα του γαλακτώματος (mE): $\phi_m = mD / mE$. Συχνά, η συγκέντρωση σταγονιδίων εκφράζεται ως ποσοστό όγκου ή μάζας, και όχι ως κλάσμα όγκου ή μάζας. Το κλάσμα μάζας και το κλάσμα όγκου σχετίζονται μεταξύ τους μέσω των ακόλουθων εξισώσεων (McClements, 2016):

$$\phi_m = \frac{\phi \rho_2}{\rho_2 \phi + (1 - \phi) \rho_1}$$

$$\phi = \frac{\phi_m \rho_1}{\rho_1 \phi_m + (1 - \phi_m) \rho_2}$$

όπου ρ_1 και ρ_2 είναι οι πυκνότητες της συνεχούς και διεσπαρμένης φάσης αντιστοίχως. Όταν οι πυκνότητες των δύο φάσεων είναι ίσες, το κλάσμα μάζας είναι ισοδύναμο με το κλάσμα όγκου.

Στην πραγματικότητα, τα σταγονίδια γαλακτώματος δεν είναι ομοιογενείς σφαίρες, αλλά αποτελούνται από έναν πυρήνα διεσπαρμένης φάσης που περιβάλλεται από ένα κέλυφος μορίων γαλακτωματοποιητή. Εάν το πάχος του διεπιφανειακού στρώματος (δ) είναι αξιοσημείωτο σε σύγκριση με την ακτίνα σταγονιδίων (r), τότε το αποτελεσματικό κλάσμα

όγκου των επικαλυμμένων σταγονιδίων θα είναι μεγαλύτερο από αυτό του κλάσματος όγκου της διεσπαρμένης φάσης: $f_{\text{eff}} = \phi(1 + \delta/r)^3$. Η αύξηση αυτή έχει σημαντικές συνέπειες για τη σταθερότητα και τη ρεολογία των νανογαλακτωμάτων και ορισμένων συμβατικών γαλακτωμάτων.

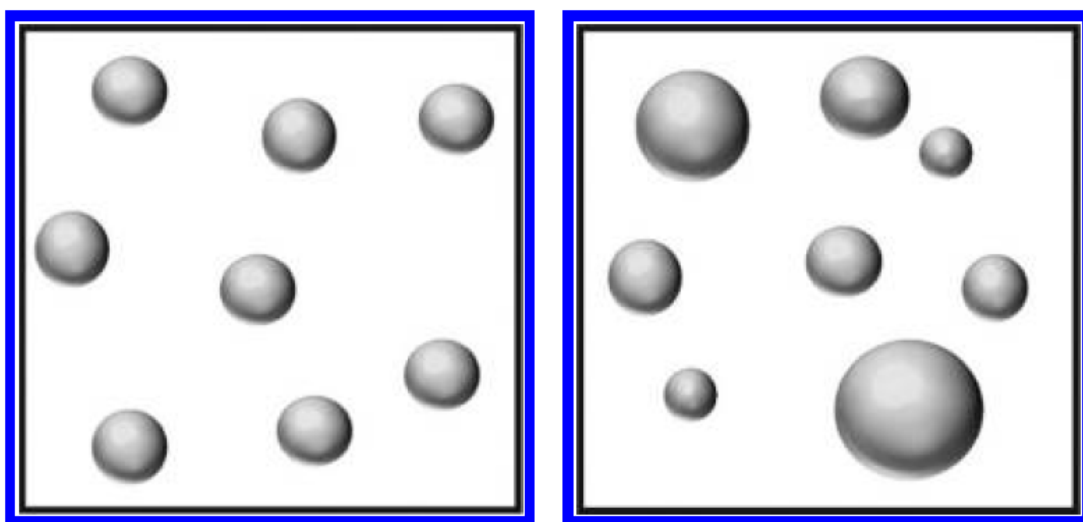
Το κλάσμα όγκου διεσπαρμένης φάσης ενός γαλακτώματος είναι συχνά γνωστό επειδή η συγκέντρωση των συστατικών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του ελέγχεται προσεκτικά κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παρασκευής. Παρόλα αυτά, τοπικές διακυμάνσεις στο κλάσμα όγκου διεσπαρμένης φάσης συμβαίνουν εντός γαλακτωμάτων όταν τα σταγονίδια συσσωρεύονται είτε στην κορυφή είτε στον πυθμένα ενός γαλακτώματος λόγω κρέμας ή καθίζησης. Επιπλέον, το κλάσμα όγκου διεσπαρμένης φάσης ενός γαλακτώματος μπορεί να μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια μιας διαδικασίας επεξεργασίας τροφίμων, για παράδειγμα, εάν ένας αναμικτήρας ή βαλβίδα δεν λειτουργεί αποτελεσματικά. Κατά συνέπεια, είναι συχνά σημαντικό να υπάρχουν αναλυτικές τεχνικές για τη μέτρηση του κλάσματος όγκου διασκορπισμένης φάσης.

Το κλάσμα όγκου της διεσπαρμένης φάσης ενός γαλακτώματος είναι πάντα γνωστό, επειδή η συγκέντρωση των συστατικών που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του ελέγχεται προσεκτικά. Παρόλα αυτά, λαμβάνουν χώρα τοπικές μεταβολές των τιμών της συγκέντρωσης μέσα στα γαλακτώματα, όταν για παράδειγμα τα σφαιρίδια συσσωρεύονται είτε στην κορυφή ή στο κάτω μέρος ενός γαλακτώματος λόγω κρεμοποίησης ή καθίζησης αντίστοιχα. Επιπλέον, το κλάσμα όγκου ενός γαλακτώματος μπορεί να ποικίλει κατά τη διάρκεια επεξεργασίας τροφίμων, για παράδειγμα, αν ένας αναμικτήρας δεν λειτουργεί αποτελεσματικά. Κατά συνέπεια, είναι συχνά σημαντικό να προσδιορίζεται με αναλυτικές τεχνικές μέτρησης το κλάσμα όγκου της διεσπαρμένης φάσης.

1.3.2 Κατανομή μεγέθους σωματιδίων

Πολλές από τις σημαντικότερες ιδιότητες των προϊόντων διατροφής με βάση γαλάκτωμα καθορίζονται από το μέγεθος των σταγονιδίων που περιέχουν, για παράδειγμα, διάρκεια διατήρησης, εμφάνιση, υφή, χαρακτηριστικά απελευθέρωσης, προφίλ γεύσης και βιολογική εξέλιξη. Κατά συνέπεια, είναι σημαντικό οι επιστήμονες τροφίμων να είναι σε θέση να ελέγχουν, να προβλέπουν, να μετρούν και να αναφέρουν το μέγεθος των σταγονιδίων σε γαλακτώματα. Εάν όλα τα σταγονίδια μέσα σε ένα γαλάκτωμα έχουν ακριβώς τις ίδιες διαστάσεις, ορίζεται ως μονοδιασκορπισμένο γαλάκτωμα, αλλά εάν

υπάρχει μια σειρά από διάφορα μεγέθη σταγονιδίων ορίζεται αναφέρεται ως πολυδιασκορπισμένο γαλακτώμα (Σχήμα 1.6). Το μέγεθος των σταγονιδίων (χ) μονοδιασκορπισμένου γαλακτώματος μπορεί να χαρακτηριστεί εντελώς με ένα μόνο αριθμό, όπως η διάμετρος σταγονιδίων (d) ή η ακτίνα (r). Τα μονοδιασκορπισμένα γαλακτώματα μερικές φορές παρασκευάζονται και χρησιμοποιούνται για θεμελιώδεις μελέτες επειδή η ερμηνεία των πειραματικών μετρήσεων είναι πολύ απλούστερη από ό, τι για πολυδιασκορπισμένα γαλακτώματα (McClements, 2016).

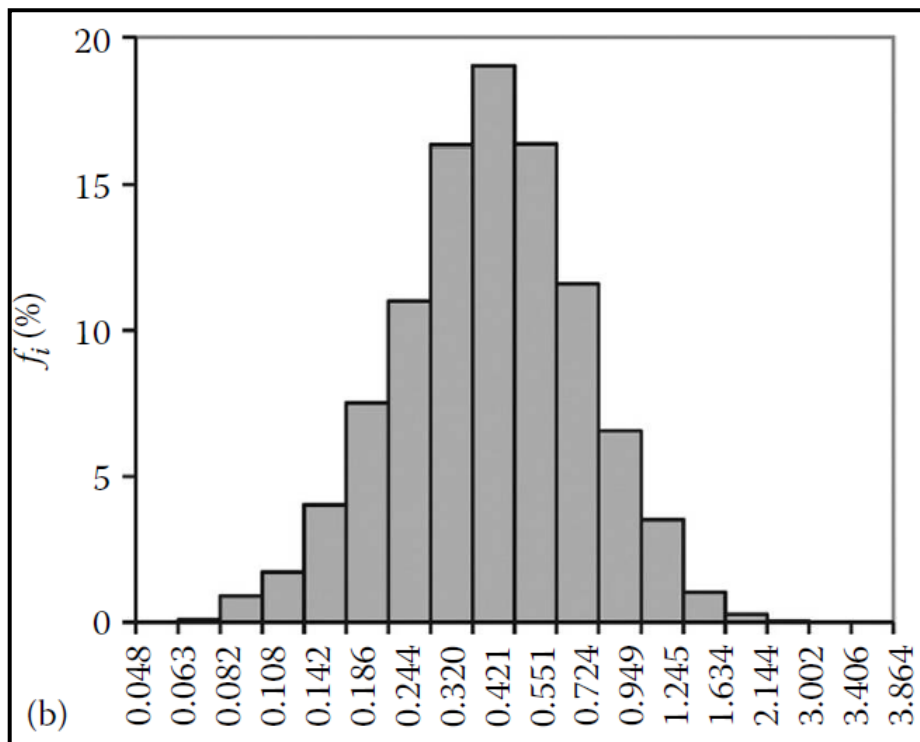


Σχήμα 1.4: Σχηματική αναπαράσταση (α) μονοδιασκορπισμένων και (β) πολυδιασκορπισμένων γαλακτωμάτων. Σε ένα μονοδιασκορπισμένο γαλακτώμα, όλα τα σταγονίδια έχουν το ίδιο μέγεθος, ενώ σε ένα πολυδιασκορπισμένο γαλακτώμα, έχουν μια σειρά διαφορετικών μεγεθών.

Παρ' όλα αυτά, τα πραγματικά γαλακτώματα τροφίμων περιέχουν πάντοτε μία σειρά διαφορετικών μεγεθών των σταγονιδίων και έτσι η περιγραφή του μεγέθους των σταγονιδίων είναι πιο πολύπλοκη από ό, τι για τα συστήματα μονοδιασκορπισμένων. Σε ορισμένες περιπτώσεις είναι σημαντικό να έχουμε πληροφορίες σχετικά με την πλήρη κατανομή μεγέθους σωματιδίων ενός γαλακτώματος, δηλαδή το κλάσμα των σταγονιδίων σε διαφορετικές τάξεις μεγέθους, ενώ σε άλλες περιπτώσεις είναι επαρκής η γνώση του μέσου μεγέθους σταγονιδίων. Πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος των σωματιδίων μέσα σε ένα γαλακτώμα μπορούν να ληφθούν χρησιμοποιώντας διάφορες αναλυτικές μεθόδους, συμπεριλαμβανομένης της μικροσκοπίας, της σκέδασης φωτός, των μετρήσεων σωματιδίων και των μεθόδων καθίζησης. Η φύση των δεδομένων μεγέθους σωματιδίων που συλλέγονται εξαρτάται από τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο, για παράδειγμα, μπορεί να

συνίσταται από ένα μέσο μέγεθος σωματιδίων ή κατανομή μεγέθους σωματιδίων (McClements, 2016).

Ο αριθμός των σταγονιδίων στα περισσότερα γαλακτώματα είναι εξαιρετικά μεγάλος (πίνακας 1.1) και έτσι το μέγεθός τους μπορεί να θεωρηθεί ότι μεταβάλλεται συνεχώς από κάποια ελάχιστη τιμή σε κάποια μέγιστη τιμή (Walstra, 2003). Όταν παρουσιάζονται δεδομένα μεγέθους σωματιδίων, είναι συνήθως χρήσιμο να κατανέμονται τα μεγέθη των σωματιδίων σε κατηγορίες διακριτών τάξεων μεγέθους σωματιδίων και στη συνέχεια να καθορίζεται η συγκέντρωση σταγονιδίων που εμπίπτουν σε κάθε κατηγορία (Hunter, 1986). Τα προκύπτοντα δεδομένα μπορούν στη συνέχεια να παρουσιαστούν σε πίνακα ή ως ιστόγραμμα (Σχήμα 1.5).



Σχήμα 1.5. Αναπαράσταση κατανομής μεγέθους σωματιδίων ενός γαλακτώματος με τη μορφή του ιστογράμματος

1.3.3 Ιδιότητες διεπιφάνειας σταγονιδίων

Η διεπιφάνεια σταγονιδίων αποτελείται από μια στενή περιοχή (συνήθως μερικά νανόμετρα) που περιβάλλει κάθε σταγόνα γαλακτώματος και περιέχει ένα μείγμα ελαίου, νερού και άλλων επιφανειοδραστικών μορίων (Εικόνα 1.5). Η διεπιφανειακή περιοχή αποτελεί μόνο ένα σημαντικό κλάσμα του συνολικού όγκου ενός γαλακτώματος όταν η

ακτίνα σταγονιδίων είναι μικρότερη από περίπου 1 μm . Παρόλα αυτά, παίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό πολλών από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές και οργανοληπτικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων τροφίμων. Για το λόγο αυτό, οι επιστήμονες τροφίμων ενδιαφέρονται ιδιαίτερα για την αποσαφήνιση των παραγόντων που καθορίζουν τη σύνθεση, τη δομή, το πάχος, τη ρεολογία και το φορτίο της διεπιφανειακής περιοχής και για να διασαφηνιστεί πώς αυτά τα διεπιφανειακά χαρακτηριστικά σχετίζονται με τις φυσικοχημικές, αισθητικές και θρεπτικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων. Η σύνθεση και η δομή της διεπιφανειακής περιοχής προσδιορίζονται από τον τύπο και τη συγκέντρωση των επιφανειοδραστικών ειδών που υπάρχουν πριν από το σχηματισμό γαλακτώματος, καθώς και από τα γεγονότα που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια και μετά τον σχηματισμό γαλακτώματος, για παράδειγμα ανταγωνιστική προσρόφηση και αντικατάσταση. Το πάχος και η ρεολογία της διεπιφανειακής περιοχής μπορεί να επηρεάσουν τη σταθερότητα των γαλακτωμάτων στον βαρυτικό διαχωρισμό, τη συσσωμάτωση και την κροκίδωση, τη ρεολογία των γαλακτωμάτων, τον ρυθμό μεταφοράς των μορίων μέσα ή έξω από τα σταγονίδια. Η διεπαφή ενεργεί ως περιοχή όπου συσσωρεύονται επιφανειακά ενεργά συστατικά, τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε επιτάχυνση ορισμένων τύπων χημικών αντιδράσεων (π.χ. οξείδωση λιπιδίων), είτε αυξάνοντας την τοπική συγκέντρωση μορίων είτε φέρνοντας σε επαφή διάφορα δραστικά είδη (McClements and Decker 2000).

1.3.4 Φορτίο σταγονιδίων

Οι φυσικοχημικές, οργανοληπτικές και θρεπτικές ιδιότητες πολλών γαλακτωμάτων τροφίμων διέπονται από το μέγεθος και το είδος του ηλεκτρικού φορτίου στα σταγονίδια. Η προέλευση αυτού του φορτίου είναι κανονικά η προσρόφηση μορίων γαλακτωματοποιητή που είναι ιονισμένα ή ιονίζοντα. Τα επιφανειοδραστικά έχουν υδρόφιλες ομάδες κεφαλών που μπορεί να είναι ουδέτερα, θετικά φορτισμένα ή αρνητικά φορτισμένα. Οι πρωτεΐνες μπορεί επίσης να είναι ουδέτερες, θετικά φορτισμένες ή αρνητικά φορτισμένες ανάλογα με το pH του διαλύματος σε σύγκριση με το ισοηλεκτρικό σημείο τους. Οι επιφανειοδραστικοί πολυσακχαρίτες μπορεί επίσης να έχουν ηλεκτρικό φορτίο ανάλογα με τον τύπο λειτουργικών ομάδων κατά μήκος του σκελετού τους. Ηλεκτρικά φορτισμένες υδρόφιλες ουσίες, όπως ανόργανα ιόντα ή πολυηλεκτρολύτες, μπορούν επίσης να προσροφηθούν επί των επιφανειών σταγονιδίων ελαίου επιστρωμένων με γαλακτωματοποιητή και έτσι να μεταβάλλουν το φορτίο τους. Κατά συνέπεια, τα σταγονίδια γαλακτώματος μπορεί να έχουν ένα ηλεκτρικό φορτίο που εξαρτάται από τους

τύπους των ιονιζόμενων μορίων που υπάρχουν και το pH της υδατικής φάσης. Το ηλεκτρικό φορτίο σε ένα σταγονίδιο μπορεί να χαρακτηριστεί με διάφορους τρόπους (Hunter 1986), δηλαδή, με την πυκνότητα του επιφανειακού φορτίου (σ), το ηλεκτρικό δυναμικό της επιφάνειας (ψ_0) και το «ζήτα» δυναμικό (ζ). Η πυκνότητα επιφανειακής φόρτισης είναι η ποσότητα ηλεκτρικού φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας, ενώ το δυναμικό της επιφάνειας είναι η ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για την αύξηση της πυκνότητας επιφανειακού φορτίου από το μηδέν στο σ .

Το ζ-δυναμικό είναι το ενεργό επιφανειακό δυναμικό ενός σωματιδίου αιωρούμενου σε ένα μέσο, το οποίο λαμβάνει υπόψη ότι τα φορτισμένα είδη στο περιβάλλον μέσο μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του σταγονιδίου και να μεταβάλλουν το καθαρό του φορτίο. Το ζ-δυναμικό μπορεί εύκολα να μετρηθεί στο εργαστήριο χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμα αναλυτικά όργανα. Το φορτίο σε ένα σταγονίδιο γαλακτώματος είναι σημαντικό επειδή καθορίζει τη φύση των αλληλεπιδράσεών του με άλλα φορτισμένα είδη ή τη συμπεριφορά του παρουσία ηλεκτρικού πεδίου. Δύο είδη που έχουν αντίθετο φορτίο προσελκύονται το ένα από το άλλο, ενώ δύο είδη που έχουν ίδιο φορτίο απωθούνται. Όλα τα σταγονίδια σε ένα γαλάκτωμα συνήθως επικαλύπτονται με τον ίδιο τύπο γαλακτωματοποιητή και έτσι έχουν το ίδιο ηλεκτρικό φορτίο (εάν ο γαλακτωματοποιητής είναι ιονισμένος). Όταν αυτή η φόρτιση είναι επαρκώς μεγάλη, τα σταγονίδια παρεμποδίζονται από τη συσσωμάτωση λόγω της ηλεκτροστατικής απόθησης μεταξύ τους. Οι ιδιότητες των γαλακτωμάτων που σταθεροποιούνται με ιονισμένους γαλακτωματοποιητές είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στο pH και στην ιοντική ισχύ της υδατικής φάσης. Εάν το pH της υδατικής φάσης ρυθμίζεται έτσι ώστε ο γαλακτωματοποιητής να χάνει το φορτίο του ή εάν προστεθεί άλας για να εξετάσει τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σταγονιδίων, οι απωθητικές δυνάμεις μπορεί να μην είναι πλέον αρκετά ισχυρές για να αποτρέψουν τη συσσωμάτωση των σταγονιδίων. Η συσσωμάτωση σταγονιδίων οδηγεί συχνά σε μεγάλη αύξηση του ιξώδους του γαλακτώματος (McClements, 2016).

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις επηρεάζουν επίσης τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ σταγονιδίων γαλακτώματος και άλλων φορτισμένων ειδών, όπως τα βιοπολυμερή, τα επιφανειοδραστικά, οι βιταμίνες, τα αντιοξειδωτικά και τα μέταλλα. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις έχουν συχνά σημαντικές επιπτώσεις στην συνολική ποιότητα ενός προϊόντος γαλακτώματος (Landy et al., 1996; Mei et al., 1998, 1999). Η συσώρευση

φορτισμένων ειδών σε μια επιφάνεια σταγονιδίων και ο ρυθμός με τον οποίο λαμβάνει χώρα αυτή η συσσώρευση εξαρτάται από το είδος του φορτίου τους σε σχέση με εκείνο της επιφάνειας, την ισχύ της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης, τη συγκέντρωσή τους και την παρουσία οποιουδήποτε άλλου φορτισμένου είδους.

1.3.5 Κρυστάλλωση σταγονιδίων

Η φυσική κατάσταση των σταγονιδίων σε ένα γαλακτώμα μπορεί να επηρεάσει μια σειρά από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές, οργανοληπτικές και βιοχημικές ιδιότητές του, συμπεριλαμβανομένης της εμφάνισης, της ρεολογίας, της γεύσης, της σταθερότητας και της γαστρεντερικής εξέλιξης. Η παραγωγή μαργαρίνης, βουτύρου, σαντιγύς και παγωτού εξαρτάται από την ελεγχόμενη αποσταθεροποίηση ενός γαλακτώματος O/W που περιέχει εν μέρει κρυσταλλικά σταγονίδια. Η σταθερότητα της διακύμανσης της κρέμας σε διάτμηση και σε θερμοκρασία εξαρτάται από την κρυστάλλωση των σταγονιδίων λίπους γάλακτος. Ο ρυθμός κρεμοποίησης των σταγονιδίων λίπους γάλακτος εξαρτάται από την πυκνότητα, η οποία καθορίζεται από το κλάσμα κάθε σταγονιδίου που στερεοποιείται. Η αίσθηση ψύξης που εμφανίζεται όταν λιώσουν οι κρύσταλλοι στο στόμα συμβάλλει στη χαρακτηριστική αίσθηση πολλών προϊόντων διατροφής στο στόμα (Walstra 2003). Η γνώση των παραγόντων που καθορίζουν την κρυστάλλωση και την τήξη των γαλακτωματοποιημένων ουσιών, καθώς και η επίδραση που έχουν οι μεταπτώσεις σταγονιδίων στις ιδιότητες των γαλακτωμάτων, είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τους επιστήμονες τροφίμων.

Στα γαλακτώματα (O/W) παρατηρείται ο μετασχηματισμός φάσης του γαλακτωματοποιημένου λίπους, ενώ στα γαλακτώματα (w/o) παρατηρείται ο μετασχηματισμός φάσης του γαλακτωματοποιημένου νερού (Walstra 1987, 2003). Ο τομέας της βιομηχανίας τροφίμων ασχολείται πρωτίστως με την κρυστάλλωση και την τήξη γαλακτωματοποιημένων λιπών, επειδή αυτές οι μεταβάσεις συμβαίνουν σε θερμοκρασίες που απαντώνται συνήθως κατά την παραγωγή, αποθήκευση ή χειρισμό γαλακτωμάτων O/W και επειδή συνήθως έχουν έντονη επιρροή σχετικά με τις χύδην ιδιότητες των γαλακτωμάτων τροφίμων. Αντίθετα, οι μεταβάσεις φάσης γαλακτωματοποιημένου νερού είναι λιγότερο πιθανό να εμφανιστούν στα τρόφιμα λόγω του υψηλού βαθμού υπερψύξης που απαιτείται για την έναρξη της κρυστάλλωσης (Clausse, 2010, Clausse και Dalmazzone 2014).

Το ποσοστό του συνολικού λίπους σε ένα δείγμα που στερεοποιείται σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι γνωστό ως στερεό λίπος (SFC). Το SFC κυμαίνεται από 100% σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου το λίπος είναι τελείως στερεό στο 0% στις υψηλές θερμοκρασίες όπου το λίπος είναι εντελώς υγρό (Walstra 2003). Η ακριβής φύση της καμπύλης θερμοκρασίας SFC αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την επιλογή ενός λίπους για ένα συγκεκριμένο προϊόν διατροφής.

1.3.6 Αλληλεπιδράσεις σταγονιδίων

Πολλές από τις φυσικοχημικές και αισθητικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων τροφίμων επηρεάζονται έντονα από τις ελκυστικές και απωθητικές αλληλεπιδράσεις που δρουν μεταξύ των σταγονιδίων. Υπάρχουν πολλά διαφορετικά είδη κολλοειδών αλληλεπιδράσεων που μπορεί να λειτουργούν σε γαλακτώματα τροφίμων, συμπεριλαμβανομένων των Van der Waals, ηλεκτροστατικών, στερεοχημικές και υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις ποικίλλουν ανάλογα με το φορτίο τους (αρνητικό ή θετικό), το μέγεθος (ισχυρό έως αδύναμο) και το εύρος (μακρύ έως βραχύ). Τα συνολικά χαρακτηριστικά των αλληλεπιδράσεων σταγονιδίων-σταγονιδίων σε ένα συγκεκριμένο γαλακτώμα τροφίμων προσδιορίζονται από τη σχετική συμβολή των διαφόρων ειδών κολλοειδών αλληλεπιδράσεων που λειτουργούν σε αυτό το συγκεκριμένο σύστημα, το οποίο εξαρτάται από τη σύνθεση του γαλακτώματος, τη μικροδομή και το περιβάλλον. Όταν επικρατούν ελκυστικές δυνάμεις, τα σταγονίδια τείνουν να συνδέονται μεταξύ τους, ενώ όταν επικρατούν απωθητικές δυνάμεις, τα σταγονίδια τείνουν να παραμένουν ως μεμονωμένες οντότητες. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σταγονιδίων γαλακτώματος μπορούν να οδηγήσουν σε μεγάλες αλλαγές στη σταθερότητα, τη ρεολογία, την εμφάνιση, τη γεύση και τη γαστρεντερική εξέλιξη των γαλακτωμάτων τροφίμων και επομένως είναι πολύ σημαντικό να γίνουν κατανοητά η φυσικοχημική προέλευση και τα χαρακτηριστικά τους (McClements, 2016).

1.3.7 Οπτική Εμφάνιση Γαλακτωμάτων

Η συνολική οπτική εμφάνιση ενός γαλακτώματος εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το μέγεθος των σταγονιδίων που περιέχει, κατά συνέπεια θα πρέπει να υπάρξουν μεταβολές στις οπτικές ιδιότητες (π.χ. φωτεινότητα και χρώμα καθώς και η διαφορά στις τιμές του δείκτη διάθλασης) ενός γαλακτώματος ως αποτέλεσμα της αντιστροφής φάσης (Keowmaneechai & McClements 2002). Στα οπτικά αδιαφανή γαλακτώματα, αυτές οι

αλλαγές μπορούν να προσδιορίζονται συνεχόμενα και μη καταστρεπτικά χρησιμοποιώντας ένα χρωματομετρητή ή ένα φασματοφωτόμετρο σε λειτουργία ανάκλασης. Σε οπτικές διαφανή γαλακτώματα, η αναστροφή φάσης μπορεί να μετρηθεί χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο σε κατάσταση εκπομπής.

1.3.8 Ιξώδες

Γενικά, το ιξώδες ενός γαλακτώματος είναι ανάλογο του ιξώδους της συνεχούς φάσης και αυξάνεται καθώς αυξάνει η αποτελεσματική συγκέντρωση σταγονιδίων (ϕ). Όταν ένα γαλάκτωμα υποβάλλεται σε αναστροφή φάσης, υπάρχει μια αλλαγή στη φύση της συνεχούς φάσης (από νερό σε λάδι ή αντίστροφα), καθώς και μια αλλαγή στην συγκέντρωση σταγονιδίων. Έτσι, υπάρχει συνήθως μια αξιοσημείωτη αλλαγή στο ιξώδες του γαλακτώματος. Οι μετρήσεις του ιξώδους του γαλακτώματος μπορούν επομένως να χρησιμοποιηθούν για να παρακολουθήσουν την αναστροφή φάσης σε γαλακτώματα (Allouche et al., 2004, Tyrode et al., 2005). Το υγρό με το χαμηλότερο ιξώδες σχηματίζει κατά προτίμηση τη συνεχή φάση. Ο μηχανισμός αναστροφής φάσης πιθανότατα βασίζεται στην πολλαπλή συνένωση σταγόνων σε γαλάκτωμα με υψηλή συγκέντρωση σταγόνων και δημιουργία πεδίων συνεχούς φάσης. Όσο μεγαλύτερα είναι τα ιξώδη των δύο υγρών τόσο πιο αργά προχωρεί η αναστροφή φάσης.

1.4 Σταθερότητα γαλακτωμάτων

1.4.1. Εισαγωγή

Από φυσικοχημική άποψη, τα γαλακτώματα είναι θερμοδυναμικά ασταθή συστήματα. Κατά τη διάρκεια μιας χρονικής περιόδου, ένα γαλάκτωμα μπορεί να διαχωριστεί γρήγορα ή βραδέως σε δύο μη αναμίξιμες φάσεις. Οι πιο κοινές διεργασίες αποσταθεροποίησης γαλακτώματος είναι η συσσωμάτωση, η κροκίδωση, η κρεμοποίηση και η ωρίμανση κατά Ostwald (Tcholakova et al., 2006). Η συσσωμάτωση των σταγονιδίων επηρεάζει σημαντικά τη διάρκεια ζωής και την υφή των γαλακτωμάτων (Dickinson & McClements, 1995). Η δημιουργία ενός κινητικά σταθερού γαλακτώματος για μια χρονική περίοδο για την αύξηση της διάρκειας ζωής είναι μία από τις κύριες προκλήσεις της σύνθεσης των προϊόντων τροφίμων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μέσω της προσθήκης γαλακτωματοποιητών και σταθεροποιητών. Οι γαλακτωματοποιητές είναι επιφανειοδραστικά μόρια τα οποία μειώνουν την επιφανειακή τάση και εμποδίζουν την κροκίδωση των σταγονιδίων με απορρόφηση στις επιφάνειες των σταγονιδίων (Krstonosic

et al., 2009). Η λεκιθίνη είναι ένα επιφανειοδραστικό μικρού μορίου το οποίο είναι ένας από τους συνηθέστερα χρησιμοποιούμενους γαλακτωματοποιητές στη βιομηχανία τροφίμων (Whitehurst, 2004). Η λεκιθίνη είναι αποδεκτή ως φυσικό συστατικό από τους καταναλωτές και οι νομοθέτες το ταξινομούν ως γενικά αναγνωρισμένο ως ασφαλές (GRAS) (Bylaite et al., 2001). Οι πολυσακχαρίτες που χρησιμοποιούνται ως παχυντές γαλακτωμάτων, προστίθενται συνήθως στην υδατική φάση γαλακτωμάτων ελαίου σε νερό για να προσδώσουν μακροχρόνια σταθερότητα γαλακτώματος και να αποτρέψουν τη δημιουργία κρέμας από την τροποποίηση του ιξώδους της υδατικής συνεχής φάσης (Dickinson, 2003). Το Xanthan Gum (Ξανθανικό κόμμι), ένα από τα πλέον χρησιμοποιούμενα πυκνωτικά μέσα σε γαλακτώματα τροφίμων, έχει την ικανότητα να αυξάνει το ιξώδες της υδατικής συνεχούς φάσης σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις και ως εκ τούτου χρησιμοποιείται συνήθως για τη σταθεροποίηση διασκορπισμένων σταγονιδίων ελαίου σε σάλτσες και ντρέσινγκ σαλάτας (Hemar et al., 2001).

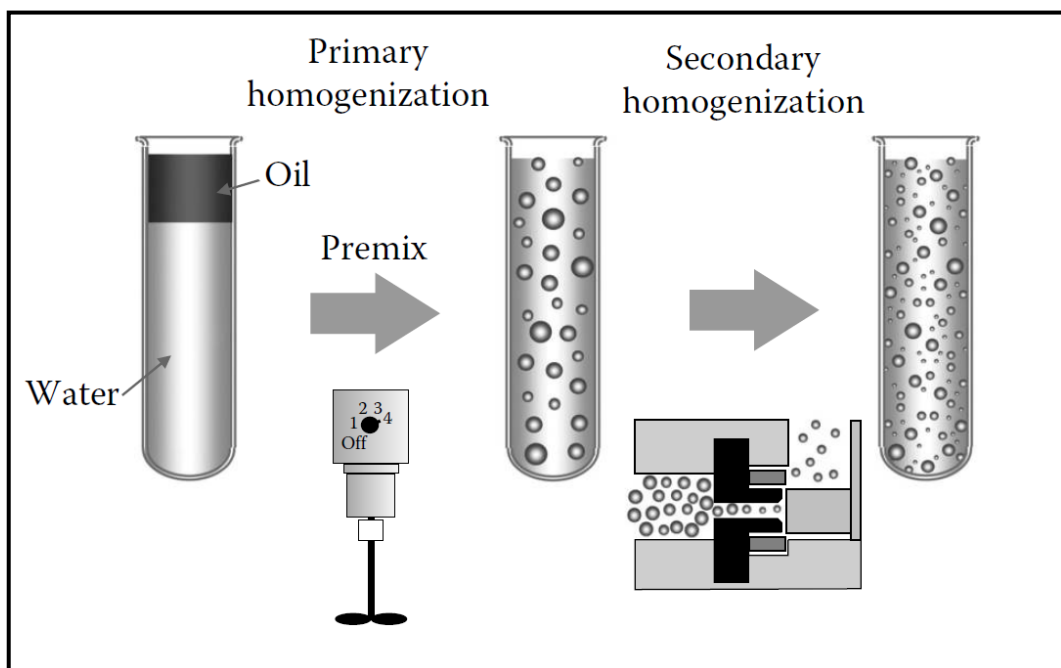
Η σταθερότητα του γαλακτώματος αναφέρεται στην ικανότητα ενός γαλακτώματος να διατηρεί τις ιδιότητές του αμετάβλητες σε μια ορισμένη χρονική περίοδο: όσο πιο σταθερό είναι το γαλάκτωμα, τόσο πιο αργά αλλάζουν οι ιδιότητές τους (McClements, 2005). Η εκτιμώμενη ποιότητα των προϊόντων διατροφής με βάση γαλάκτωμα επηρεάζεται έντονα από τη σταθερότητα, τη ρεολογία και την εμφάνισή τους (Mirhosseini et al., 2008). Ένας κύριος δείκτης απώλειας σταθερότητας είναι η αύξηση της μέσης διαμέτρου του σταγονιδίου του γαλακτώματος και ο ρυθμός ανάπτυξης των σταγονιδίων μπορεί να αποκαλύψει τον υπεύθυνο μηχανισμό (Silva et al., 2010). Η ενίσχυση της αντοχής ενός προϊόντος με βάση το γαλάκτωμα στην αποσταθεροποίηση μπορεί να ενισχυθεί με τη μείωση του μεγέθους των σταγονιδίων (McClements, 2005).

Όταν εξετάζουμε τη "σταθερότητα" ενός γαλακτώματος, είναι εξαιρετικά σημαντικό να γίνει διάκριση μεταξύ της θερμοδυναμικής σταθερότητας και της κινητικής σταθερότητας του (Dickinson, 1992). Η θερμοδυναμική μας λέει εάν μια δεδομένη διαδικασία θα συμβεί ή όχι, ενώ η κινητική μας λέει το ρυθμό με τον οποίο θα προχωρήσει αν συμβεί (Atkins and de Paula 2014). Όλα τα γαλακτώματα τροφίμων είναι θερμοδυναμικά ασταθή συστήματα τα οποία τελικά θα σπάσουν εάν παραμείνουν αρκετά μακριά. Για το λόγο αυτό, οι διαφορές στην κινητική σταθερότητα είναι ευρέως υπεύθυνες για το ευρύ φάσμα των φυσικοχημικών και αισθητικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα διαφορετικά γαλακτώματα τροφίμων.

Η θερμοδυναμική σταθερότητα δίνει πληροφορίες σχετικά με τις διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της γαλακτωματοποίησης ή σε συνθήκες ηρεμίας (μετά από ομογενοποίηση). Η κινητική δίνει πληροφορίες σχετικά με το ρυθμό με τον οποίο συμβαίνουν αυτές οι διαδικασίες. Η ανάμιξη καθαρού ελαίου και καθαρού νερού έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό αδιαφανών γαλακτωμάτων. Μετά από ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, είναι εμφανή διακριτά στρώματα ελαίου και νερού. Τα φαινόμενα (συσσωμάτωση σταγονιδίων ελαίου ή νερού) που λαμβάνουν χώρα σε αυτό το παράδειγμα οφείλονται σε θερμοδυναμική αστάθεια. Ο χρόνος που απαιτείται για τη συγχώνευση των σταγονιδίων σχετίζεται με την κινητική. Προκειμένου να κατανοηθούν οι μηχανισμοί σταθεροποίησης γαλακτώματος, είναι σημαντικό να γίνει διάκριση μεταξύ της θερμοδυναμικής σταθερότητας και της κινητικής σταθερότητας.

1.4.2. Θερμοδυναμική σταθερότητα

Η θερμοδυναμική αστάθεια των γαλακτωμάτων μπορεί εύκολα να αποδειχθεί πρακτικά με την ανάδευση ενός σφραγισμένου δοχείου που περιέχει καθαρό έλαιο και καθαρό νερό και στη συνέχεια παρατηρώντας την αλλαγή στην εμφάνιση του συστήματος με την πάροδο του χρόνου. Το οπτικώς αδιαφανές γαλάκτωμα που σχηματίζεται αρχικά με ανάδευση διασπάται με την πάροδο του χρόνου μέχρις ότου παρατηρηθεί μία στιβάδα ελαίου πάνω από ένα στρώμα νερού (Σχήμα 1.6).



Σχήμα 1.6. Η ομογενοποίηση μπορεί εύκολα να χωριστεί σε δύο κατηγορίες: πρωτογενής και δευτερογενής ομογενοποίηση. Η πρωτογενής ομογενοποίηση είναι η μετατροπή δύο χύδην υγρών σε ένα γαλάκτωμα, ενώ η δευτερογενής ομογενοποίηση είναι η μείωση στο μέγεθος των σταγονιδίων σε ένα υπάρχον γαλάκτωμα. Πηγή: McClements, 2016

Η προέλευση αυτής της θερμοδυναμικής αστάθειας μπορεί να απεικονισθεί συγκρίνοντας την ελεύθερη ενέργεια ενός συστήματος αποτελούμενου από έλαιο και νερό πριν και μετά την γαλακτωματοποίηση (Hunter 1989). Για να απλουστευθεί αυτή η ανάλυση, αρχικά υποθέτουμε ότι το λάδι και το νερό έχουν παρόμοιες πυκνότητες, έτσι ώστε να μην εμφανίζεται κρέμα ή καθίζηση. Κατά συνέπεια, η τελική κατάσταση αποτελείται από ένα ενιαίο μεγάλο σταγονίδιο αιωρούμενο στη συνεχή φάση (Σχήμα 1.7), αντί στρώματος ελαίου επάνω από ένα στρώμα νερού. Στην αρχική του κατάσταση, πριν από τη γαλακτωματοποίηση, η ελεύθερη ενέργεια δίνεται από:

$$G^i = G_O^i + G_W^i + G_I^i - TS_{\text{config}}^i$$

ενώ αντίστοιχα στην τελική:

$$G^f = G_O^f + G_W^f + G_I^f - TS_{\text{config}}^f$$

Όπου:

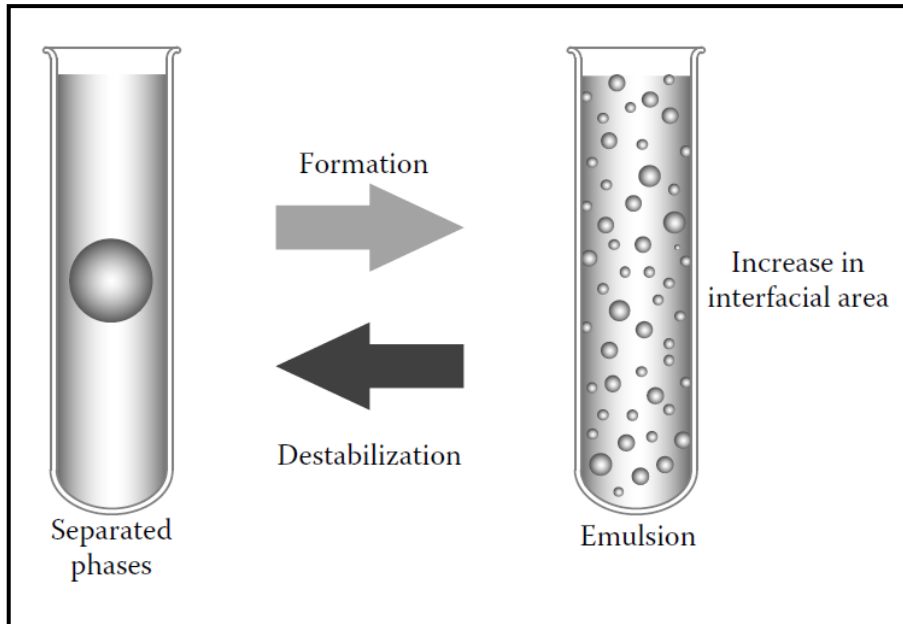
G_O , G_W , G_I : οι ελεύθερες ενέργειες Gibbs του ελαίου, του νερού και της διεπιφάνειας ελαίου - νερού αντίστοιχα,

T : η απόλυτη θερμοκρασία

S_{config} : η εντροπία διαμόρφωσης των σταγονιδίων στο σύστημα.

Οι ενέργειες Gibbs του νερού και του ελαίου παραμένουν σταθερές πριν και μετά την ομογενοποίηση ($G_O^i = G_O^f$ και $G_W^i = G_W^f$), επομένως η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας μεταξύ της αρχικής και τελικής κατάστασης είναι (Hunter 1989):

$$\Delta G_{\text{formation}} = G^f - G^i = G_I^f - G_I^i - (TS_{\text{config}}^f - TS_{\text{config}}^i) = \Delta G_I - T\Delta S_{\text{config}}$$



Σχήμα 1.7: Ο σχηματισμός ενός γαλακτώματος είναι θερμοδυναμικά ασταθής λόγω της αύξησης της επιφάνειας μεταξύ της φάσης ελαίου και νερού. Στο διάγραμμα, το έλαιο σχηματίζει ένα μοναδικό σταγονίδιο στην κατάσταση διαχωρισμού φάσης, αλλά στην πραγματικότητα το έλαιο συνήθως σχηματίζει ένα στρώμα στην κορυφή λόγω της βαρύτητας. Πηγή: McClements, 2016

Εξ ορισμού η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας διεπαφής μεταξύ της τελικής και αρχικής κατάστασης είναι ίση με την αύξηση της επιφάνειας επαφής μεταξύ των φάσεων ελαίου και νερού πολλαπλασιαζόμενη με τη διεπιφανειακή τάση (γ), δηλαδή: $\Delta G_I = \gamma \Delta A$.

Οπότε,

$$\Delta G_{\text{formation}} = \gamma \Delta A - T \Delta S_{\text{config}}$$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας διεπαφής ($\gamma \Delta A$) είναι πάντα θετική, εξαιτίας της αύξησης της επιφάνειας επαφής κατά την ομογενοποίηση, και ως εκ τούτου είναι αντίθετη στο σχηματισμό γαλακτώματος. Από την άλλη πλευρά ο όρος της εντροπίας διαμόρφωσης των σταγονιδίων ($-T \Delta S_{\text{config}}$) είναι πάντοτε αρνητικός. Μία έκφραση για τη μεταβολή της εντροπίας διαμόρφωσης των σταγονιδίων μεταξύ της αρχικής και τελικής κατάστασης μπορεί να δοθεί από τη σχέση (Hunter 1989):

$$\Delta S_{\text{config}} = -\frac{nk}{\phi} (\phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi))$$

Όπου:

k : η σταθερά Boltzmann

n : ο αριθμός σταγονιδίων στο γαλάκτωμα

ϕ : το κλάσμα όγκου στη διεσπαρμένη φάση

Στα περισσότερα γαλακτώματα τροφίμων, η διαμορφωτική εντροπία είναι πολύ μικρότερη από την ενδοεπιφανειακή ελεύθερη ενέργεια Γκιμπς (Gibbs) και μπορεί να αγνοηθεί. Για παράδειγμα, έστω ένα 10% κ.β γαλάκτωμα ελαίου σε νερό που περιέχει σταγονίδια με ακτίνα 1 μm και επιφανειακή τάση (γ) 0,01N m⁻¹. Η ελεύθερη ενέργεια διεπαφής ($\gamma\Delta A$) είναι περίπου 3 kJ m⁻³ γαλακτώματος, ενώ ο όρος διαμορφωτικής εντροπίας (TΔS) είναι περίπου 3×10^{-7} kJ m⁻³. Ακόμη και για τα πολύ μικρά σταγονίδια που υπάρχουν σε ορισμένα νανογαλακτώματα ($r = 25$ nm), η διαμορφωτική εντροπία (0,02 kJ m⁻³) εξακολουθεί να είναι πολύ μικρότερη από τη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας διεπαφής (120 kJ m⁻³). Η συνολική αλλαγή ελεύθερης ενέργειας που σχετίζεται με τη δημιουργία ενός γαλακτώματος τροφίμων μπορεί ως εκ τούτου να αναπαρασταθεί από την ακόλουθη απλή εξίσωση:

$$\Delta G_{\text{formation}} = \gamma\Delta A$$

Έτσι, ο σχηματισμός ενός γαλακτώματος τροφής είναι πάντοτε θερμοδυναμικά ασταθής, λόγω της αύξησης της μεσοφασικής περιοχής μετά τη γαλακτωματοποίηση. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο όρος διαμορφωτική εντροπία μπορεί να κυριαρχεί στον διεπιφανειακό ελεύθερο ενεργειακό όρο σε γαλακτώματα στα οποία η διεπιφανειακή τάση είναι εξαιρετικά μικρή και ότι αυτά τα συστήματα είναι επομένως θερμοδυναμικά σταθερά (Hunter 1989). Αυτός ο τύπος θερμοδυναμικά σταθερού συστήματος συνήθως αναφέρεται ως μικρογαλάκτωμα, για να το διακρίνει από θερμοδυναμικά ασταθή (μακρο) γαλακτώματα.

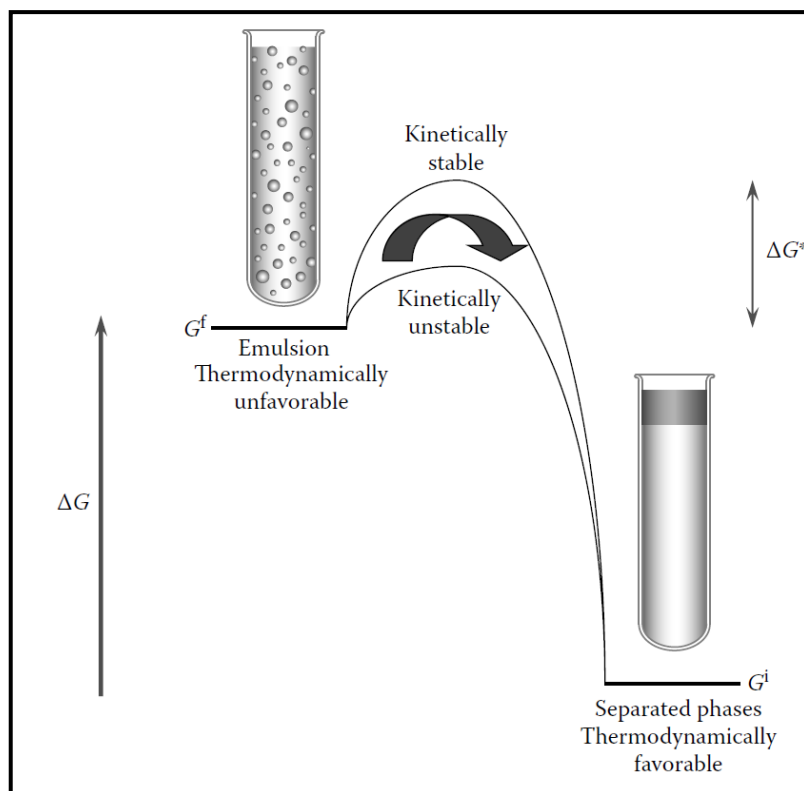
Στην πράξη, οι φάσεις ελαίου και νερού έχουν κανονικά διαφορετικές πυκνότητες και έτσι είναι απαραίτητο να συμπεριληφθεί ένας όρος ελεύθερης ενέργειας που να λαμβάνει υπόψη τα αποτελέσματα της βαρύτητας, δηλαδή την τάση για το υγρό με τη χαμηλότερη πυκνότητα να μετακινηθεί στην κορυφή του γαλακτώματος. Αυτός ο όρος συμβάλλει στη θερμοδυναμική αστάθεια των γαλακτωμάτων και καταγράφει την παρατηρούμενη κρέμα ή καθίζηση σταγονιδίων.

1.4.3. Κινητική σταθερότητα

Η ελεύθερη ενεργειακή μεταβολή που σχετίζεται με τον σχηματισμό γαλακτώματος καθορίζει εάν ένα γαλάκτωμα είναι θερμοδυναμικά σταθερό ή όχι, αλλά δεν δίνει καμία ένδειξη του ρυθμού με τον οποίο μεταβάλλονται οι ιδιότητες ενός γαλακτώματος με την πάροδο του χρόνου, τον τύπο των αλλαγών που συμβαίνουν ή το φυσικό μηχανισμό ή μηχανισμούς που είναι υπεύθυνοι για αυτές τις αλλαγές. Οι πληροφορίες σχετικά με την εξάρτηση της σταθερότητας του γαλακτώματος από το χρόνο είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τους επιστήμονες τροφίμων που πρέπει να δημιουργήσουν προϊόντα διατροφής που διατηρούν τις επιθυμητές ιδιότητές τους για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα κάτω από ποικίλες περιβαλλοντικές συνθήκες. Για το λόγο αυτό, οι επιστήμονες τροφίμων συνήθως ενδιαφέρονται περισσότερο για την κινητική σταθερότητα των γαλακτωμάτων παρά για τη θερμοδυναμική τους σταθερότητα (McClements, 2016).

Η σημασία των κινητικών αποτελεσμάτων μπορεί να τονιστεί με τη σύγκριση της μακροχρόνιας σταθερότητας των γαλακτωμάτων με την ίδια σύνθεση αλλά με διαφορετικά μεγέθη σταγονιδίων. Ένα γαλάκτωμα που περιέχει μικρά σταγονίδια συνήθως έχει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής (μεγαλύτερη κινητική σταθερότητα) από εκείνη που περιέχει μεγάλα σταγονίδια, ακόμα και αν είναι πιο θερμοδυναμικά ασταθής (διότι έχει μεγαλύτερη διεπιφάνεια ΔA) (McClements, 2016).

Παρά το γεγονός ότι τα γαλακτώματα τροφίμων υπάρχουν σε μια θερμοδυναμικά ασταθή κατάσταση, πολλά από αυτά παραμένουν κινητικά σταθερά (μεταστατικά) για μήνες ή και χρόνια. Εννοιολογικά, η κινητική σταθερότητα ενός γαλακτώματος μπορεί να αποδοθεί σε μια ενέργεια ενεργοποίησης (ΔG^*) που πρέπει να ξεπεραστεί πριν το γαλάκτωμα φθάσει στην πλέον θερμοδυναμικά σταθερή του κατάσταση (Εικόνα 1.8).



Σχήμα 1.8: Τα γαλακτώματα είναι θερμοδυναμικά ασταθή συστήματα, αλλά μπορούν να υφίστανται σε μεταστατική κατάσταση και συνεπώς να είναι σταθερά κινητικά. Η κινητική σταθερότητα εξαρτάται από το ύψος της ενέργειας ενεργοποίησης (ΔG^*) μεταξύ του γαλακτώματος και των χωριστών καταστάσεων. Πηγή: McClements, 2016

Ένα γαλάκτωμα που είναι κινητικά σταθερό πρέπει να έχει ενέργεια ενεργοποίησης που είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τη θερμική ενέργεια του συστήματος (kT). Για τα περισσότερα γαλακτώματα, μια ενέργεια ενεργοποίησης περίπου 20 kT είναι επαρκής για να παρέχει μακροπρόθεσμη σταθερότητα. Στην πραγματικότητα, τα γαλακτώματα έχουν πολλές διαφορετικές μετασταθείσες καταστάσεις και κάθε μία από αυτές έχει τη δική της ενέργεια ενεργοποίησης. Έτσι, ένα γαλάκτωμα μπορεί να μετακινηθεί από μια μετασταθή κατάσταση στην άλλη πριν φθάσει τελικά στην πλέον θερμοδυναμική σταθερή κατάσταση. Μια αλλαγή από μία από αυτές τις μετασταθείσες καταστάσεις σε άλλη μπορεί να είναι αρκετή για την πρόκληση επιβλαβών επιδράσεων στην ποιότητα των τροφίμων (McClements, 2016).

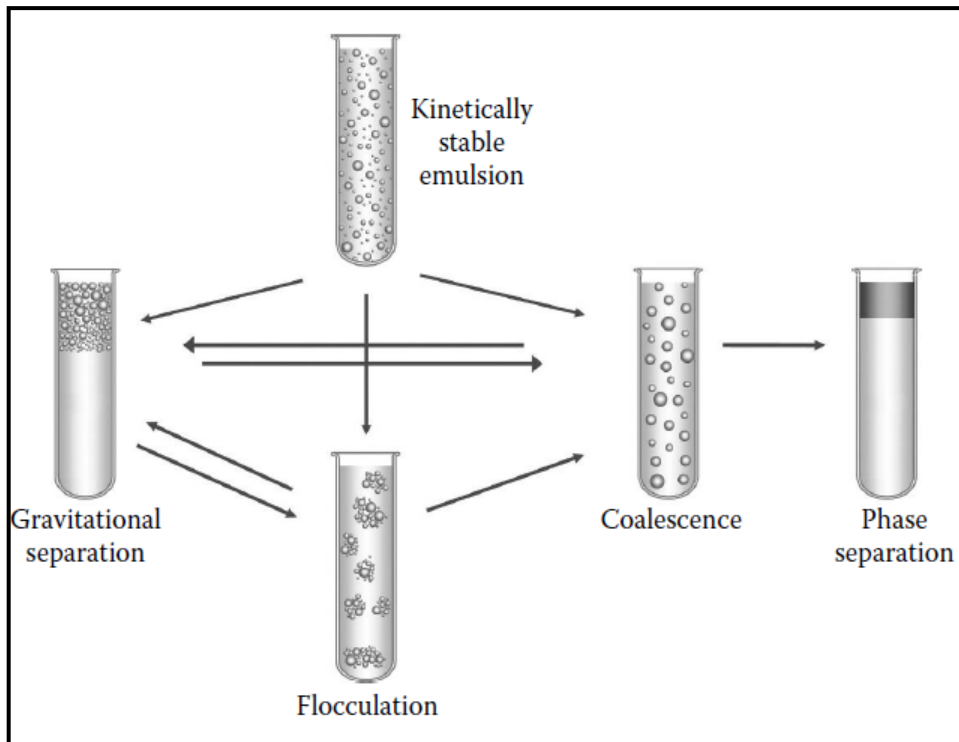
Η κινητική σταθερότητα των γαλακτωμάτων μπορεί να γίνει κατανοητή μόνο σε σχέση με τη δυναμική τους φύση. Τα σταγονίδια σε ένα γαλάκτωμα βρίσκονται σε συνεχή κατάσταση κίνησης και συχνά συγκρούονται μεταξύ τους λόγω της κίνησης Brownian, της βαρύτητας ή των εξωτερικών δυνάμεων. Το εάν τα σταγονίδια κινούνται χωριστά,

παραμένουν χαλαρά συνδεδεμένα μεταξύ τους ή συγκολλούνται μετά από μια σύγκρουση εξαρτάται από τη φύση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τους. Η κινητική σταθερότητα των γαλακτωμάτων επομένως καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη δυναμική και τις αλληλεπιδράσεις των σταγονιδίων που περιέχουν (McClements, 2016).

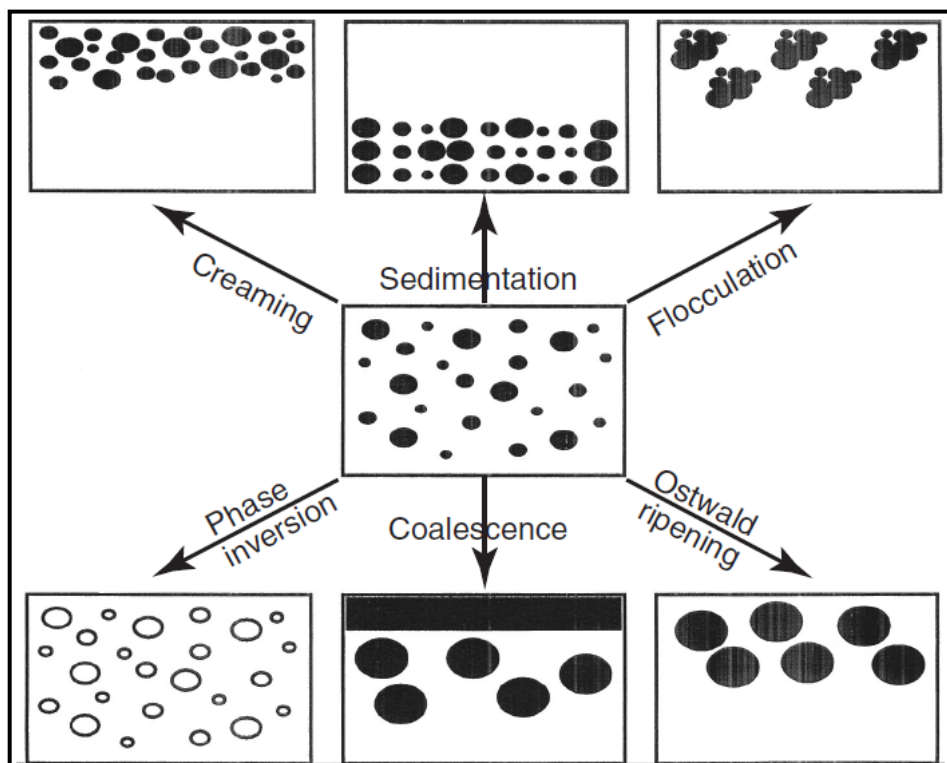
Προηγουμένως αναφέρθηκε ότι εάν καθαρό έλαιο και καθαρό νερό αναδεύονται μαζί σχηματίζεται ένα προσωρινό γαλάκτωμα που επιστρέφει γρήγορα στα επιμέρους συστατικά του. Αυτό συμβαίνει επειδή υπάρχει πολύ χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης μεταξύ των γαλακτωματοποιημένων και διαχωρισμένων καταστάσεων απουσία ενός κατάλληλου σταθεροποιητή. Για να δημιουργηθεί ένα γαλάκτωμα που είναι κινητικά σταθερό για μια μεγάλη χρονική περίοδο, είναι απαραίτητο να υπάρχει είτε ένας γαλακτωματοποιητής είτε ένας τροποποιητής υφής που να παράγει μια ενέργεια ενεργοποίησης που είναι αρκετά μεγάλη για να αποτρέψει την αστάθεια. Ένας γαλακτωματοποιητής προσροφά στην επιφάνεια των σταγονιδίων και σχηματίζει μια προστατευτική επίστρωση που τους εμποδίζει να συνενωθούν, ενώ ένας τροποποιητής της υφής αυξάνει το ιξώδες της συνεχούς φάσης ή σχηματίζει ένα πήκτωμα έτσι ώστε τα σταγονίδια να συγκρούονται λιγότερο συχνά μεταξύ τους. Ο ρόλος των γαλακτωματοποιητών και των τροποποιητών της υφής στη σταθερότητα του γαλακτώματος είναι υψίστης σημασίας (McClements, 2016).

1.5 Μηχανισμοί αστάθειας γαλακτώματος

Ο όρος "σταθερότητα γαλακτώματος" χρησιμοποιείται ευρέως για να περιγράψει την ικανότητα ενός γαλακτώματος να αντισταθεί στις αλλαγές στις ιδιότητές του σε συνάρτηση με το χρόνο. Ένα γαλάκτωμα μπορεί να αποσταθεροποιηθεί λόγω φυσικών αλλαγών (αλλαγές στη σχετική θέση των συστατικών του) ή χημικών αλλαγών (αλλαγές στη χημεία των συστατικών του). Υπάρχει μια ποικιλία φυσικοχημικών μηχανισμών που μπορεί να είναι υπεύθυνοι για μεταβολές στις ιδιότητες γαλακτώματος και είναι συνήθως απαραίτητο να προσδιοριστεί ποιος από αυτούς τους μηχανισμούς είναι σημαντικός στο συγκεκριμένο σύστημα που εξετάζεται πριν να αναπτυχθούν αποτελεσματικές στρατηγικές για να βελτιωθεί η σταθερότητα. Οι σημαντικότεροι φυσικοί μηχανισμοί που είναι υπεύθυνοι για την αστάθεια των γαλακτωμάτων τροφίμων φαίνονται στα σχήματα 1.9 και 1.10 (McClements, 2016).



Σχήμα 1.9. Τα γαλακτώματα τροφίμων μπορούν να γίνουν ασταθή μέσω διάφορων φυσικών μηχανισμών, όπως η κρεμοποίηση (creaming), η καθίζηση (sedimentation), η κροκίδωση (flocculation), η συνένωση (coalescence) και η αναστροφή φάσης. Πηγή: McClements, 2016.



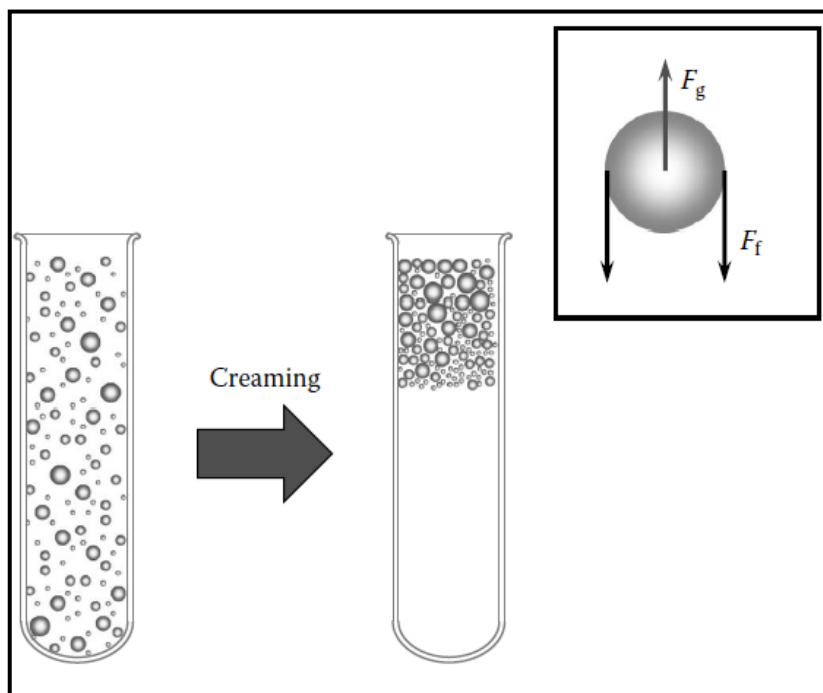
Σχήμα 1.10. Σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων μηχανισμών αποσταθεροποίησης των γαλακτωμάτων. Πηγή: Tadros, 2013

Η κρεμοποίηση και η καθίζηση είναι και οι δύο μορφές βαρυτικού διαχωρισμού. Η κρεμοποίηση περιγράφει την ανοδική κίνηση των σταγονιδίων λόγω του ότι έχουν χαμηλότερη πυκνότητα από το περιβάλλον υγρό, ενώ η καθίζηση περιγράφει την προς τα κάτω κίνηση των σταγονιδίων λόγω του γεγονότος ότι έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από το περιβάλλον υγρό. Η κροκίδωση και η συσσωμάτωση είναι και οι δύο τύποι συσώρευσης σταγονιδίων. Η κροκίδωση εμφανίζεται όταν δύο ή περισσότερα σταγονίδια έρχονται μαζί για να σχηματίσουν ένα συσσωμάτωμα στο οποίο τα σταγονίδια διατηρούν την ατομική τους ακεραιότητα, ενώ η συσσωμάτωση είναι η διαδικασία όπου δύο ή περισσότερα σταγονίδια συσσωματώνονται για να σχηματίσουν ένα μόνο μεγαλύτερο σταγονίδιο. Η εκτεταμένη συσσωμάτωση σταγονιδίων μπορεί τελικά να οδηγήσει στο σχηματισμό ξεχωριστής στρώσης λαδιού πάνω από ένα δείγμα, το οποίο είναι γνωστό ως "oiling off". Η αναστροφή φάσης είναι η διαδικασία με την οποία ένα γαλάκτωμα O / W μετατρέπεται σε γαλάκτωμα W / O , ή αντιστρόφως. Εκτός από τις φυσικές διεργασίες που αναφέρθηκαν προηγουμένως, θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχουν επίσης διάφορες χημικές, βιοχημικές και μικροβιολογικές διεργασίες που εμφανίζονται σε γαλακτώματα τροφίμων που μπορούν επίσης να επηρεάσουν δυσμενώς τη διάρκεια ζωής και την ποιότητα ζωής τους, για παράδειγμα, η οξείδωση λιπιδίων, η ενζυματική υδρόλυση, και βακτηριακή ανάπτυξη (McClements, 2016).

1.5.1. Κρεμοποίηση ή καθίζηση

Ο βαρυτικός διαχωρισμός είναι μία από τις πιο κοινές μορφές αστάθειας στα γαλακτώματα τροφίμων (Robins 2000, Robins et al., 2002). Γενικά, τα σταγονίδια σε ένα γαλάκτωμα έχουν διαφορετική πυκνότητα από εκείνη του υγρού που τους περιβάλλει, και έτσι ενεργεί πάνω τους μια καθαρά βαρυτική δύναμη. Εάν τα σταγονίδια έχουν χαμηλότερη πυκνότητα από το περιβάλλον υγρό, έχουν την τάση να κινούνται προς τα πάνω, η οποία αναφέρεται ως κρέμα (Εικόνα 1.11). Αντίθετα, εάν έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από το περιβάλλον υγρό, τείνουν να κινούνται προς τα κάτω, η οποία αναφέρεται ως καθίζηση. Οι πυκνότητες των περισσότερων εδωδιμων ελαίων (στην υγρή τους κατάσταση) είναι χαμηλότερες από εκείνες του νερού και έτσι υπάρχει η τάση να συσσωρεύεται έλαιο στην κορυφή ενός γαλακτώματος και νερού στο κάτω μέρος. Έτσι, τα σταγονίδια σε ένα γαλάκτωμα ελαίου

σε νερό τείνουν να κρεμοποιούνται, ενώ εκείνα σε γαλάκτωμα νερού σε έλαιο τείνουν να καθιζάνουν.



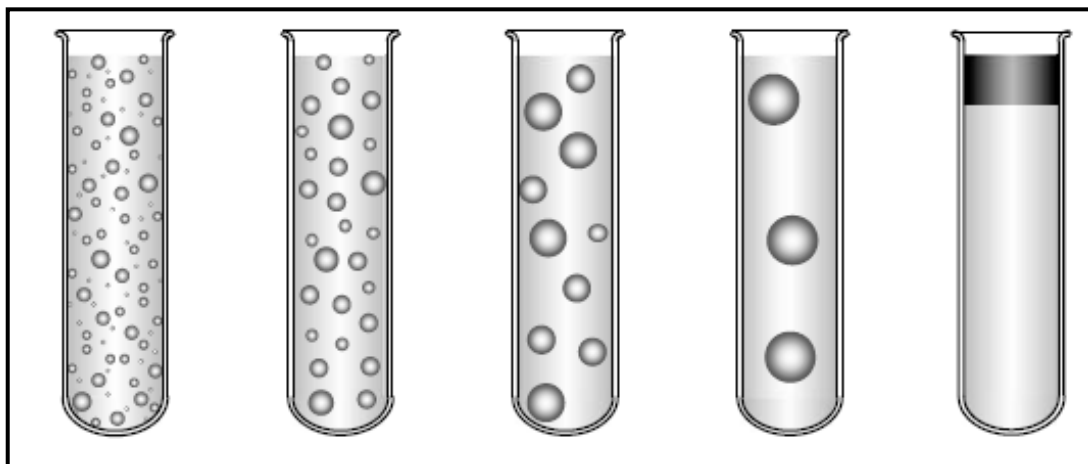
Σχήμα 1.11. Τα γαλακτώματα τροφίμων είναι επιρρεπή στο σχηματισμό κρέμας λόγω της διαφοράς πυκνότητας μεταξύ των φάσεων ελαίου και νερού. Στο σχήμα φαίνονται επίσης οι δυνάμεις που δρουν σε ένα σταγονίδιο γαλακτώματος. Πηγή: McClements, 2016

Ο βαρυτικός διαχωρισμός θεωρείται συνήθως ότι έχει δυσμενή επίδραση στην ποιότητα των γαλακτωμάτων τροφίμων. Ένας καταναλωτής θέλει το προϊόν που αγοράζει να έχει ομοιογενή όψη και επομένως ο διαχωρισμός ενός γαλακτώματος σε ένα οπτικά αδιαφανές πλούσιο σε σταγονίδια στρώμα και σε ένα λιγότερο αδιαφανές στρώμα χωρίς σταγονίδια είναι ανεπιθύμητο. Τα χαρακτηριστικά της υφής ενός προϊόντος επηρεάζονται επίσης δυσμενώς από τον βαρυτικό διαχωρισμό, επειδή το πλούσιο σε σταγονίδια στρώμα τείνει να είναι πιο παχύρρευστο από το αναμενόμενο, ενώ το στρώμα χωρίς σταγονίδια τείνει να είναι λιγότερο ιξώδες. Η γεύση και η αίσθηση στο στόμα μιας μερίδας τροφής επομένως εξαρτάται από τη θέση από την οποία ελήφθη από το γαλάκτωμα. Ένα δείγμα που επιλέγεται από την κορυφή ενός γαλακτώματος ελαίου σε νερό το οποίο έχει υποστεί κρεμοποίηση θα φαίνεται πάρα πολύ «πλούσιο» λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε λιπαρά, ενώ ένα δείγμα που επιλέγεται από τον πυθμένα θα φαίνεται πολύ «υδαρές» λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε λιπαρά. Ο βαρυτικός διαχωρισμός αποτελεί επίσης πρόβλημα επειδή προκαλεί την στενή επαφή σταγονιδίων για παρατεταμένες περιόδους,

γεγονός το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε κροκίδωση ή συνένωση και ενδεχομένως ελαιοποίηση πέραν της δημιουργίας ενός στρώματος καθαρού ελαίου πάνω από το γαλάκτωμα. Όταν ένας κατασκευαστής τροφίμων σχεδιάζει ένα προϊόν με βάση το γαλάκτωμα, είναι συνεπώς σημαντικό να ελέγχεται ο ρυθμός με τον οποίο λαμβάνει χώρα ο βαρυτικός διαχωρισμός. Κάθε προϊόν διατροφής είναι μοναδικό, περιέχει διαφορετικούς τύπους συστατικών και έρχεται σε επαφή με διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες κατά την επεξεργασία, την αποθήκευση και την κατανάλωσή του. Κατά συνέπεια, η βέλτιστη μέθοδος ελέγχου του βαρυτικού διαχωρισμού ποικίλλει από προϊόν σε προϊόν (McClements, 2016).

1.5.2. Συσσωμάτωση (Coalescence)

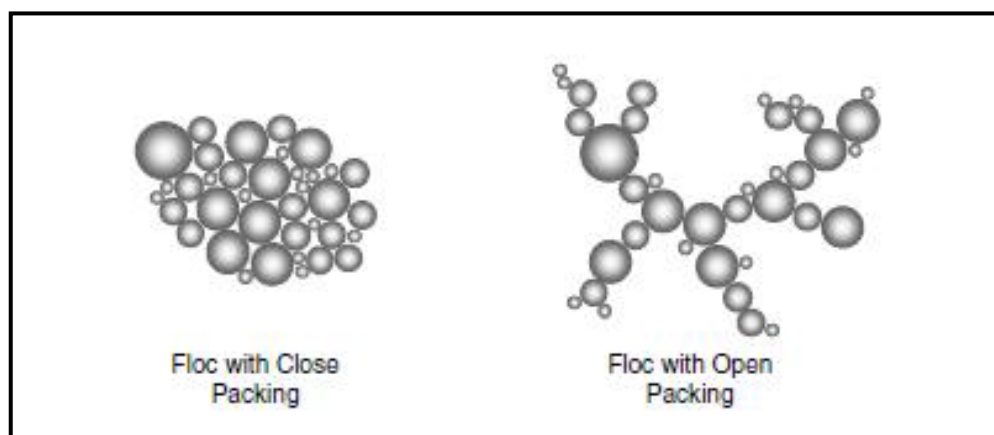
Η συσσωμάτωση αναφέρεται στη διαδικασία αραίωσης και διάσπασης του υγρού φιλμ μεταξύ των σταγονιδίων με αποτέλεσμα τη σύντηξη δύο ή περισσότερων σταγονιδίων σε μεγαλύτερα. Η οριακή περίπτωση για συσσωμάτωση είναι ο πλήρης διαχωρισμός του γαλακτώματος σε δύο ξεχωριστές υγρές φάσεις. Η κινητήρια δύναμη για συσσωμάτωση είναι η επιφάνεια ή οι αυξομειώσεις που οδηγούν σε στενή προσέγγιση των σταγονιδίων με την οποία οι δυνάμεις Van der Waals είναι ισχυρές εμποδίζοντας έτσι τον διαχωρισμό τους (Tadros, 2013).



Σχήμα 1.12. Η συσσωμάτωση των σταγονιδίων αυξάνει τη μέση διάμετρο των σταγονιδίων και οδηγεί τελικά στον πλήρη διαχωρισμό της υδατικής και της φάσης ελαίου. Πηγή: McClements, 2005

1.5.3. Κροκίδωση ή συγχώνευση (Flocculation)

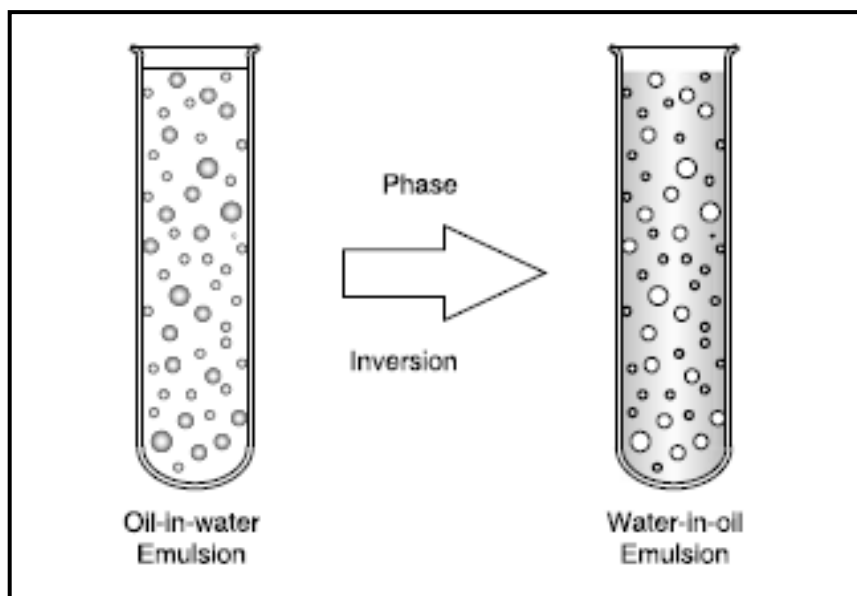
Αυτή η διαδικασία αναφέρεται στη συσσωμάτωση των σταγονιδίων (χωρίς καμία αλλαγή στο μέγεθος του πρωτεύοντος σταγονιδίου) σε μεγαλύτερες μονάδες. Είναι το αποτέλεσμα της έλξης των δυνάμεων Van der Waals. Ως κροκίδωση γενικά νοείται μια διεργασία που επιτρέπει τα σωματίδια να προσεγγίσουν το ένα το άλλο και να σχηματίσουν ομάδες με χαλαρή σύνδεση, που έχουν μια ανοικτή δομή, με την ολική επιφάνεια να παραμένει σταθερή. Η κροκίδωση μπορεί να είναι «ισχυρή» ή «αδύναμη», ανάλογα με το μέγεθος της ελκυστικής ενέργειας (Tadros, 2013).



Σχήμα 1.13. Σχηματική απεικόνιση διαφορετικών δομών κροκίδωσης στις οποίες παρατηρείται πυκνή και κλειστή διάταξη των σωματιδίων (αριστερά) και μεγαλύτερο κενό και ανοιχτή διάταξη (δεξιά). Πηγή: McClements, 2005

1.5.4. Αναστροφή φάσης (Phase inversion)

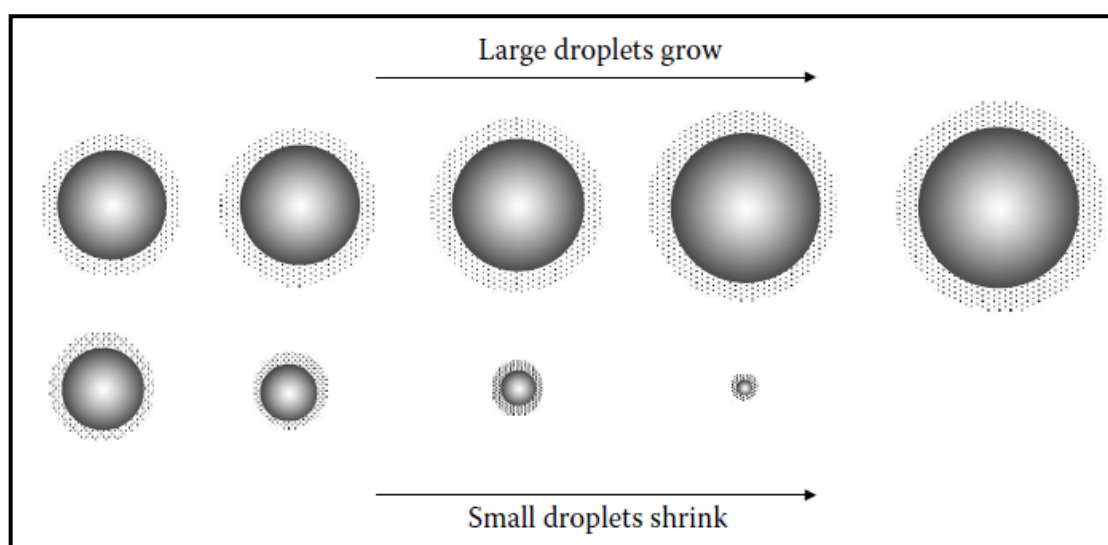
Αναφέρεται στη διαδικασία με την οποία θα υπάρχει ανταλλαγή μεταξύ της φάσης διασποράς και του μέσου. Για παράδειγμα, ένα γαλάκτωμα O/W μπορεί με το χρόνο ή την αλλαγή των συνθηκών να αναστρέφεται σε ένα γαλάκτωμα W/O. Σε πολλές περιπτώσεις, η αναστροφή φάσης περνάει από μια κατάσταση μετάβασης η οποία παράγει πολλαπλά γαλακτώματα (Tadros, 2013).



Σχήμα 1.14. Η αναστροφή φάσης περιλαμβάνει την μετατροπή ενός γαλακτώματος τύπου έλαιο σε νερό σε γαλακτώμα τύπου νερό σε έλαιο και αντίστροφα. Πηγή: McClements, 2005

1.5.5. Ωρίμανση κατά Ostwald (αντίδραση ανακατανομής).

Αυτό προκύπτει από την τελική διαλυτότητα των υγρών φάσεων. Τα υγρά που αναφέρονται ως μη αναμείξιμα συχνά έχουν κοινές διαλυτότητες που δεν είναι αμελητέες. Με γαλακτώματα, τα οποία είναι συνήθως πολυδιασκορπισμένα, τα μικρότερα σταγονίδια θα έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε σύγκριση με τα μεγαλύτερα (λόγω καμπυλότητας). Με τον καιρό, τα μικρότερα σταγονίδια εξαφανίζονται και τα μόρια τους διαχέονται στην κύρια μάζα και αποτίθενται στα μεγαλύτερα σταγονίδια. Με το χρόνο, η κατανομή του μεγέθους των σταγονιδίων μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές (Tadros, 2013).



Σχήμα 1.15. Η ωρίμανση Ostwald συνεπάγεται την ανάπτυξη μεγάλων σταγονιδίων εις βάρος των μικρότερων λόγω της διάχυσης της διεσπαρμένης φάσης μέσω της συνεχούς φάσης. Η κινητήρια δύναμη για αυτή τη διαδικασία είναι το γεγονός ότι η διαλυτότητα μιας ουσίας μέσα σε ένα σταγονίδιο στη συνεχή φάση που την περιβάλλει αυξάνεται με τη μείωση της ακτίνας των σταγονιδίων. Πηγή: McClements, 2016

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΟΠΟΙΗΤΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥΣ

2.1. Εισαγωγή

Οι γαλακτωματοποιητές συνιστούν εξαιρετικά λειτουργικά συστατικά στη βιομηχανία τροφίμων. Χρησιμοποιούνται σε πολύ μικρές ποσότητες σε τρόφιμα, πολλές φορές σε κλάσματα ενός ποσοστού, αλλά μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την απόδοση των τελικών προϊόντων. Οι γαλακτωματοποιητές είναι σε θέση να προσροφηθούν στη διεπιφάνεια μεταξύ δύο υγρών όπως το έλαιο και το νερό, να μειώσουν την διεπιφανειακή τάση κάθε υγρού, επιτρέποντας σε ένα υγρό να εξαπλωθεί πιο εύκολα γύρω από το άλλο, να δημιουργήσουν μια σταθερή, συνεκτική, ιξωδοελαστική μεσοφασική μεμβράνη και να αποτρέψουν ή να καθυστερήσουν τη συσσωμάτωση/θρόμβωση των σταγονιδίων γαλακτώματος (Vaclavik & Christian, 2008).

Η μείωση της διεπιφανειακής τάσης διευκολύνει τον σχηματισμό γαλακτώματος, επειδή μειώνει την ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για να διαχωριστεί ένα υγρό σε σταγονίδια και να διασκορπίσει το άλλο υγρό γύρω από αυτά. Ο σχηματισμός μιας μεμβράνης που εμποδίζει την συσσωμάτωση προάγει τη σταθερότητα του γαλακτώματος (Vaclavik & Christian, 2008).

Όλοι οι γαλακτωματοποιητές είναι επιφανειοδραστικές ουσίες, επειδή όλοι οι γαλακτωματοποιητές προσροφώνται στην επιφάνεια και μειώνουν την επιφανειακή τάση. Ωστόσο, όλες οι επιφανειοδραστικές ουσίες δεν παράγουν καλούς γαλακτωματοποιητές, επειδή δεν είναι όλες οι επιφανειοδραστικές ουσίες ικανές να σχηματίσουν μια σταθερή μεμβράνη στη διεπιφάνεια και να αποτρέψουν τη συσσωμάτωση. Η σταθερότητα της μεμβράνης είναι σημαντική για τον προσδιορισμό της σταθερότητας και της διάρκειας ζωής του γαλακτώματος. Μερικοί γαλακτωματοποιητές λειτουργούν καλύτερα σε σχέση με άλλους κατά το σχηματισμό ενός σταθερού γαλακτώματος. Γενικά, μεγάλα μακρομόρια όπως οι πρωτεΐνες σχηματίζουν ισχυρότερες επιφανειακές μεμβράνες από ότι τα μικρότερα επιφανειοδραστικά μόρια όπως η λεκιθίνη, λόγω της μεγαλύτερης ικανότητάς τους να εκτείνονται πάνω από την επιφάνεια των σταγονιδίων. Έχουν επίσης μεγαλύτερη ικανότητα να αλληλεπιδρούν με άλλες ομάδες μέσα στο ίδιο μόριο ή σε διαφορετικά μόρια και είναι σε θέση να σχηματίσουν ιξωδοελαστικές επιφανειακές μεμβράνες. Τα μικρά μόρια δεν είναι συνήθως ικανά να σχηματίσουν μόνα τους σταθερές διεπιφανειακές

μεμβράνες και ο ρόλος τους κανονικά είναι εκείνος ενός επιφανειοδραστικού και όχι ενός γαλακτωματοποιητή, επειδή μειώνει τη διεπιφανειακή ή επιφανειακή τάση και προάγει την εξάπλωση ή τη διαβροχή. Τα μικρά μόρια αν και δεν παράγουν καλούς γαλακτωματοποιητές, συχνά καλούνται γαλακτωματοποιητές (Vaclavik & Christian, 2008).

Η λειτουργικότητα των γαλακτωματοποιητών εξαρτάται από τον συγκεκριμένο γαλακτωματοποιητή που χρησιμοποιείται και τη συγκέντρωση, τη σύνθεση και την επεξεργασία του τελικού προϊόντος τροφής. Αυτό το φάσμα λειτουργικότητας είχε ως αποτέλεσμα τη χρήση 400 εκατομμυρίων λιπαρών γαλακτωματοποιητών στη βιομηχανία τροφίμων το 1996, με εκτιμώμενη ετήσια αύξηση 3% στο τμήμα αρτοποιίας (Brandt, 1996) και ετήσια αύξηση 6% σε ολόκληρη τη βιομηχανία (Turner, 2008).

Οι εμπορικοί γαλακτωματοποιητές εισήχθησαν στη βιομηχανία τροφίμων τη δεκαετία του '30 με τη μορφή μονο- και διγλυκεριδίων (O'Brien, 2004). Πριν από την εισαγωγή εμπορικών γαλακτωματοποιητών, χρησιμοποιήθηκαν οι ιδιότητες γαλακτωματοποίησης που βρέθηκαν μέσα στα αυγά. Οι κρόκοι αυγών περιέχουν λεκιθίνη και άλλα φωσφολιπίδια που δρουν ως φυσικοί γαλακτωματοποιητές σε τρόφιμα (Pyle, 1988). Τα μονο- και διγλυκερίδια αρχικά προστέθηκαν σε μαγειρικά λίπη έτσι ώστε να μπορούν να παραχθούν κέικ υψηλής αναλογίας. Ένα κέικ υψηλής αναλογίας περιέχει μεγαλύτερη ποσότητα ζάχαρης από αλεύρι. Αυτά τα κέικ περιέχουν μια μαλακότερη και ελαφρύτερη δομή ψίχας σε σύγκριση με τα κέικ χωρίς χρήση γαλακτωματοποιητή. Την ίδια εποχή άρχισε να χρησιμοποιείται η λεκιθίνη σε προϊόντα ζαχαροπλαστικής και μαργαρίνες (Szuhaj, 2005). Τα μονο- και διγλυκερίδια χρησιμοποιήθηκαν γρήγορα για την επέκταση του χρόνου αποθήκευσης στα προϊόντα αρτοποιίας διόγκωσης με προσθήκη ζυμομύκητα. Μετά την εισαγωγή μονο- και διγλυκεριδίων στη βιομηχανία αρτοποιίας αναπτύχθηκαν παράγωγα μονογλυκεριδίων. Αυτοί οι γαλακτωματοποιητές παρείχαν εξειδικευμένη λειτουργικότητα στη βιομηχανία τροφίμων. Ορισμένα οφέλη από τα παράγωγα μονογλυκεριδίων είναι οι αλληλεπιδράσεις πρωτεϊνών που οδηγούν σε δυνατότητες διόγκωσης της ζύμης και αερισμού, οι αλληλεπιδράσεις υδατανθράκων που οδηγούν σε συμπλοκοποίηση αμύλου και βελτιστοποίηση ζελατινοποίησης και αλληλεπιδράσεις λίπους που οδηγούν στην προσαρμογή της κρυσταλλικής συμπεριφοράς του λίπους. Σήμερα, η ανάπτυξη νέων γαλακτωματοποιητών τροφίμων είναι ελάχιστη. Οι λόγοι έλλειψης ανάπτυξης νέων γαλακτωματοποιητών είναι το κόστος και ο χρόνος έγκρισης

των νέων συστατικών τροφίμων (Karel, 1999) και η τάση της βιομηχανίας να στραφεί προς τα φυσικά συστατικά (Turner, 2008).

2.2. Ταξινόμηση Γαλακτωματοποιητών

Οι γαλακτωματοποιητές τροφίμων μπορούν να ταξινομηθούν (πίνακας 2.1) βάσει πολλών χαρακτηριστικών, όπως: η προέλευση (συνθετική ή φυσική), οι δυνατότητες ιονισμού (μη ιονικές ή ιοντικές), ο λόγος υδροφιλικών-λιποφιλικών ομάδων (HLB) και η παρουσία ενεργών ομάδων (functional groups).

Πίνακας 2.1. Ορισμένες κατηγορίες γαλακτωματοποιητών τροφίμων Πηγή: Zielinski, 1997

Γαλακτωματοποιητής
Μono- και δι- γλυκερόλες
Μονοεστέρες της προπυλενογλυκόλης
Λακτυλικοί εστέρες
Εστέρες πολυγλυκερόλης
Εστέρες σορβιτάνης
Αιθοξυλιωμένοι εστέρες
Σακχαροποιημένοι εστέρες
Εστέρες οξέων φρούτων
Ακετυλιωμένα mono- και διγλυκερίνες
Φωσφορικά mono- και διγλυκερίδια

Ορισμένοι γαλακτωματοποιητές τύπου βιοπολυμερούς, όπως οι πρωτεΐνες ορού γάλακτος, θα λειτουργήσουν τόσο ως γαλακτωματοποιητές όσο και ως παχυντές. Για τα υποεπεξεργασμένα γαλακτώματα, τα σταγονίδια μπορεί να μην διασπείρονται αρκετά καλά. Η υπερβολική επεξεργασία ενός γαλακτώματος μπορεί να μειώσει ή να εξαλείψει τη μέγιστη ικανότητα δικτύωσης ενός σταθεροποιητικού κολλοειδούς μακρομορίου (πρωτεΐνης ή πολυσακχαρίτη), λόγω της υπερβολικής μηχανικής ή θερμικής επεξεργασίας.

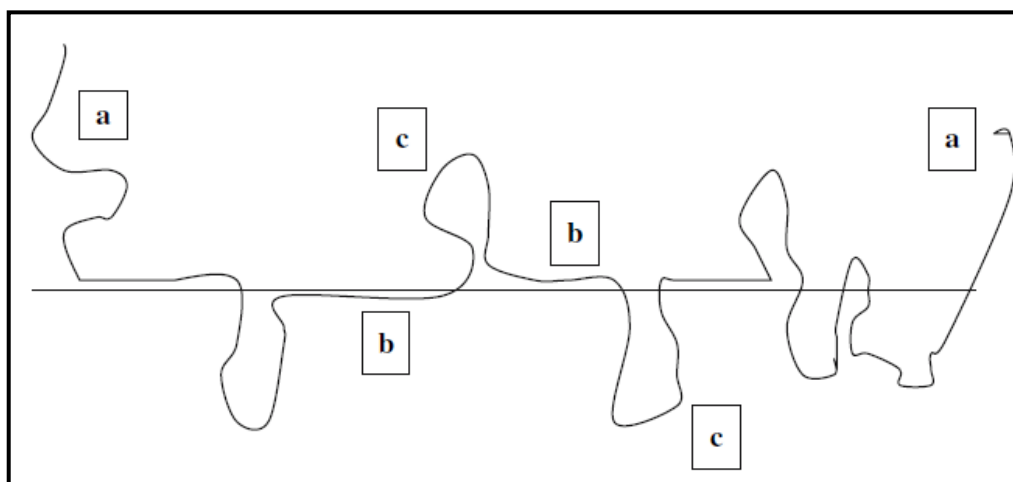
Ένα παράδειγμα ενός γαλακτωματοποιητή τροφής τύπου ανιόντος είναι το στεαροϋλ λακτυλικό νάτριο. Όταν συνδυάζονται με αποσταγμένες, κορεσμένες μονογλυκερίνες (1:1, κ.β.), σχηματίζονται κυστίδια που είναι σχετικά σταθερά σε συστήματα τροφίμων. Αυτά

λειτουργούν καλά για τέτοιες εφαρμογές όπως αερισμό ή υφή χαμηλής περιεκτικότητας σε λιπαρά τρόφιμα.

Όταν προσθέτουμε μια μεσοφάση γαλακτωματοποιητή-νερού ως μέρος ενός σκευάσματος τροφής, είναι σημαντικό να συνειδητοποιήσουμε ότι οι αλλαγές φάσης μπορεί να λάβουν χώρα λόγω της επίδρασης των συστατικών τροφίμων (λίπη, έλαια, πρωτεΐνες, άλατα) στη μεσοφάση, καθώς και η επίδραση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της παστερίωσης, της αποστείρωσης ή της κατάψυξης των τροφίμων.

2.3. Πρωτεΐνες ως γαλακτωματοποιητές

Οι καλύτεροι γαλακτωματοποιητές είναι οι πρωτεΐνες, οι οποίες αποκολλώνται ή αναδιατάσσονται και προσροφούνται στη διεπιφάνεια αέρα - νερού ή ελαίου - νερού και αλληλεπιδρούν για να σχηματίσουν ένα σταθερό ιξωδοελαστικό υμένιο. Οι πρωτεΐνες τείνουν να μεταναστεύουν έτσι ώστε τα υδρόφοβα τμήματα τους να είναι προσανατολισμένα στο έλαιο και τα υδρόφιλα τμήματα τους να προσανατολίζονται στο νερό. Η διάταξη μιας πρωτεΐνης στη διεπιφάνεια περιλαμβάνει τους συρμούς (trains), που αποτελούν το τμήμα του μορίου το οποίο είναι σε επαφή με τη διεπιφάνεια, καθώς και τους βρόγχους (loops) και τα ελεύθερα άκρα (tails) που εκτείνονται προς τη υδατική φάση, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1 (Vaclavik & Christian, 2008).



Σχήμα 2.1. Σχηματικό διάγραμμα μιας προσροφημένης πρωτεΐνης στη διεπιφάνεια. α: άκρα, b: συρμοί, c: βρόχοι. Πηγή: Vaclavik & Christian, 2008

Οι βρόχοι και τα άκρα είναι σε θέση να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, σχηματίζοντας έτσι μια σταθερή μεμβράνη που αντιστέκεται στη διάσπαση με αποτέλεσμα τα γαλακτώματα

να εμφανίζουν μεγαλύτερη σταθερότητα και ανθεκτικότητα σε τυχόν αλλαγές που λαμβάνουν χώρα στις συνθήκες που επικρατούν κατά την παρασκευή και την αποθήκευσή τους. Οι πρωτεΐνες του κρόκου αυγού τείνουν να είναι οι καλύτεροι γαλακτωματοποιητές, όπως αποδεικνύεται από τη χρήση τους στη μαγιονέζα. Αυτές οι πρωτεΐνες είναι λιποπρωτεΐνες και συνδέονται μεταξύ τους και με φωσφολιπίδια όπως η λεκιθίνη σε δομές γνωστές ως μικκύλια. Αυτές οι μικυλλιακές δομές φαίνεται ότι είναι υπεύθυνες για τις εξαιρετικές ιδιότητες γαλακτωματοποίησης των πρωτεϊνών του κρόκου του αυγού (Vaclavik & Christian, 2008).

Οι καζεΐνες του γάλακτος είναι επίσης εξαιρετικοί παράγοντες γαλακτωματοποίησης. Είναι σημαντικοί γαλακτωματοποιητές σε ομογενοποιημένο γάλα και σε επιδόρπια γαλακτοκομικών προϊόντων. Στο νοπό (μη ομογενοποιημένο) γάλα, οι καζεΐνες συνδέονται μεταξύ τους σε δομές γνωστές ως μικκύλια καζεΐνης. Οι ηλεκτρονικές μικρογραφίες έχουν δείξει ότι μετά την ομογενοποίηση υπάρχουν ακέραια μικκύλια στις επιφάνειες των λιπιδίων σφαιριδίων, καθώς επίσης μόρια μεμονωμένων πρωτεϊνών. Θεωρείται ότι τα μικκύλια είναι αυτά που είναι υπεύθυνα για τη σταθερότητα του ομογενοποιημένου γάλακτος, αντί για τα μεμονωμένα μόρια πρωτεΐνης (Vaclavik & Christian, 2008).

Άλλες πρωτεΐνες τροφίμων που χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές περιλαμβάνουν πρωτεΐνες κρέατος και πρωτεΐνες σόγιας. Η λεκιθίνη θεωρείται συχνά ως γαλακτωματοποιητής. Η λεκιθίνη είναι επιφανειοδραστική ουσία και είναι χρήσιμη για την προώθηση της ικανότητας διαβροχής και την ανάμιξη προϊόντων όπως τα μείγματα ζεστών ποτών. Εντούτοις, συνήθως δεν σχηματίζει ισχυρές μεμβράνες μεταξύ των επιφανειών από μόνο της και έτσι δεν αποτελεί το γαλακτωματοποιητή πρώτης επιλογής εκτός εάν προστεθούν και άλλοι γαλακτωματοποιητές ή σταθεροποιητές (Vaclavik & Christian, 2008).

2.3.1. Πρωτεΐνες Γάλακτος

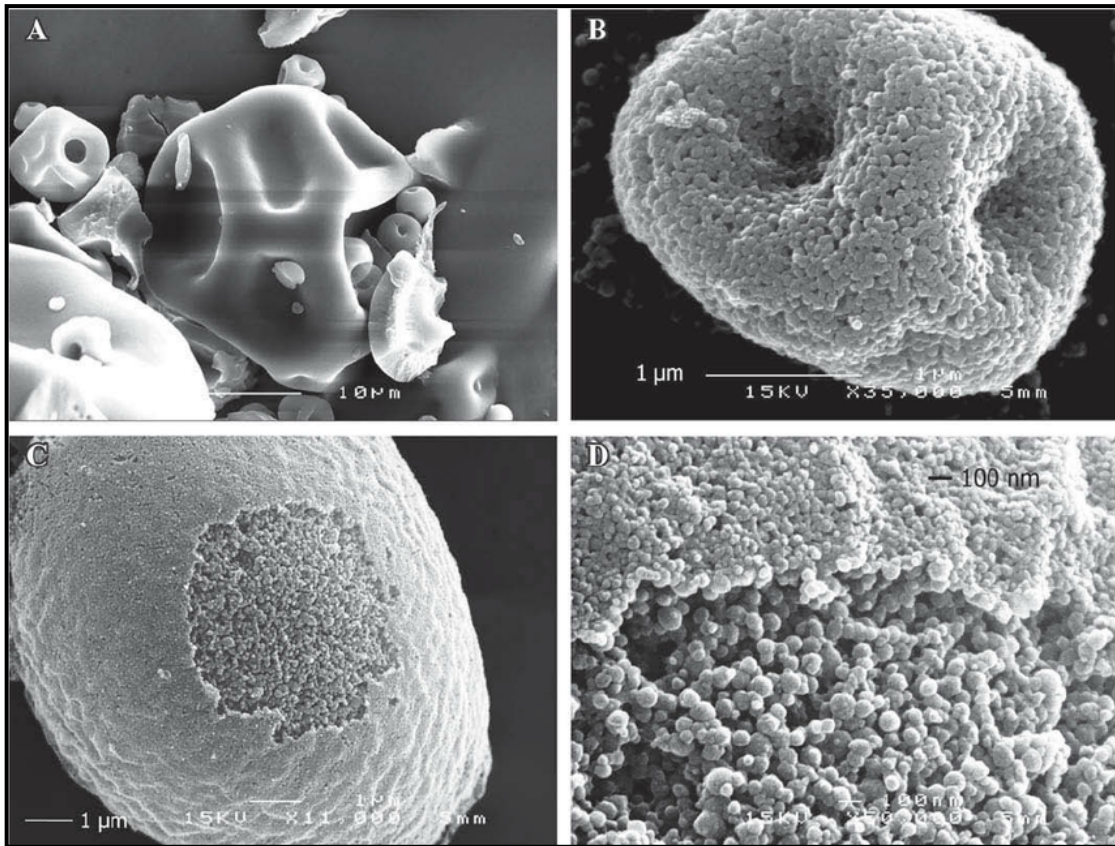
Οι πρωτεΐνες του γάλακτος συγκροτούν ένα πολύπλοκο μίγμα και θεωρούνται συστατικά υψηλής ποιότητας καθόσον περιέχουν σημαντικές ποσότητες από τα εννέα απαραίτητα αμινοξέα που ο ανθρώπινος οργανισμός δεν μπορεί να συνθέσει και επιπροσθέτως παρέχουν ασβέστιο και φώσφορο στον οργανισμό (Μάντης κ.α. 2015). Οι ιδιότητες που διαθέτουν οι πρωτεΐνες του γάλακτος επιτρέπουν επίσης τη μετατροπή του σε τελείως

διαφορετικά προϊόντα όπως για παράδειγμα το γιαούρτι και το τυρί. Οι πρωτεΐνες του γάλακτος δεν είναι ίδιες μεταξύ τους και δεν διαθέτουν την ίδια σταθερότητα στη θέρμανση, με αποτέλεσμα οι θερμικές επεξεργασίες που εφαρμόζονται στο γάλα να εξαρτώνται από αυτήν. Διακρίνονται, λόγω διαφορετικής φυσικοχημικής συμπεριφοράς, σε δύο κύριες ετερογενείς κατηγορίες στις καζεΐνες και στις πρωτεΐνες του ορού. Οι καζεΐνες αποτελούν περίπου το 80% του συνόλου των πρωτεϊνών και οι πρωτεΐνες ορού γάλακτος το υπόλοιπο 20% (Fox and Mulvihill, 1982). Οι καζεΐνες είναι αδιάλυτες σε pH 4,6 στους 20°C και εμφανίζονται με τη μορφή καζεϊνικών μικκυλίων, δηλαδή μικρών τεμαχιδίων αποτελούμενων από καζεΐνη, νερό, ανόργανα άλατα και ένζυμα. Οι πρωτεΐνες ορού γάλακτος κάτω από τις ίδιες αυτές συνθήκες (pH 4,6 σε 20°C), παραμένουν διαλυτές στον ορό του γάλακτος και είναι κυρίως σφαιρικές πρωτεΐνες με τη μορφή μεμονωμένων μορίων ή μικρών ολιγομερών (Καμινारीδης & Μοάτσου, 2009).

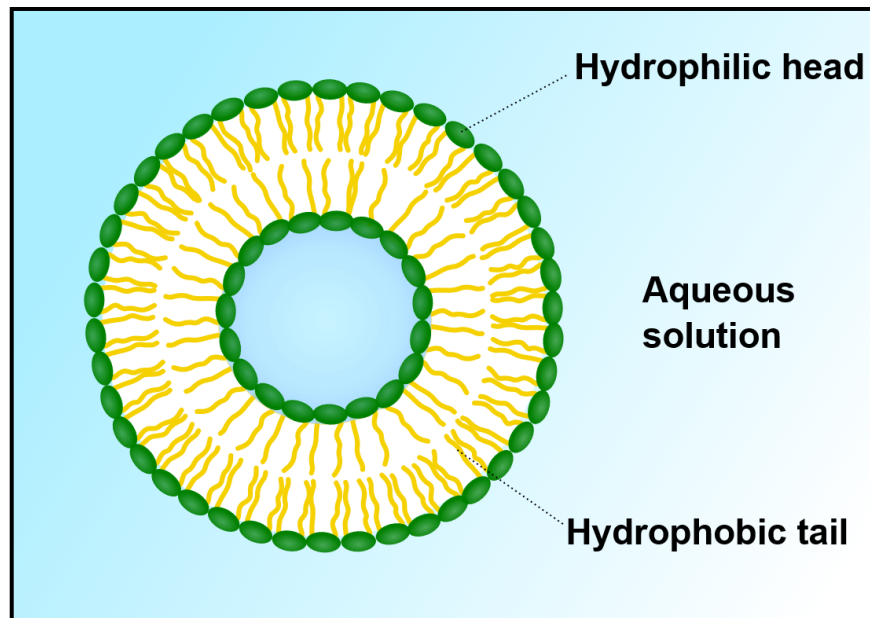
2.4. Οι καζεΐνες και οι ιδιότητές τους

Οι καζεΐνες ανήκουν στις φωσφοπρωτεΐνες και διακρίνονται σε υποκατηγορίες. Υφίστανται καθίζηση μετά από οξίνιση του γάλακτος σε pH 4,6 και σε θερμοκρασία 20°C. Η διάκριση των καζεϊνών αποδίδεται στον αριθμό και τη διάταξη των αμινοξέων στο μόριο τους και με βάση αυτά διαφοροποιούνται στις εξής: την αs1-καζεΐνη, την αs2-καζεΐνη, την β-καζεΐνη, την γ-καζεΐνη και την κ-καζεΐνη. Είναι μικρού μεγέθους μόρια με γενικά υδρόφοβο χαρακτήρα. Παρατηρείται στις δομές των καζεϊνών δημιουργία υδρόφιλων και υδρόφοβων περιοχών διότι τα πολικά και μη πολικά αμινοξέα είναι ανομοιόμορφα κατανομημένα. Διαθέτουν υψηλό φορτίο ενώ μετουσιώνονται δύσκολα διότι παρουσιάζουν ελάχιστη δευτεροταγή και τριτοταγή δομή και σχηματίζουν μόνο μικρού μήκους α-έλικες. Τα καζεϊνικά κλάσματα εμφανίζουν την τάση να συνδέονται μεταξύ τους αλλά και το ένα με το άλλο παρουσία ασβεστίου ώστε να σχηματίζονται καζεϊνικά μικκύλια (Μάντης κ.α. 2015).

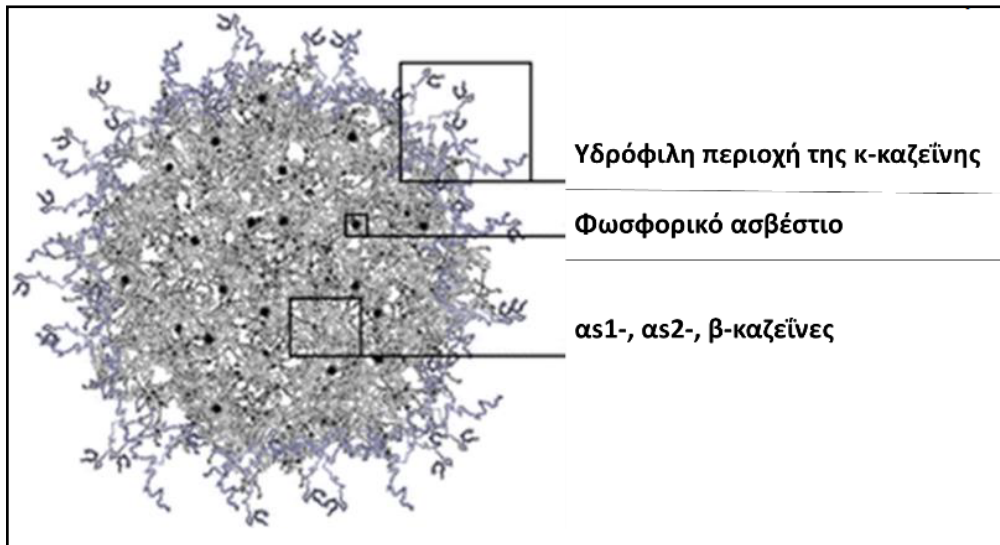
Στις εικόνες των επόμενων σελίδων φαίνονται οι πρωτεΐνες του γάλακτος σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Εικόνα 2.1) , η υδρόφιλη και υδρόφοβη περιοχή ενός καζεϊνικού μικκυλίου (Εικόνα 2.2) και τα καζεϊνικά κλάσματα που το απαρτίζουν (Εικόνα 2.3).



Εικόνα 2.1 : Ηλεκτρονική μικρογραφία των πρωτεϊνών του γάλακτος. Πηγή: Mimouni et al., 2010.



Εικόνα 2.2 : Καζεϊνικό μικκύλιο στο οποίο φαίνεται η υδρόφιλη και υδρόφοβη περιοχή του. Πηγή: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/01/Liposome_scheme-en.svg



Εικόνα 2.3 : Δομή του καζεϊνικού μικκυλίου, Πηγή: Holt, 1992

Η α s2-καζεΐνη περιέχει 10-13 άτομα φωσφόρου, η α s1-καζεΐνη 8-9, η β -καζεΐνη 5, η κ -καζεΐνη 1-2 και η γ -καζεΐνη ένα άτομα φωσφόρου. Κάθε καζεΐνη συναντάται στο γάλα με διαφορετικές γενετικές παραλλαγές (γενετικός πολυμορφισμός) λόγω αντικατάστασης ενός ή περισσότερων αμινοξέων στην πεπτιδική αλυσίδα ή ακόμα και λόγω απαισιωφής τμημάτων. Οι γενετικές παραλλαγές συμβολίζονται με κεφαλαίο λατινικό γράμμα. Χαρακτηριστική επίσης ιδιότητά τους είναι η υψηλή περιεκτικότητά τους σε προλίνη και η ευαισθησία τους στο ασβέστιο, με εξαίρεση την κ -καζεΐνη. Δεν επηρεάζονται σημαντικά από τη θερμοκρασία και οι πιο ευαίσθητες στη θέρμανση είναι η α s2- και η κ -καζεΐνη (Καμινारीδης & Μοάτσου, 2009).

Η οικογένεια της α s1-καζεΐνης αποτελεί περίπου το 38,49% των συνολικών καζεϊνών, συντίθεται από 199 αμινοξέα και έχει μέγεθος περίπου 23,0 kDa (Wang et al., 2013; Farrell et al., 2004). Από τις γενετικές παραλλαγές που έχουν αναφερθεί η συχνότερη είναι η α s1-καζεΐνη B-8P (α s1-CN-B-8P). Έχει υψηλό αρνητικό φορτίο και υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο και επομένως παρουσιάζει ευαισθησία στη συγκέντρωση ιόντων ασβεστίου (Farrell et al., 2004).

Η α s2-καζεΐνη καταλαμβάνει περίπου το 10% των συνολικών καζεϊνών, αποτελείται από 207 αμινοξέα με μέγεθος 25,0 kDa (Farrell et al., 2004). Οι γενετικές παραλλαγές στις οποίες απαντά είναι τέσσερις (A, B, C, D) και η ετερογένεια ως προς τη φωσφορυλίωση, που εμφανίζει είναι μεγάλη συγκριτικά με τις υπόλοιπες καζεΐνες. Όλες οι γενετικές παραλλαγές της περιέχουν 10-14 φωσφορικές ομάδες στην πεπτιδική αλυσίδα. Είναι

εύλογο επακόλουθο, ότι η ευαισθησία της στην παρουσία ασβεστίου θα είναι μεγάλη εξαιτίας του υψηλού αρνητικού φορτίου και της υψηλής περιεκτικότητας σε φώσφορο. Κάθε μόριο περιέχει δύο υπολείμματα κυστεΐνης, που σχηματίζουν μία S-S γέφυρα. Κατά μήκος της αμινοξικής της ακολουθίας εκτείνονται τρεις δέσμες υπολειμμάτων φωσφοσερίνης και γλουταμικού οξέος (υπολείμματα 8-12, 56-63 και 129-133) με επακόλουθο να προσδίδουν σε αυτήν έναν ιδιαίτερο υδρόφιλο χαρακτήρα (Huppertz, 2013).

Η β-καζεΐνη έχει μέγεθος περίπου 24 kDa, περιέχει 209 αμινοξέα, 4-5 φωσφορικές ομάδες στην πεπτιδική αλυσίδα και είναι περισσότερο υδρόφοβη συγκριτικά με τις άλλες καζεΐνες. Χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου καζεϊνικού κλάσματος είναι ο διαχωρισμός της σε δύο τελείως ανομοιόμορφα μέρη, ένα υδρόφιλο που ξεκινά από το αμινοτελικό άκρο (υπολείμματα 1-44) και κυριαρχεί υψηλό αρνητικό φορτίο και ένα υδρόφοβο μέχρι το καρβοξυτελικό άκρο της (υπολείμματα 45-209) που έχει θετικό φορτίο. Στην υδρόφιλη έκφραση του πρώτου μέρους της, συνεργεί μία δέσμη φωσφοσερινών και η μικρή περιεκτικότητα σε προλίνη. Παράλληλα, ο υδρόφοβος χαρακτήρας του δεύτερου μέρους της ενισχύεται από την αυξημένη περιεκτικότητα σε προλίνη. Συμπερασματικά, τα μόρια της β-καζεΐνης λόγω της συγκεκριμένης κατανομής του φορτίου τους εμφανίζουν ισχυρή τάση συσσωμάτωσης που εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Από τις γενετικές παραλλαγές της, η β-καζεΐνη-A-5P εμφανίζεται συχνότερα (Farrell et al., 2004).

Οι γ-καζεΐνες που ανευρίσκονται στο νωπό γάλα, αποτελούν πεπτίδια ενζυμικής διάσπασης της β-καζεΐνης η οποία γίνεται με την επίδραση της πλασμίνης, μιας πρωτεϊνάσης που υπάρχει στο γάλα. Αποτελούν τα τμήματα 29-209, 106-209 και 108-209 του υδρόφοβου τμήματος της β-καζεΐνης (Μάντης κ.α. 2015).

Η κ-καζεΐνη αποτελείται από 169 αμινοξέα, έχει μέγεθος περίπου 19 kDa και παρουσιάζει γενετικές παραλλαγές. Είναι γλυκοπρωτεΐνη και στο μόριο της περιέχει σχεδόν πάντοτε υδατάνθρακες (περίπου 5%). Λόγω των δύο υπολειμμάτων κυστεΐνης που περιέχει, τείνει να απαντά στο γάλα με μορφή ολιγομερών (αποτελούμενα από 5-11 μονομερή) που συνδέονται με διθειϊκούς δεσμούς (S-S). Η κ-καζεΐνη σε περιβάλλον μεγάλων συγκεντρώσεων ιόντων ασβεστίου (Ca^{2+}) παραμένει διαλυτή, λόγω του μικρού βαθμού φωσφορυλίωσης, σταθεροποιώντας τις καζεΐνες έναντι του ασβεστίου. Υδρόλυση του δεσμού Phe105-Met106 από τη δράση της χυμοσίνης, οδηγεί στην αποσταθεροποίηση των καζεϊνικών μικκυλίων και στη δημιουργία πήγματος παρουσία Ca^{2+} . Με τη διάσπαση

αυτή παράγεται η παρα-κ-καζεΐνη (1-105) και ένα γλυκομακροπεπτίδιο (106-169) (Farrell et al., 2004).

Πίνακας 2.2 : Διαφορές σε συγκεκριμένες μοριακές ιδιότητες των καζεϊνών. Πηγή: Ng-Kwai-Hang, 2003

		Μέγεθος (kDa)	Κατά προσέγγιση συγκέντρωση γάλακτος [g / L]	Αριθμός αμινοξέων	Αριθμός φωσφορικών ομάδων	Κυστεΐνη (κατάλοιπα σουλφυδρυλίου)	Προλίνη
Καφεΐνες	αs1-καζεΐνη	23	10	199	8	0	17
	αs2-καζεΐνη	25	3	207	10-13	2	10
	β-καζεΐνη	24	9	209	5	0	35
	κ-καζεΐνη	19	3	169	1	2	20

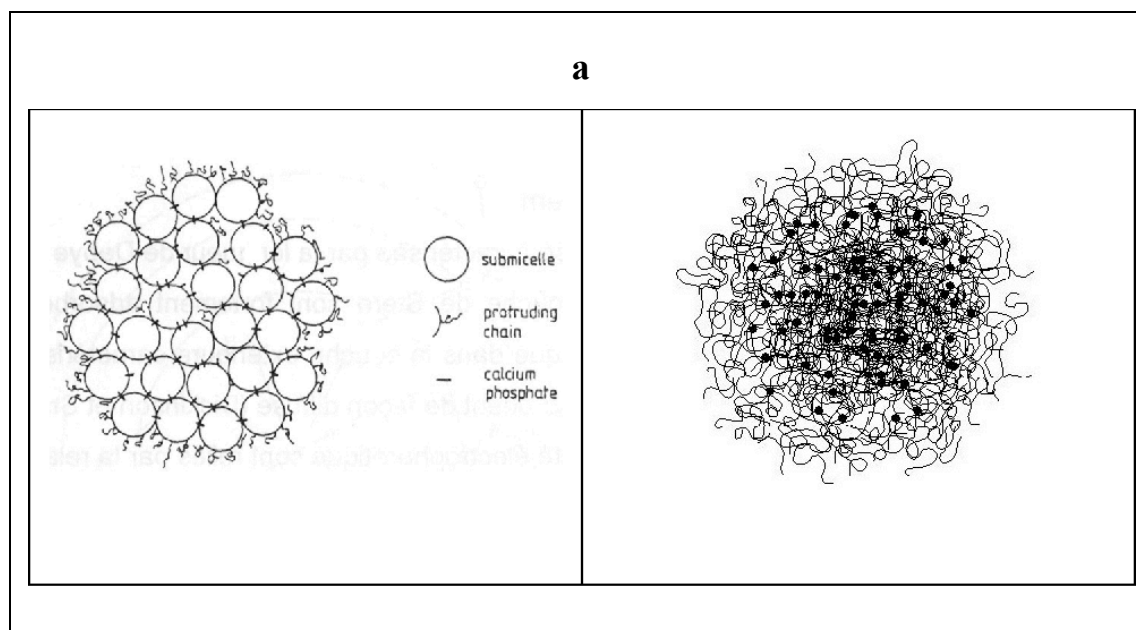
2.4.1. Η δομή της καζεΐνης (καζεϊνικά μικκύλια)

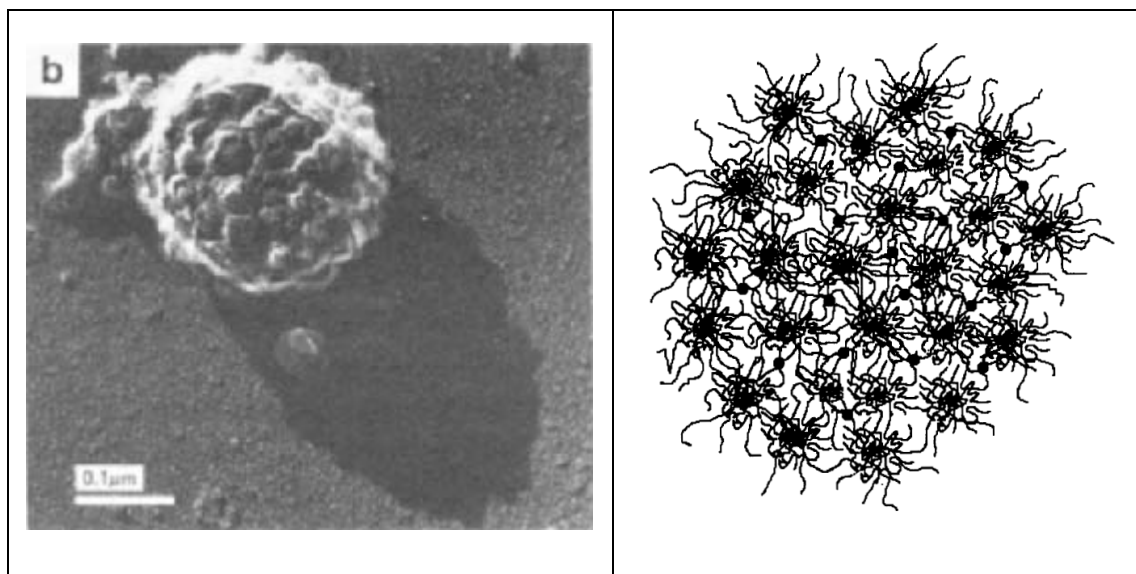
Η ετερογενής ομάδα των καζεϊνών αποτελείται από φωσφοπρωτεΐνες, οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την αμινοξική τους σύσταση και αλληλουχία. Απαντάται στο γάλα (περίπου κατά 95% των συνολικών καζεϊνών) με τη μορφή ενός σχεδόν σφαιρικού σωματιδίου που ονομάζεται καζεϊνικό μικκύλιο και προκύπτει από τη διασύνδεση κυρίως τεσσάρων καζεϊνών κλασμάτων της αs1-καζεΐνης, της αs2-καζεΐνης, της β-καζεΐνης και της κ-καζεΐνης. Μικρό ποσοστό συμμετοχής έχουν και οι γ- καζεΐνες οι οποίες αποτελούν τμήματα της β-καζεΐνης και προέρχονται από την υδρόλυσή της από το ενδογενές ένζυμο πλασμίνη, που υπάρχει στο γάλα. Αξιοσημείωτο ρόλο στη διαμόρφωση και διατήρηση του καζεϊνικού μικκυλίου παίζουν και ανόργανα συστατικά, με κυριότερα τον φώσφορο και το ασβέστιο που απαντούν κυρίως με τη μορφή κολλοειδούς φωσφορικού ασβεστίου-CCP (Μάντης κ.α. 2015).

Τα καζεϊνικά μικκύλια βρίσκονται σε κολλοειδή διασπορά στην υδατική φάση. Η αλληλοσύνδεση των καζεϊνών οφείλεται στον φώσφορο που διαθέτουν συνδεδεμένο με το αμινοξύ σεροτονίνη (σύμπλεγμα φωσφοσερίνης) που δεσμεύει ασβέστιο της κολλοειδούς φάσης απευθείας στις καζεΐνες. Η κ-καζεΐνη έχει πολύ μικρή περιεκτικότητα σε φώσφορο και για αυτό το λόγω η αύξηση του μεγέθους ενός μικκυλίου σταματά όταν όλη η επιφάνεια του αποτελείται από κ-καζεΐνες. Από τις θεωρίες για τους τρόπους σύνδεσης των καζεϊνών και το σχηματισμό των μικκυλίων, το πρότυπο του υπομικκυλίου αποδίδει

το μικκύλιο στη συνένωση μικρότερων μονάδων που ονομάζονται υπομικκύλια. Αποτελούνται από υδρόφοβο πυρήνα, ο οποίος προέρχεται από τα μη πολικά τμήματα των αμινοξέων των καζεϊνών και από μια υδρόφιλη επιφάνεια η οποία προκύπτει από τα πολικά τμήματα των καζεϊνών (α s, β - και κ -καζεΐνης). Τα υπομικκύλια συνενώνονται μεταξύ τους με ομάδες κολλοειδούς φωσφορικού ασβεστίου ($\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$) και διαθέτουν στην επιφάνειά τους κ -καζεΐνη που τα σταθεροποιεί έναντι του ασβεστίου που βρίσκεται στον ορό του γάλακτος. Τα καζεϊνικά μικκύλια θεωρούνται σταθερά σε πολλές επεξεργασίες που εφαρμόζονται στο γάλα, με εξαίρεση την όξινη πήξη και την πήξη του γάλακτος με πυτιά, είναι σπογγώδη, έχουν υψηλό βαθμό ενυδάτωσης, αποτελούνται από 5.000-50.000 μεμονωμένα καζεϊνικά μόρια και είναι αρνητικά φορτισμένα. Στο αρνητικό τους φορτίο οφείλεται η μη συνένωσή τους όταν βρίσκονται σε φυσική κατάσταση στο γάλα αλλά και η τάση ενυδάτωσή τους (Μάντης κ.α. 2015).

Στο σχήμα 2.2, δίνεται μια σχηματική απεικόνιση του καζεϊνικού μικκυλίου αποτελούμενο από υπομικκύλια, η δομή του καζεϊνικού μικκυλίου και η εικόνα του καζεϊνικού μικκυλίου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.





Σχήμα 2.2: a. Σχηματική απεικόνιση του καζεϊνικού μικκυλίου αποτελούμενο από υπομικκύλια. b. Δομή του καζεϊνικού μικκυλίου στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Πηγή: Holt, 1992

2.5. Οι πρωτεΐνες του ορού γάλακτος

Οι πρωτεΐνες του ορού αποτελούν το 20% των συνολικών πρωτεϊνών του γάλακτος, είναι η ομάδα των πρωτεϊνών που παραμένουν διαλυτές σε pH 4,6 (στους 20°C), κατά την υπερφυγοκέντρωση του γάλακτος και κατά την πήξη του με πυτιά (μεταβιβάζονται στο τυρόγαλα – πρωτεΐνες τυρογάλακτος). Οι κυριότερες πρωτεΐνες που απομένουν στον ορό του γάλακτος μετά από την καθίζηση των καζεϊνών και αποτελούν τις πρωτεΐνες του ορού είναι η α-γαλακταλβουμίνη, η β-γαλακτοσφαιρίνη ή β-γαλακτογλοβουλίνη, η οροαλβουμίνη και οι ανοσοσφαιρίνες ενώ σε μικρές συγκεντρώσεις απαντώνται η γαλακτοσιδερίνη και οι πρωτεόζες-πεπτόνες. Ο όρος πρωτεΐνες τυρογάλακτος δεν θεωρείται ίδιας ισχύος με αυτόν των πρωτεϊνών του ορού διότι περιέχει και το γλυκομακροπεπτίδιο από την υδρόλυση της κ-καζεΐνης από τη δράση της χυμοσίνης (Καμιναρίδης & Μοάτσου, 2009) .

Η β-γαλακτογλοβουλίνη (β-Lg) αποτελεί περίπου το 50% των πρωτεϊνών του ορού, περιλαμβάνει 162 αμινοξέα, είναι σφαιρική υδρόφοβη πρωτεΐνη και η πιο άφθονη πρωτεΐνη του ορού σε όλα σχεδόν τα είδη γάλακτος (αγελαδινό, πρόβειο, αιγινό, βουβαλίσιο) υπάρχουν όμως και εξαιρέσεις (όπως του ανθρώπου, της καμήλας, του ποντικού) όπου κυριαρχεί η α-γαλακταλβουμίνη. Η ευαισθησία της δομής της β-Lg στη θέρμανση και το pH διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, ενώ παράλληλα ανθίσταται στην πρωτεόλυση όταν βρίσκεται στη φυσική της κατάσταση. Η δομή της απαντά σε περιοχή

pH μεταξύ 5,5-7,5 ως διμερές που με έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία αποδιοργανώνεται, σε $\text{pH} < 3,5$ και $\text{pH} > 7,5$ ως μονομερές και σε pH μεταξύ 3,5-5,5 ως οκταμερές. Χαρακτηριστικό της είναι η ικανότητά της, λόγω του υδροφοβικού χαρακτήρα, να δεσμεύει και να μεταφέρει ρετινόλη (βιταμίνη A) και λιπαρά οξέα αλλά και το γεγονός ότι αποτελεί την πιο αλλεργιογόνο, για τον άνθρωπο, πρωτεΐνη στο αγελαδινό γάλα (Edwards, Creamer, & Jameson, 2009) (Μάντης κ.α. 2015).

Η α -γαλακταλβουμίνη (α -La) καταλαμβάνει το 20% των πρωτεϊνών του βόειου ορού γάλακτος (3,5% της συνολικής πρωτεΐνης γάλακτος), η οποία είναι η κύρια πρωτεΐνη στο ανθρώπινο γάλα. Είναι μια μικρή πρωτεΐνη που αποτελείται από 123 αμινοξέα με μέγεθος 14 kDa. Η α -La είναι μια συμπαγής, εξαιρετικά δομημένη σφαιρική πρωτεΐνη η οποία δομικά μοιάζει, από χημικής άποψης, με τη λυσοζύμη και δρα ως συνένζυμο στη σύνθεση της λακτόζης αλλά δεν έχει την τάση να σχηματίζει διμερή ή πολυμερή. Αξιοσημείωτη θεωρείται η ικανότητα ισχυρής πρόσδεσης ενός ιόντος ασβεστίου (Ca^{2+}) στο εσωτερικό της α -La που σταθεροποιεί τη δομή της όμως η μείωση του pH σε περιοχές μικρότερες ή ίσες του 5, οδηγεί στην απομάκρυνση του ιόντος ασβεστίου και συνεπώς στην ευαισθησία της στη θέρμανση. Η αλβουμίνη του ορού (Blood Serum Albumin, BSA) ή οροαλβουμίνη είναι μεγάλο μακρόστενο μόριο, περιλαμβάνει 17 S-S δεσμούς, μία -SH ομάδα και θεωρείται ότι η παρουσία της στο γάλα είναι αποτέλεσμα διαρροής από το αίμα του ζώου (Fox, 2009).

Οι ανοσογλοβουλίνες ή ανοσοσφαιρίνες (Immunoglobulins, Igs) είναι ομάδα αντισωμάτων μεγάλου μοριακού βάρους με μεγάλη ετερογένεια οι οποίες στο γάλα ενισχύουν το ανοσοποιητικό σύστημα του νεογνού και στο οποίο απαντώνται τρεις από αυτές, οι IgG, IgA και IgM. Όλες δομούνται από δύο βαριές και δύο ελαφρές αλυσίδες που μεταξύ τους ενώνονται με δισουλφιδικούς δεσμούς. Οι IgG (IgG1, IgG2) πρωτεΐνες βρίσκονται σε μεγαλύτερη αναλογία στο γάλα και επιτελούν διάφορες λειτουργίες όπως συσσωμάτωση σωματιδίων π.χ. βακτηρίων. Η IgM έχει MW περίπου 900 kDa και αποτελεί πενταμερές των συστατικών τύπου IgG. Τα αντισώματα αυτά προκαλούν συσσωμάτωση σωματιδίων έπειτα από την προσκόλλησή τους στους πολυσακχαρίτες των κυτταρικών μεμβρανών. Στις IgM περιλαμβάνεται τουλάχιστον μία κρυστογλοβουλίνη, η οποία συνδέεται με τη συσσωμάτωση των λιποσφαιρίων ενώ με την επίδραση θέρμανσης και ομογενοποίησης υφίσταται αδρανοποίηση (Καμιναρίδης & Μοάτσου, 2009).

Οι πρωτεόζες-πεπτόνες (PP) αποτελούν σύνθετο μίγμα πεπτιδίων, με πολλά από τα οποία να βρίσκονται ενδογενώς στο γάλα και πολλά να παράγονται λόγω δράσης της ενδογενούς πλασμίνης (με ενζυμική διάσπαση της β-καζεΐνης). Στο φυσιολογικό pH του γάλακτος το μεγαλύτερο μέρος των PP παραμένει στα καζεϊνικά μικκύλια αλλά κατά την οξίνιση του διαλυτοποιούνται στον ορό, επιπροσθέτως δεν παρουσιάζουν ευαισθησία στην θέρμανση. Χαρακτηριστική είναι η PP₃ της μεμβράνης των λιποσφαιρίων η οποία αποτελείται από 135 αμινοξέα, είναι φωσφογλυκοπρωτεΐνη, με ιδιαίτερη σταθερότητα στην επίδραση θέρμανσης (Fox, 2009).

Η λακτοφερίνη ή γαλακτοσιδερίνη (Lf) είναι μια μονομερής, σφαιροειδής, γλυκοπρωτεΐνη που περιλαμβάνει 680 αμινοξέα. Το μονομερές, σφαιρικό μόριο επιτρέπει τη δέσμευση και την αποτελεσματική μεταφορά του σιδήρου (Fe³⁺) και συμβάλει στην αδρανοποίηση ορισμένων επιβλαβών μικροοργανισμών (Fox, 2009).

Πίνακας 2.3 : Διαφορές σε συγκεκριμένες μοριακές ιδιότητες των πρωτεϊνών ορού γάλακτος. Πηγή: Ng-Kwai-Hang, 2003

		Κατά προσέγγιση συγκέντρωση γάλακτος [g / L]	Αριθμός αμινοξέων	Αριθμός φωσφορικών ομάδων	Κυστεΐνη (κατάλοιπα σουλφυδρυλίου)	Προλίνη
Πρωτεΐνες ορού γάλακτος	α-lac	1	123	0	8	2
	β-Ig	3	162	0	5	8

2.6. Συνθετικοί γαλακτωματοποιητές

Οι περισσότεροι συνθετικοί γαλακτωματοποιητές θα ονομάζονταν πιο σωστά επιφανειοδραστικές ουσίες, επειδή είναι σχετικά μικρά μόρια σε σύγκριση με τις πρωτεΐνες και χρησιμοποιούνται κυρίως για να βοηθήσουν στην διασπορά του λίπους αντί να σταθεροποιήσουν τα γαλακτώματα. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες όπως τα μονο- και διγλυκερίδια προστίθενται στο μαγειρικό λίπος και σε μίγματα κέικ για να βοηθήσουν στη διασπορά του λίπους. Τα κέικ είναι πολύπλοκα στο ότι περιέχουν σταγονίδια λίπους και φυσαλίδες αέρα και έτσι είναι αμφοτέρα και τα γαλακτώματα και οι αφροί. Τα μονο- και διγλυκερίδια καθιστούν δυνατό το διασκορπισμό του μαγειρικού λίπους σε μικρότερα

σωματίδια και αυτό προωθεί την ενσωμάτωση μεγάλου αριθμού κυψελίδων αέρα, γεγονός που αυξάνει τον όγκο του κέικ και προάγει έναν πιο ομοιόμορφο κόκκο σε ψημένα προϊόντα (Vaclavik & Christian, 2008).

Η μονοστεατική γλυκερόλη είναι ένα παράδειγμα ενός μονογλυκεριδίου που χρησιμοποιείται συνήθως στα τρόφιμα. Τα οξέα μπορούν να εστεροποιηθούν με μονογλυκερίδια για να δώσουν μια άλλη ομάδα επιφανειοδραστικών ουσιών, συμπεριλαμβανομένου του στεαροϋλ-2-γαλακτυλίου του νατρίου, που συχνά χρησιμοποιείται σε ψημένα προϊόντα. Δύο άλλες ομάδες κατασκευασμένων επιφανειοδραστικών ουσιών περιλαμβάνουν τα SPANS, τα οποία είναι εστέρες λιπαρών οξέων σορβιτάνης και τα TWEENS, τα οποία είναι εστέρες λιπαρών οξέων πολυοξυαιθυλενο σορβιτάνης. Αν και όλες οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι αμφίφιλες, έχουν διαφορετικούς βαθμούς υδρόφοβου (λιπόφιλου) και υδρόφιλου χαρακτήρα. Αυτό μπορεί να εκφραστεί ως λόγος υδροφιλικών-λιποφιλικών ομάδων ή HLB. Έχει αναπτυχθεί κλίμακα HLB, η οποία κυμαίνεται από 1 έως 20. Τα επιφανειοδραστικά με χαμηλή HLB (3-6) έχουν περισσότερο υδρόφοβο ή λιπόφιλο χαρακτήρα. Αυτά θα χρησιμοποιηθούν για να σχηματίσουν ένα γαλάκτωμα w/o. Παραδείγματα περιλαμβάνουν η μονοστεατική γλυκερόλη και η μονοστεατική σορβιτάνη (SPANS 60). Τα επιφανειοδραστικά με υψηλή HLB (8-18) έχουν περισσότερο υδρόφιλο χαρακτήρα και σχηματίζουν γαλακτώματα χωρίς διαλύτες. Παραδείγματα θα είναι η μονοστεατική πολυοξυαιθυλενική σορβιτάνη (TWEENS 60) ή το στεαροϋλ-2-γαλακτικό νάτριο. Τα SPANS έχουν συνήθως ένα χαμηλό HLB και σχηματίζουν γαλακτώματα w/o, ενώ τα TWEENS έχουν υψηλό HLB και σχηματίζουν γαλακτώματα o/w. Η κλίμακα HLB είναι χρήσιμη για τους επιστήμονες τροφίμων για να τους βοηθήσει να καθορίσουν ποιος γαλακτωματοποιητής είναι πιο κατάλληλος για τις ανάγκες τους (Vaclavik & Christian, 2008).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΓΑΛΑΚΤΩΜΑΤΩΝ

3.1. Εισαγωγή

Τα εμπορικά γαλακτώματα τροφίμων συνήθως περιέχουν μεγάλη ποικιλία διαφορετικών συστατικών, συμπεριλαμβανομένων ελαίων, γαλακτωματοποιητών, πυκνωτικών παραγόντων, πηκτικών παραγόντων, ρυθμιστικών συστημάτων, συντηρητικών, αντιοξειδωτικών, χηλικών παραγόντων, γλυκαντικών, αλάτων, χρωστικών ουσιών, γευστικών ουσιών κλπ. Κάθε ένα από αυτά τα συστατικά έχει τις δικές του μοναδικές μοριακές, φυσικές και λειτουργικές ιδιότητες. Τελικά, οι φυσικοχημικές, αισθητικές και θρεπτικές ιδιότητες ενός προϊόντος τροφίμου με βάση το γαλάκτωμα εξαρτώνται από τον τύπο των παρόντων συστατικών, τη φυσική τους θέση και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Η αποτελεσματική παραγωγή υψηλής ποιότητας γαλακτωμάτων τροφίμων εξαρτάται επομένως από τη γνώση της συμβολής κάθε συστατικού στις συνολικές ιδιότητες και του τρόπου με τον οποίο η συνεισφορά αυτή επηρεάζεται από την παρουσία των άλλων συστατικών. Μία από τις σημαντικότερες αποφάσεις που πρέπει να λαμβάνει ο παραγωγός τροφίμων κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού, της διαμόρφωσης και της παραγωγής ενός προϊόντος διατροφής με βάση το γαλάκτωμα είναι η επιλογή των καταλληλότερων συστατικών για τη συγκεκριμένη εφαρμογή. Κάθε συστατικό πρέπει να παρουσιάζει τις επιθυμητές λειτουργικές του ιδιότητες εντός του τροφίμου, ενώ ταυτόχρονα θα πρέπει να είναι οικονομικά βιώσιμο, εύχρηστο, υψηλής ποιότητας, συμβατό με άλλα συστατικά, άμεσα διαθέσιμο και ενδεχομένως να διαθέτει προσιτό σήμα (label friendly) (McClements, 2016).

Η σύνθεση ενός γαλακτώματος είναι δυνατόν να οριστεί με διάφορους τρόπους: συγκεντρώσεις συγκεκριμένων ατόμων (π.χ., H, C, O, N, Na, Mg, Cl και P), συγκεντρώσεις συγκεκριμένων μορίων (π.χ., ύδατος, σακχαρόζης, αμυλόζης και β-λακτοσφαιρίνης), συγκεντρώσεις γενικών τάξεων μορίων (π.χ., πρωτεϊνών, λιπιδίων, υδατανθράκων και μετάλλων), συγκεντρώσεις συγκεκριμένων λειτουργικών συστατικών (π.χ., γαλακτωματοποιητές, τροποποιητές υφής, παράγοντες χηλικοποίησης, ρυθμιστικά και συντηρητικά) ή συγκεντρώσεις σύνθετων συστατικών (π.χ. αλεύρι, γάλα, αλάτι και αυγό). Τα σύνθετα συστατικά περιέχουν διάφορα διαφορετικά συστατικά που μπορεί να έχουν διαφορετικές λειτουργίες στο τελικό προϊόν, για παράδειγμα, τα αυγά περιέχουν γαλακτωματοποιητές, παράγοντες πηκτωματοποίησης και χηλικούς παράγοντες. Οι κατασκευαστές τροφίμων συνήθως ασχολούνται με τη συγκέντρωση σύνθετων ή

συγκεκριμένων λειτουργικών συστατικών, επειδή τα συστατικά τροφίμων συνήθως αγοράζονται και χρησιμοποιούνται με αυτή τη μορφή. Από την άλλη πλευρά, οι ερευνητικοί επιστήμονες μπορεί να ενδιαφέρονται περισσότερο για τις συγκεντρώσεις συγκεκριμένων ατόμων, μορίων ή μοριακών τάξεων, ανάλογα με το σκοπό των ερευνών τους (McClements, 2016).

3.2. Λίπη και Έλαια

Τα λίπη και τα έλαια αποτελούν μέρος μιας ομάδας ενώσεων γνωστών ως λιπίδια (lipids or lipoidis) (Damodaran et al., 2007, Gunstone et al., 2007, Akoh and Min 2008, Belitz et al., 2009, Brady 2013). Εξ ορισμού, ένα λιπίδιο είναι μια ένωση που είναι διαλυτή σε οργανικούς διαλύτες, αλλά αδιάλυτη ή ελάχιστα διαλυτή στο νερό. Αυτή η ομάδα ενώσεων περιέχει έναν μεγάλο αριθμό διαφορετικών τύπων μορίων, συμπεριλαμβανομένων των τριακυλογλυκερολών, διακυλγλυκερίων, μονοακυλογλυκερολών, ελεύθερων λιπαρών οξέων, στερολών και φωσφολιπιδίων. Οι τριακυλογλυκερόλες είναι το πιο συνηθισμένο λιπίδιο στα τρόφιμα και αυτός ο τύπος μορίου συνήθως αναφέρεται ως λίπος ή έλαιο. Τα βρώσιμα λίπη και έλαια προέρχονται από μια ποικιλία διαφορετικών πηγών, συμπεριλαμβανομένων των φυτών, των σπόρων, των ξηρών καρπών, των ζώων και των ψαριών (Gunstone 2008). Κατά κανόνα, ένα λίπος είναι στερεό σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ ένα έλαιο είναι υγρό, αν και οι όροι αυτοί χρησιμοποιούνται συχνά εναλλακτικά.

Τα λίπη και τα έλαια επηρεάζουν τις διατροφικές, αισθητικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων τροφίμων με διάφορους τρόπους. Τα λιπίδια αποτελούν σημαντική πηγή ενέργειας και των βασικών συστατικών στη διατροφή του ανθρώπου (Leray 2014). Ωστόσο, η υπερκατανάλωση ορισμένων τύπων λιπιδίων (χοληστερόλη, κορεσμένα λιπαρά και trans λιπαρά οξέα) έχει συνδεθεί με ανησυχίες για την ανθρώπινη υγεία, όπως η παχυσαρκία, οι καρδιαγγειακές παθήσεις, ο διαβήτης και ο καρκίνος (Bray et al., 2004, Muioio and Newgard 2006, Akoh and Min 2008, Leray 2014). Κατά συνέπεια, υπήρξε μια τάση στη βιομηχανία τροφίμων να μειώσει τη συνολική περιεκτικότητα λίπους σε πολλά παραδοσιακά τρόφιμα, καθώς και να μειώσει την αναλογία των ανεπιθύμητων λιπιδίων στην λιπαρή φάση, για παράδειγμα τα κορεσμένα λίπη και τη χοληστερόλη (Ma and Boye 2013). Η πρόκληση για τον επιστήμονα τροφίμων είναι να δημιουργήσει ένα προϊόν που έχει τα ίδια επιθυμητά χαρακτηριστικά ποιότητας με το πρωτότυπο, αλλά με μειωμένη περιεκτικότητα σε λιπαρές ουσίες, η οποία είναι συχνά εξαιρετικά δύσκολη. Από την άλλη

πλευρά, η κατανάλωση ορισμένων τύπων πολυακόρεστων λιπών (π.χ. ω-3 λιπαρά οξέα) έχει επίσης συνδεθεί με προβλήματα υγείας του ανθρώπου, όπως οι καρδιακές παθήσεις, ο διαβήτης, ο καρκίνος και οι ψυχολογικές διαταραχές (Ruxton et al., 2004, Freeman et al., 2006, Gebauer et al., 2006). Κατά συνέπεια, πολλοί κατασκευαστές τροφίμων προσπαθούν να βρουν αποτελεσματικές στρατηγικές ενσωμάτωσης αυτών των πολυακόρεστων λιπιδίων σε τρόφιμα, κάτι που συχνά είναι προβληματικό λόγω της κακής τους οξειδωτικής σταθερότητας (McClements and Decker 2000, Waraho et al., 2011, Berton-Carabin et al. 2014).

Η αντιληπτή γεύση ενός γαλακτώματος τροφίμων επηρεάζεται έντονα από τον τύπο και τη συγκέντρωση των παρόντων λιπιδίων. Τα λιπίδια υφίστανται μια ποικιλία χημικών αλλαγών κατά την επεξεργασία, αποθήκευση και χειρισμό τροφίμων που παράγουν προϊόντα που μπορεί να είναι είτε επιθυμητά είτε επιβλαβή για το προφίλ γεύσης τους. Ο έλεγχος αυτών των αντιδράσεων απαιτεί γνώση τόσο της χημείας λιπιδίων όσο και της επιστήμης γαλακτώματος (Waraho et al., 2010, 2011). Η γεύση των γαλακτωμάτων τροφίμων επηρεάζεται επίσης έμμεσα από την παρουσία της λιπιδικής φάσης επειδή οι αρωματικές ενώσεις μπορούν να χωριστούν μεταξύ των λιπαρών, υδατικών και αέριων φάσεων σύμφωνα με την πολικότητα τους. Για το λόγο αυτό, το αντιλαμβανόμενο άρωμα και γεύση των γαλακτωμάτων τροφίμων συχνά επηρεάζονται έντονα από τον τύπο και τη συγκέντρωση των παρόντων λιπιδίων. Η λιπιδική φάση μπορεί επίσης να δρα ως διαλύτης για διάφορα άλλα σημαντικά συστατικά τροφίμων, συμπεριλαμβανομένων των λιποδιαλυτών βιταμινών, αντιοξειδωτικών, συντηρητικών και αιθέριων ελαίων. Η μείωση της περιεκτικότητας σε λιπίδια ενός γαλακτώματος μπορεί ως εκ τούτου να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τη γεύση, τη σταθερότητα και το περιεχόμενό του σε θρεπτικά συστατικά.

Η χαρακτηριστική εμφάνιση των γαλακτωμάτων τροφίμων είναι σε μεγάλο βαθμό αποτέλεσμα της μη αναμιξιμότητας του ελαίου και του νερού, καθώς αυτό οδηγεί σε ένα σύστημα όπου τα σταγονίδια μιας φάσης διασκορπίζονται στην άλλη φάση. Τα γαλακτώματα τροφίμων εμφανίζονται συνήθως θολά, θαμπά ή αδιαφανή επειδή το φως που διέρχεται από αυτά σκεδάζεται από αυτά τα σταγονίδια. Η ένταση της σκέδασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση των σταγονιδίων που υπάρχουν, έτσι ώστε τόσο το χρώμα όσο και η αδιαφάνεια των γαλακτωμάτων τροφίμων επηρεάζονται έντονα από την περιεκτικότητά τους σε λιπαρά. Η ρεολογία των γαλακτωμάτων τροφίμων εξαρτάται επίσης από την περιεκτικότητα σε λιπαρά, καθώς το ιξώδες γαλακτώματος αυξάνει με την

αυξανόμενη συγκέντρωση σταγονιδίων. Τα χαρακτηριστικά υφής των γαλακτωμάτων είναι σημαντικά σε πολλά εμπορικά προϊόντα, όπως κρέμες, επιδόρπια, σάλτες και μαγιονέζες. Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες υφής ορισμένων γαλακτωμάτων τροφίμων οφείλονται στην ικανότητα κρυσταλλώσεως της λιπαρής φάσης (Fredrick et al., 2010). Παραδείγματος χάριν, η "επαλειψιμότητα" των γαλακτωμάτων νερό σε έλαιο, όπως οι μαργαρίνες και τα βούτυρα, προσδιορίζεται από το σχηματισμό ενός τρισδιάστατου δικτύου συσσωματωμένων κρυστάλλων λίπους στη συνεχή φάση που δίνει στο προϊόν κάποια μηχανική ακαμψία (Walstra 2003, Marangoni et al., 2012, Sato et al., 2013). Από την άλλη πλευρά, η δημιουργία προϊόντων όπως το παγωτό και η κτυπημένη κρέμα εξαρτάται από την ελεγχόμενη αποσταθεροποίηση των μερικώς κρυσταλλικών σταγονιδίων ελαίου σε γαλακτώματα ελαίου σε νερό (Fredrick et al., 2010, Mendez-Velasco και Goff 2012). Η τάση μιας κρέμας να πήζει όταν ψύχεται κάτω από μια ορισμένη θερμοκρασία οφείλεται στο σχηματισμό κρυστάλλων λίπους στα σταγονίδια ελαίου, τα οποία τα προκαλούν στο συσσωμάτωμά τους (Boode κ.ά., 1991). Η τήξη των κρυστάλλων λίπους στο στόμα προκαλεί μια αίσθηση ψύξης που είναι ένα σημαντικό αισθητήριο χαρακτηριστικό πολλών λιπαρών τροφών (Walstra 2003). Η ικανότητα των επιστημόνων τροφίμων να βελτιώσουν την ποιότητα των γαλακτωμάτων τροφίμων εξαρτάται συνεπώς από τη βελτίωση της κατανόησης των πολλαπλών ρόλων που παίζουν τα λίπη και τα έλαια στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους.

3.2.1 Ταξινόμηση λιπιδίων

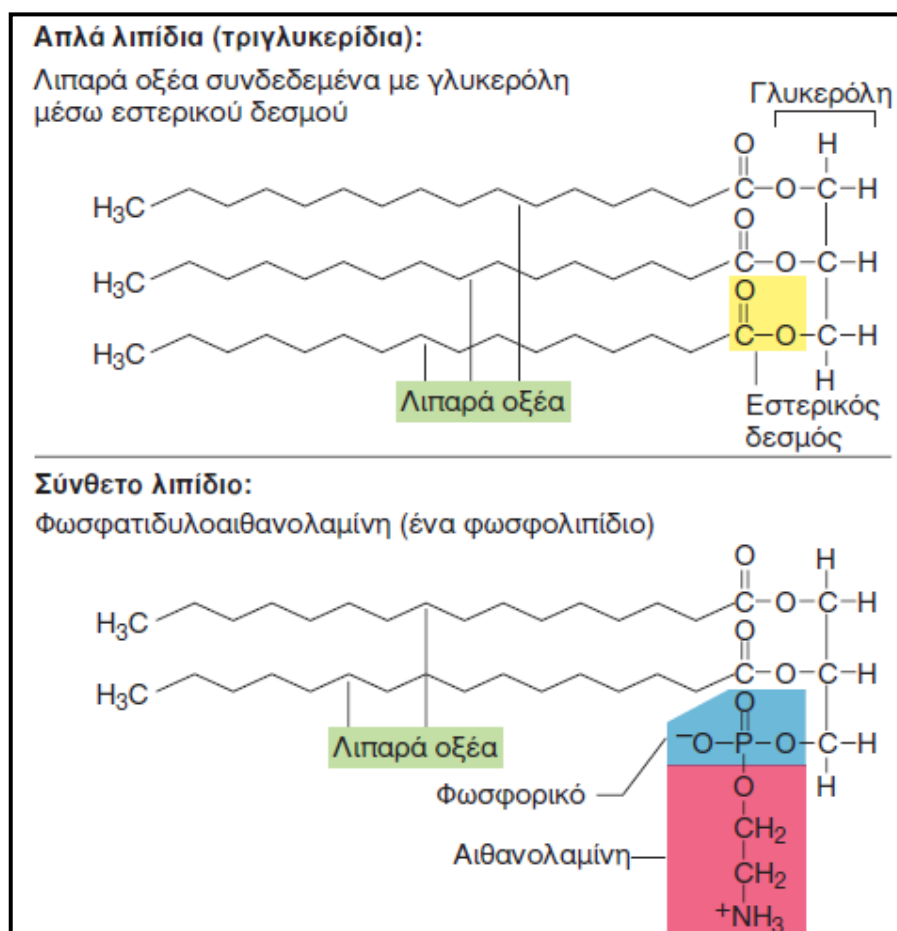
Τα λιπίδια περιέχουν συνήθως μακριές υδρογονοανθρακικές αλυσίδες (όπως τα λιπαρά οξέα και τα ισοπρενοειδή), αλλά και αρωματικούς δακτυλίους πολλαπλά συνδεδεμένους (όπως στα στεροειδή) (Alberts et al., 2006; Δημόπουλος & Αντωνοπούλου, 2000). Υπάρχουν διάφοροι τρόποι κατάταξής τους.

3.2.1.1 Απλά-Σύνθετα-Ουδέτερα λιπίδια

Με κριτήριο τη δομή του σκελετού τους (backbone) τα λιπίδια διακρίνονται σε:

Απλά (simple) ή ουδέτερα (neutral) ή μη πολικά λιπίδια (non-polar lipids) που αποτελούνται είτε από ενώσεις που δεν σαπωνοποιούνται πχ υδρογονάνθρακες, λιπαρά οξέα, αλκοόλες κλπ, είτε από απλούς εστέρες πχ τριγλυκερίδια (τρεις ομάδες λιπαρών οξέων εστεροποιημένων με γλυκερόλη), κηροί κλπ (Τσάκνης, 2014).

Σύνθετα (complex) ή πολικά λιπίδια (polar lipids) που δίνουν περισσότερα από δύο προϊόντα υδρόλυσης. Είναι απλά λιπίδια που επιπλέον περιέχουν είτε στοιχεία όπως φώσφορο, θείο, άζωτο, είτε ενώσεις όπως σάκχαρα, χολίνη, σερίνη, αιθανολαμίνη. Παράδειγμα αποτελούν τα φωσφολιπίδια, που είναι συστατικά των κυτταρικών μεμβρανών (Madigan et al., 2005; Alberts et al., 2006; Δημόπουλος & Αντωνοπούλου, 2000).



Εικόνα 3.1 Λιπαρά οξέα, απλά λιπίδια (λίπη), και σύνθετα λιπίδια. Πηγή: Madigan et al., 2005

Πολικά ή σύνθετα λιπίδια είναι τα:

1) Φωσφολιπίδια. Διακρίνονται σε:

- 1α) γλυκερινούχα (φωσφογλυκερίδια): Παράγωγα του φωσφατιδικού οξέος (φωσφορική γλυκερίνη εστεροποιημένη με δύο μόρια λιπαρών οξέων. Η πολική ομάδα είναι μια βάση, όπως χολίνη $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N(CH}_3\text{)}_3$, αιθανολαμίνη $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, σερίνη $\text{HO-CH}_2\text{-CH(COOH)-NH}_2$, γλυκερόλη και μυοϊνοσιτόλη που ενώνεται με τη φωσφορική ομάδα με φωσφοδιεστερικό δεσμό

σχηματίζοντας φωσφατιδυλοχολίνη PC, φωσφατιδυλοαιθανολαμίνη PE, φωσφατιδυλοσερίνη PS, φωσφατιδυλογλυκερόλη (cardiolipin) και φωσφατιδυλινοσιτόλη PI αντίστοιχα (Berg et al., 2011).

Υπάρχουν γλυκεριναιθερικά και γλυκεροβινυλαιθερικά παράγωγα των φωσφολιπιδίων. Κυριότερος εκπρόσωπος των πρώτων είναι ο παράγοντας ενεργοποίησης αιμοπεταλίων (Platelet-Activating Factor, PAF), ανθεκτικός σε ισχυρά όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον (ο γλυκαιριναιθερικός δεσμός είναι ανθεκτικότερος στην υδρόλυση από Εικόνα 5: PAF: 1-O-αλκυλο-2-ακετυλο-sn-γλυκερο-3-φωσφο-χολίνη τον εστερικό) και ο δραστικότερος μέχρι σήμερα φλεγμονώδης παράγοντας που εμπλέκεται σε πολλές παθοφυσιολογικές καταστάσεις και στον καρκίνο (Δημόπουλος & Αντωνοπούλου, 2000).

- 1β) σφιγγοσινούχα (σφιγγομυελίνες): Περιέχουν ως βάση τη σφιγγοσίνη εστεροποιημένη με φωσφατιδυλοχολίνη και ένα μόριο λιπαρού οξέος ενωμένο με την αμινομάδα της (Γεωργάτσος, 1999).

2) Φωσφογλυκολιπίδια: GP

3) Γλυκολιπίδια: SL, όπου τα λιπίδια συνδέονται με υδατάνθρακες (εξόζες), στους οποίους οφείλεται η πολικότητα των μορίων και διακρίνονται σε:

- 3α) γλυκερινούχα

- 3β) σφιγγοσινούχα SP: παράγωγα κηραμιδίων, γαγγλιοζίτες, κερεβροζίτες, σουλφατίδια.

Με ανάλογο τρόπο συντίθενται οι λιποπρωτεΐνες (VLDL, LDL και HDL), σύμπλοκες ενώσεις λιπιδίων και πρωτεϊνών ο βιολογικός ρόλος των οποίων καθορίζεται από το συνδυασμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των συστατικών τους. Χρησιμεύουν στην μεταφορά στο πλάσμα του αίματος των αδιάλυτων στο νερό λιπιδίων, συμμετέχουν στο μεταβολισμό των λιπιδίων και είναι συστατικά μεμβρανών (Δημόπουλος & Αντωνοπούλου, 2000; Γεωργάτσος, 1999).

Ουδέτερα ή απλά ή μη πολικά λιπίδια είναι:

1) Μονο-, δι- και τριγλυκερίδια, με γλυκερινικό, γλυκεριναιθερικό ή γλυκεροβινυλαιθερικό σκελετό.

2) Λιπαρά οξέα.

3) Τερπένια (terpenes) που είναι παράγωγα ισοπρένιου $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

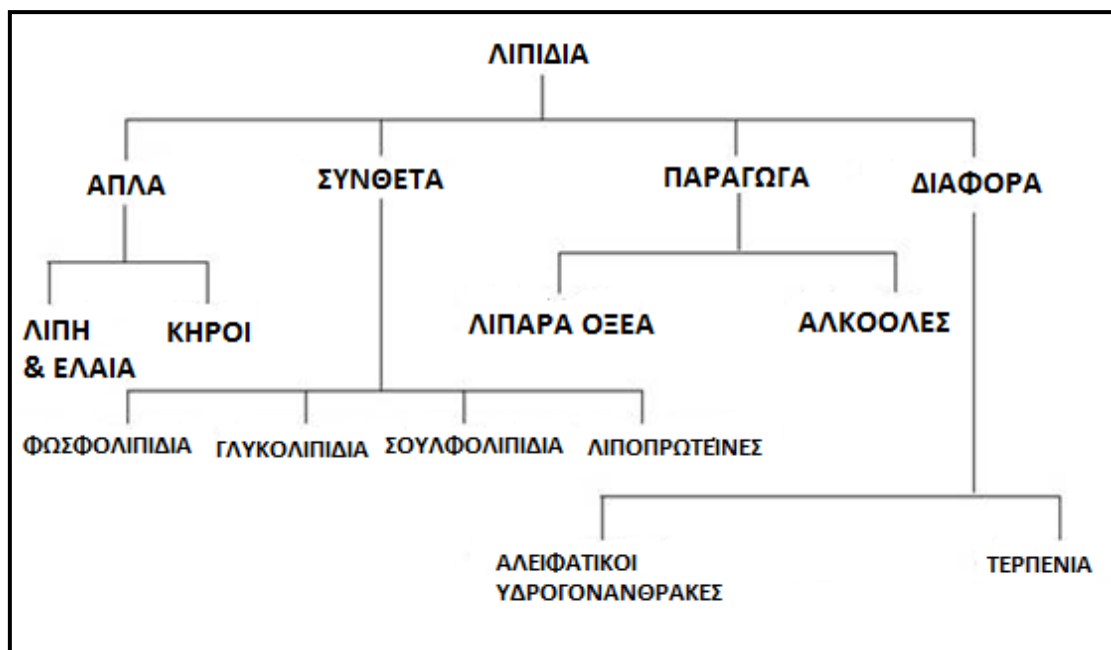
4) Στεροειδή (steroids) με κυριότερο εκπρόσωπο και ποσοτικά άφθονο στους ανώτερους οργανισμούς τη χοληστερόλη, πρόδρομη ένωση όλων των στεροειδών ορμονών και των χολικών οξέων.

5) Λιπαρές αλκοόλες.

6) Κηροί: εστέρες ανώτερων λιπαρών οξέων με λιπαρές αλκοόλες ή στερόλες.

Σύμφωνα με το σύστημα ταξινόμησης κατά Bloor, διακρίνονται σε (Τσάκνης, 2014):

- **Απλά λιπίδια (ουδέτερα λιπίδια):** εστέρες λιπαρών οξέων με αλκοόλες - κατά την υδρόλυσή τους παρέχουν μόνο αλκοόλες και λιπαρά οξέα. Στα απλά λιπίδια περιλαμβάνονται:
 1. **τριγλυκερίδια ή λιπαρά σώματα:** εστέρες λιπαρών οξέων με γλυκερόλη (γλυκερίνη)
 2. **κηροί:** εστέρες λιπαρών οξέων με μονοσθενείς αλκοόλες σχετικά υψηλού μοριακού βάρους (εκτός της γλυκερίνης)
- **Σύνθετα λιπίδια:** ενώσεις που περιέχουν και άλλες προσθετικές ομάδες σε ένα εστέρα λιπαρού οξέος και μία αλκοόλη - κατά την υδρόλυσή τους παρέχουν λιπαρά οξέα, αλκοόλες και πρόσθετες ομάδες. Στα σύνθετα λιπίδια περιλαμβάνονται:
 1. **φωσφολιπίδια ή φωσφατίδια:** εστέρες που περιέχουν λιπαρά οξέα, φωσφορικό οξύ και άλλες ομάδες οι οποίες συνήθως περιέχουν άζωτο
 2. **γλυκολιπίδια ή σεροβροζίδια:** ενώσεις που περιέχουν λιπαρά οξέα, έναν υδατάνθρακα και ένα αζωτούχο τμήμα, αλλά δεν περιέχουν φωσφορικό οξύ
 3. **άλλα σύνθετα λιπίδια, όπως σουλφολιπίδια και λιποπρωτεΐνες.**
- **Παράγωγα λιπίδια:** ουσίες που προέρχονται από ουδέτερα λιπίδια ή σύνθετα λιπίδια (συνήθως με υδρόλυση) και έχουν γενικές ιδιότητες των λιπιδίων, ή απαντώνται ως έχουν μέσα στα λιπαρά σώματα. Είναι:
 1. **λιπαρά οξέα**
 2. **αλκοόλες:** όπως η γλυκερίνη, μερικές ανώτερες αλειφατικές αλκοόλες, χοληστερόλη και άλλες στερόλες
 3. **υδρογονάνθρακες (π.χ. τερπένια)**
 4. **λιποδιαλυτές βιταμίνες:** A, D, E (τοκοφερόλες) και K
 5. **στεροειδείς ορμόνες**



Σχήμα 3.2: Ταξινόμηση λιπιδίων. Πηγή: Τσάκης, 2014

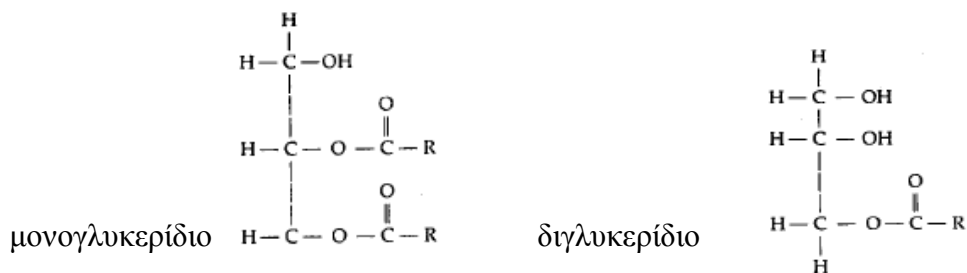
3.2.1.1 Τριγλυκερίδια

Λέγονται και τριακυλογλυκερόλες και είναι ενώσεις στις οποίες οι τρεις ομάδες $-OH$ της γλυκερόλης έχουν εστεροποιηθεί με λιπαρά οξέα. Τα χωρίζουμε σε απλά όταν είναι τα ίδια λιπαρά οξέα και σε μεικτά όταν στο μόριο του τριγλυκεριδίου έχουμε δύο ή τρία διαφορετικά λιπαρά οξέα. Επίσης σύνθετα είναι απλά λιπίδια που περιέχουν είτε πρόσθετα στοιχεία, όπως φωσφόρο, άζωτο, ή θείο, είτε μικρές υδρόφιλες ενώσεις του άνθρακα, όπως σάκχαρα, αιθανολαμίνη κ.λ.π (Εικόνα 3.1) (Madigan et al., 2005).

Τα λίπη είναι τα τριγλυκερίδια που βρίσκονται σε στερεή ή ρευστή (παχύρρευστη) μορφή στους 25°C. Βρίσκονται κυρίως στα ζώα και αποτελούνται από τριγλυκερίδια που περιέχουν κυρίως κορεσμένα λιπαρά οξέα ή λιπαρά οξέα με ένα διπλό δεσμό. Τα έλαια είναι τα τριγλυκερίδια που βρίσκονται σε υγρή μορφή στους 25°C. Βρίσκονται κυρίως σε φυτικά προϊόντα όπως το καλαμπόκι, τις ελιές, τα φυστίκια και τα όσπρια. Αποτελούνται κυρίως από τριγλυκερίδια ακόρεστων λιπαρών οξέων. Τα έλαια μπορούν να μετατραπούν σε λίπη με υδρογόνωση (προσθήκη υδρογόνου) στον διπλό δεσμό των ακόρεστων λιπαρών οξέων, όπως οι μαργαρίνες που παρασκευάζονται από φυτικά έλαια (Τσάκης, 2014).

3.2.1.2 Μονο- και δι- γλυκερίδια

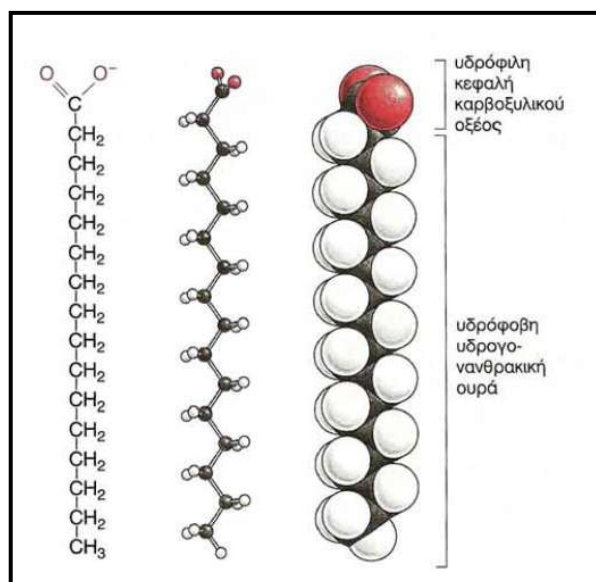
Κατά την εστεροποίηση γλυκερίνης με λιπαρά οξέα, εκτός από τα τριγλυκερίδια, σχηματίζονται μονο- και δι-γλυκερίδια, με ποικίλλουσα χημική σύσταση. Τα μονο- και δι-γλυκερίδια σχηματίζονται επίσης με μερική υδρόλυση των τριγλυκεριδίων ή με μετεστεροποίηση των λιπαρών. Έτσι κατά την εστεροποίηση γλυκερίνης και στεατικού οξέος εκτός από την τριστεατίνη σχηματίζονται δύο ισομερείς μονοστεατίνες (μονογλυκερίδια) και δύο ισομερείς διστεατίνες (διγλυκερίδια) (Τσάκνης, 2014).



Τα μονο- και δι-γλυκερίδια ανευρίσκονται σε κακής ποιότητας λίπη ή έλαια. Από θρεπτική άποψη τα μονο- και δι-γλυκερίδια είναι το ίδιο εύπεπτα όσο και τα τριγλυκερίδια. Τα μονο- και δι-γλυκερίδια είναι επιφανειακά ενεργές ενώσεις, γιατί περιέχουν στο μόριό τους και υδατοδιαλυτά πολικά, και λιποδιαλυτά μη πολικά τμήματα. Για το λόγο αυτό τα μονογλυκερίδια των ανώτερων λιπαρών οξέων χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων ως γαλακτωματοποιητές, και μάλιστα είναι ιδιαίτερα κατάλληλα για σχηματισμό γαλακτωμάτων τύπου νερού διεσπαρμένου σε συνεχή λιπαρή φάση. Τα μονογλυκερίδια προστιθέμενα σε μικρή αναλογία στα λιπαρά επιταχύνουν την κρυστάλλωσή τους με λεπτοκρυσταλλική δομή, ιδιότητα που είναι σημαντική για την αποφυγή εφίδρωσης ελαίου από προϊόντα που περιέχουν λιπαρές ουσίες, όπως η μαργαρίνη. Τα μονογλυκερίδια και διγλυκερίδια παρασκευάζονται βιομηχανικά με ελεγχόμενη εστεροποίηση λιπαρών οξέων με γλυκερίνη ή με μετεστεροποίηση λιπαρών με γλυκερίνη παρουσία καταλύτη. Τα μονογλυκερίδια του εμπορίου περιέχουν 50-60% μονογλυκερίδια, 30-45% διγλυκερίδια και μικρό ποσοστό τριγλυκεριδίων. Από τα μικρότερης περιεκτικότητας συστατικά των λιπαρών ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα παρακάτω συστατικά που αποτελούν το ασαπωνοποίητο υλικό των λιπών και ελαίων (Τσάκνης, 2014).

3.2.1.3 Λιπαρά οξέα

Τα λιπαρά οξέα (fatty acids, FA), που είναι βασικό συστατικό των λιπιδίων, είναι τα άκυκλα (αλειφατικά) μονοκαρβοξυλικά οξέα με υδρογονανθρακικές αλυσίδες 4 έως 36, αλλά σχεδόν πάντα άρτιου αριθμού, ατόμων άνθρακα. Το τελευταίο είναι αποτέλεσμα του τρόπου βιοσύνθεσης των ενώσεων αυτών, που πραγματοποιείται με βήματα σε καθένα από τα οποία γίνεται σταδιακή προσθήκη δύο ατόμων άνθρακα (Nelson & Cox, 2008). Τα λιπαρά οξέα είναι μια ευρύτατη ομάδα αμφιπολικών ή αμφιπαθών (amphipathic) μορίων δεδομένου ότι διαθέτουν δύο διάκριτες περιοχές: την υδρόφοβη και χημικά όχι ιδιαίτερα δραστική υδρογονανθρακική αλυσίδα και την υδρόφιλη και χημικά δραστική καρβοξυλομάδα (Εικόνα 3.3) (Berg et al., 2011; Alberts et al., 2006).



Εικόνα 3.3. Παλμιτικό οξύ- Αμφιπολικά μόρια. Πηγή: Alberts et al., 2006

Τα λιπαρά οξέα ταξινομούνται ανάλογα με το μήκος της ανθρακικής τους αλυσίδας καθώς και τον αριθμό και τη θέση των διπλών δεσμών.

I) Ανάλογα με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας διακρίνονται σε μακράς, πολύ μακράς και εξαιρετικά μακράς αλυσίδας (Alberts et al., 2006; Τσάκης, 2014):

1. Μακράς αλυσίδας FA (Long-chain FAs, LCFAs) θεωρούνται όσα έχουν 11-20 άτομα C και από αυτά τα C16 και τα C18 είναι τα πιο άφθονα είδη στα κύτταρα των θηλαστικών.

2. Πολύ μακράς αλυσίδας λιπαρά οξέα (very long-chain FAs, VLCFAs) όσα έχουν περισσότερα από 20 άτομα C ($C > 20$). Είναι λιγότερο άφθονα από τα LCFAs. Τα VLCFAs με C22 και C24 βρίσκονται σε όλο το σώμα.
3. Τα VLCFAs με $C \geq 26$ συχνά υποταξινομούνται σε εξαιρετικά μακράς αλυσίδας (ultra longchain FAs, ULCFAs) και βρίσκονται σε συγκεκριμένους ιστούς όπως δέρμα, αμφιβληστροειδής, όρχεις και εγκέφαλος.

II) Ανάλογα με τον αριθμό, την θέση και τη γεωμετρική ισομέρεια των διπλών δεσμών διακρίνονται σε κορεσμένα, μονοακόρεστα και πολυακόρεστα, ωμέγα-3 ή 6 κ.λ.π. και τέλος cis και trans λιπαρά οξέα (Alberts et al., 2006; Τσάκνης, 2014).

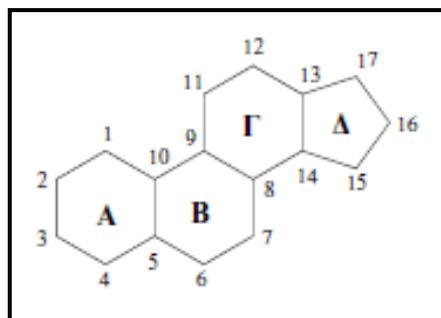
1. Κορεσμένα (saturated fatty acids, SFAs) όσα έχουν μόνο απλούς ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ ανθράκων.
2. Μονοακόρεστα λιπαρά οξέα (monounsaturated fatty acids, MUFAs) δηλαδή ακόρεστα (unsaturated fatty acids, UFAs) με ένα διπλό δεσμό.
3. Πολυακόρεστα λιπαρά οξέα (polyunsaturated fatty acids, PUFAs), δηλαδή ακόρεστα με δύο ή περισσότερους διπλούς δεσμούς.
4. ω-3 και ω-6 λιπαρά οξέα. Τα πολυακόρεστα λιπαρά οξέα περαιτέρω υποταξινομούνται σε ω-3 (ή n-3) και ω-6 (ή n-6), ανάλογα με τη θέση του διπλού δεσμού σε σχέση με τον τερματικό C, δηλαδή τον πιο μακρινό άνθρακα από την καρβοξυλομάδα.
5. cis και trans ανάλογα με την γεωμετρική ισομέρεια του ή των διπλών δεσμών.

3.2.1.4 Ακυλογλυκερόλες

Οι ακυλογλυκερόλες συνιστούν το σημαντικότερο συστατικό σε όλα τα λίπη και έλαια εμπορικής σημασίας. Η γλυκερίνη μπορεί να εστεροποιηθεί με 1,2 ή 3 λιπαρά οξέα και τα ανεξάρτητα λιπαρά οξέα μπορεί να βρίσκονται σε διαφορετικούς άνθρακες της γλυκερίνης. Οι όροι: μονοακυλογλυκερόλη, διακυλογλυκερόλη και τριακυλογλυκερόλη είναι προτιμότεροι από τους παλαιότερους: μονο-, δι-, τριγλυκερίδια (Hui, 1996).

3.2.1.5 Στερόλες και εστέρες των στερολών

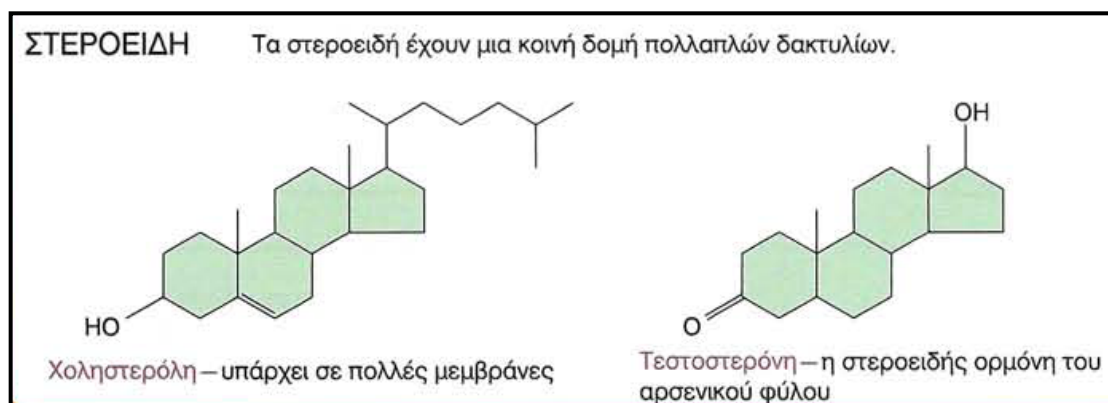
Περιέχουν ένα πανομοιότυπο τετρακυκλικό σύστημα δακτυλίων A,B,Γ,Δ. Οι A,B,Γ είναι εξαμελείς ενώ ο Δ είναι πενταμελής (Εικόνα 3.4)



Εικόνα 3.4. Δομή στεροειδών. Πηγή: Γεωργάτσος, 1999

Οι ορμόνες στην πλειοψηφία τους ανήκουν στα στεροειδή. Αποτελούν τις αγγελιοφόρες ενώσεις. Δίνουν στα κύτταρα το μήνυμα της διέγερσης ή της αναστολής διαφόρων κυτταρικών λειτουργιών που αυτές ρυθμίζουν.

Τα πιο άφθονα στεροειδή στους ζωικούς οργανισμούς είναι η χοληστερόλη και τεστοστερόνη (Εικόνα 3.5)



Εικόνα 3.5. Στεροειδή. Πηγή: Γεωργάτσος, 1999

3.2.1.6 Κηροί

Οι κηροί είναι εστέρες μονοσθενών αλκοολών, σχετικά υψηλού μοριακού βάρους και αλειφατικών μονοκαρβοξυλικών οξέων. Οι απλοί κηροί είναι εστέρες μεσαίας αλυσίδας λιπαρών οξέων και μεγάλης αλυσίδας αλειφατικών αλκοολών. Οι κηροί χαρακτηρίζονται από χημική σταθερότητα και είναι αδιάλυτοι στο νερό και σε πολλούς οργανικούς διαλύτες. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων τους, οι κηροί συναντώνται στα φυτά και τα ζώα και προστατεύουν τους ιστούς. Επίσης παίζουν σπουδαίο ρόλο στην προστασία από την απώλεια ύδατος. Οι απλοί κηροί ταξινομούνται ως μονοεστέρες των κανονικών λιπαρών οξέων και των κανονικών αλκοολών με μακριά αλυσίδα. Υπάρχουν όμως και σύνθετοι

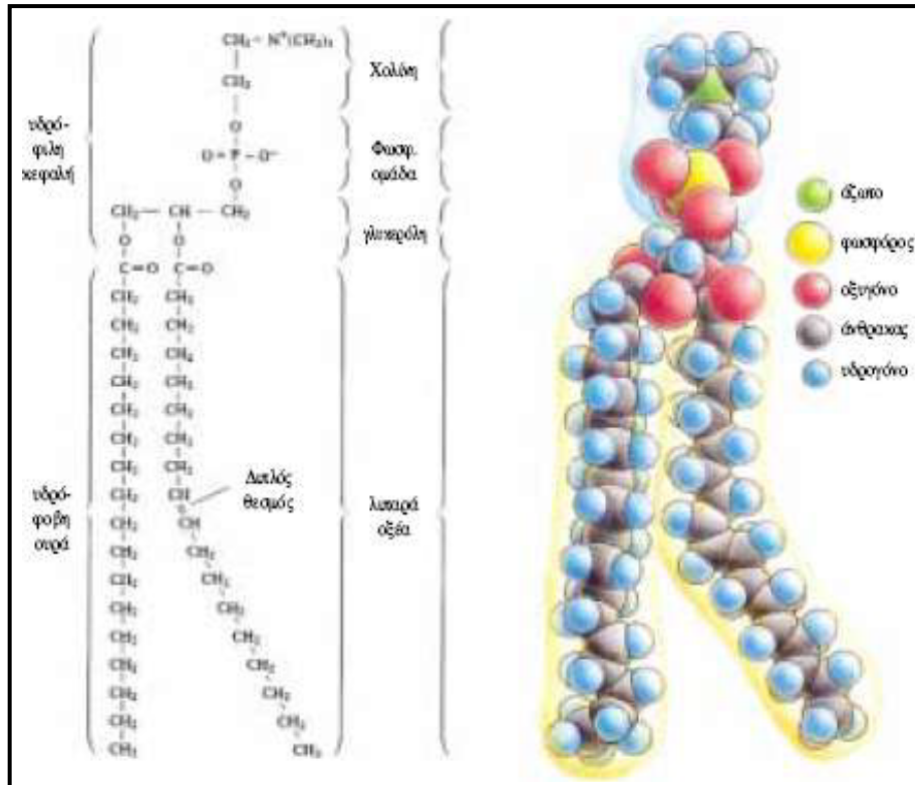
κηροί, στους οποίους τα λιπαρά οξέα ή τα παράγωγα των αλκοολών κατέχουν σύνθετες δομές. Οι σύνθετοι κηροί σχηματίζονται από διόλες ή από αλκοολικά οξέα (Τσακνής, 2014).

Οι κηροί βρίσκονται σε μικρές ποσότητες στα συνήθη λίπη και έλαια. Η παρουσία τους είναι ανεπιθύμητη, διότι προκαλούν θολώματα στα έλαια. Απομακρύνονται με ειδικές κατεργασίες ψύξης - αποκήρωση ελαίων - ή κατά την απομαργαρίνωση των ελαίων (Τσακνής, 2014).

3.2.1.7 Φωσφολιπίδια (Φωσφατίδια)

Τα φωσφολιπίδια είναι μικρά μόρια, τα οποία αποτελούνται κυρίως από λιπαρά οξέα και γλυκερόλη. Στα φωσφολιπίδια η γλυκερόλη συνδέεται με δύο αλυσίδες λιπαρών οξέων όπως στις τριακυλογλυκερόλες. Η τρίτη θέση της γλυκερόλης είναι συνδεδεμένη με μια υδρόφιλη φωσφορική ομάδα, η οποία με τη σειρά της συνδέεται με μια μικρή υδρόφιλη ένωση όπως η χολίνη (Εικόνα 3.6) (Καρκαλούσος, 2009).

Επομένως κάθε μόριο φωσφολιπιδίου έχει μια υδρόφοβη ουρά, που αποτελείται από δύο αλυσίδες λιπαρών οξέων και μια υδρόφιλη κεφαλή όπου εντοπίζεται η φωσφορική ομάδα. Τα κύρια φωσφογλυκερίδια είναι παράγωγα του φωσφατιδικού με εστεροποίηση της φωσφορικής ομάδας του με την υδροξυλική ομάδα μιας αλκοόλης. Οι πιο κοινές αλκοολικές ομάδες των φωσφογλυκεριδίων είναι της σερίνης, της αιθανολαμίνης, της χολίνης, της γλυκερόλης και της ινοσιτόλης (Καρκαλούσος, 2009).



Εικόνα 3.6. Δομή Φωσφολιπιδίου. Πηγή: Καρκαλούσος, 2009

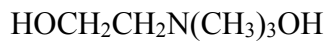
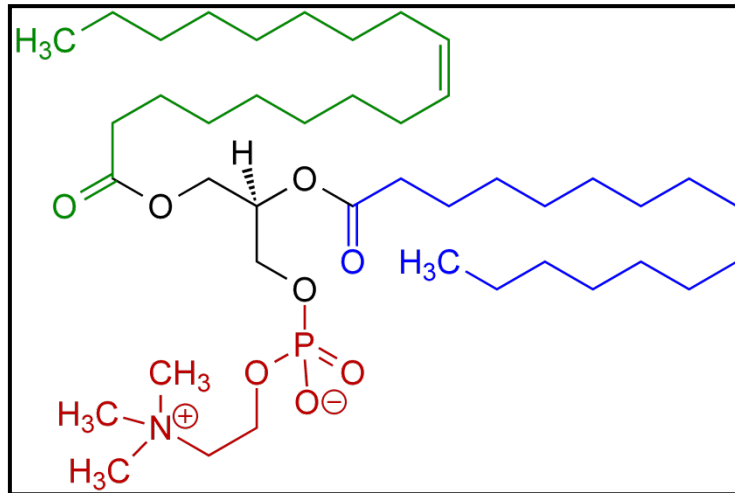
Ανάλογα με την ουσία που είναι εστεροποιημένη με φωσφατιδικό οξύ, διακρίνονται σε:

α) Φωσφογλυκερίδια

Ένα φωσφογλυκερίδιο αποτελείται από έναν κορμό γλυκερόλης στον οποίο προσδένονται δύο αλυσίδες λιπαρών οξέων και μια φωσφορυλιωμένη αλκοόλη. Στα φωσφογλυκερίδια, οι υδροξυλικές ομάδες των ανθράκων C-1 και C-2 της γλυκερόλης εστεροποιούνται με τις καρβοξυλικές ομάδες δύο λιπαρών οξέων. Η υδροξυλική ομάδα του άνθρακα C-3 της γλυκερόλης εστεροποιείται με φωσφορικό οξύ. Όταν δεν γίνονται άλλες προσθήκες, η ένωση που προκύπτει ονομάζεται φωσφατιδικό (ή 3-φωσφορική διακυλογλυκερόλη) και είναι το πιο απλό φωσφογλυκερίδιο. Τα κύρια φωσφογλυκερίδια είναι παράγωγα του φωσφατιδικού με εστεροποίηση της φωσφορικής ομάδας του με την υδροξυλική ομάδα μιας αλκοόλης. Οι πιο κοινές αλκοολικές ομάδες των φωσφογλυκεριδίων είναι με βάση τη γλυκερίνη, σπουδαιότερα από τα οποία είναι: οι λεκιθίνες, οι κεφαλίνες και οι λιπιτόλες. (Καραμάνος, 2000)

1) λεκιθίνες,
φωσφορικό
με χολίνη

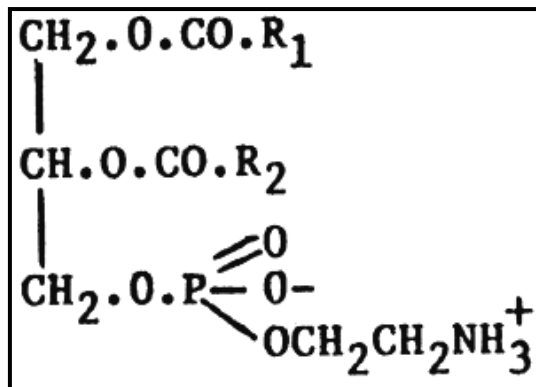
όπου το
οξύ συνδέεται



Εικόνα 3.7: Δομή λεκιθίνης (φωσφατιδυλοχολίνη). Πηγή: Τσακνής, 2014

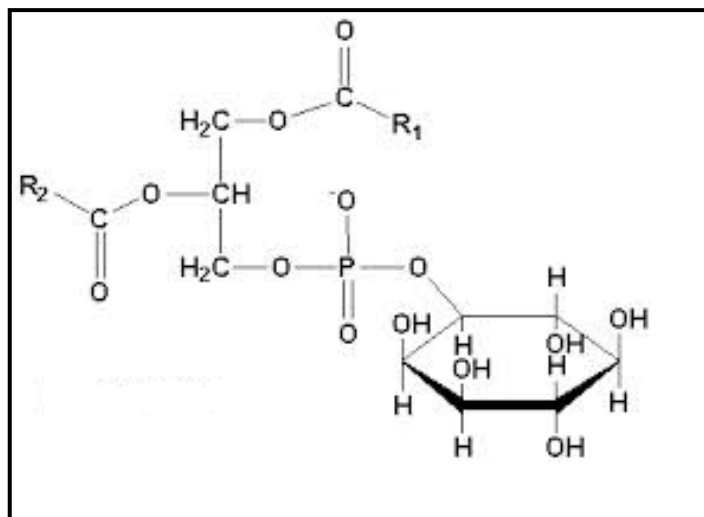
2) κεφαλίνες, όπου
συνδέεται με
 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

το φωσφορικό οξύ
κολαμίνη



Εικόνα 3.8: Δομή κεφαλίνης (φωσφατιδυλοαιθανολαμίνη). Πηγή: Τσακνής, 2014

3) λιποσιτόλες, οι οποίες περιέχουν ινοσιτόλη

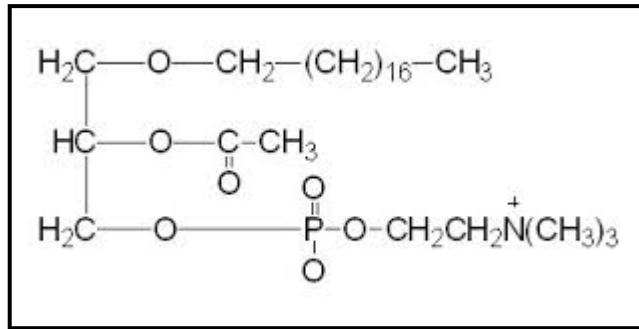


Εικόνα 3.9: Δομή φωσφατιδυλοϊνοσιτόλης. Πηγή: Τσακνής, 2014

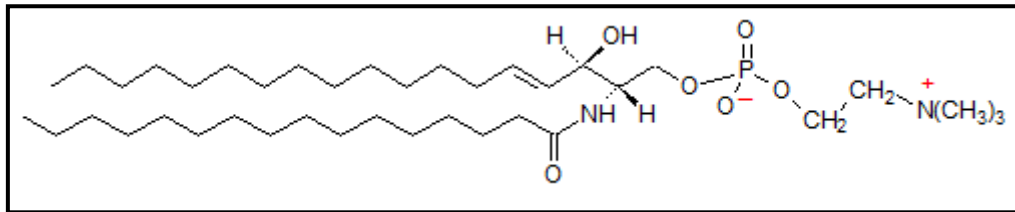
β) Φωσφογλυκεροακετόλες και τα φωσφινσιτοειδή

γ) Σφιγγομυελίνες

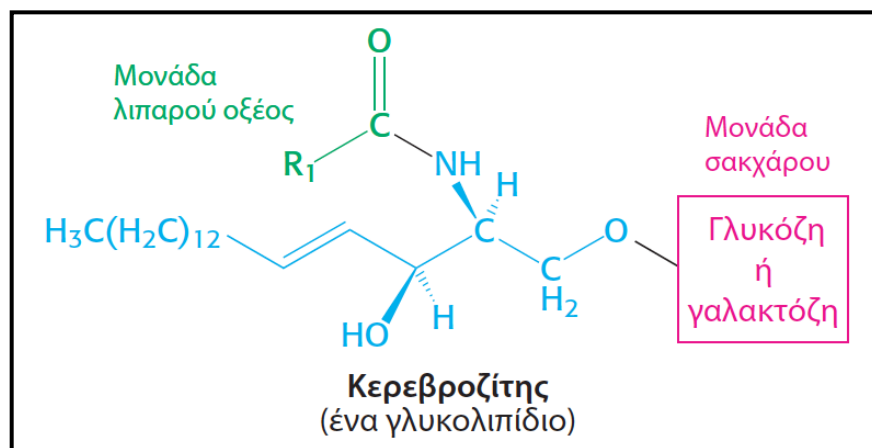
Η άλλη κατηγορία των φωσφολιπιδίων είναι οι σφιγγομυελίνες που αποτελούνται από τη βάση σφιγγοσίνη που είναι εστεροποιημένη με φωσφορυλχολίνη και ένα λιπαρό οξύ που δεσμεύεται στην αμινομάδα της σφιγγοσίνης. Η σφιγγομυελίνη είναι ένα μεμβρανικό φωσφολιπίδιο που δεν προκύπτει από γλυκερόλη. Ο κορμός της σφιγγομυελίνης αποτελείται από σφιγγοσίνη, μια αμινοαλκοόλη που περιέχει μια επιμήκη ακόρεστη υδρογονανθρακική αλυσίδα. Στη σφιγγομυελίνη, η αμινική ομάδα της σφιγγοσίνης συνδέεται με το λιπαρό οξύ μέσω ενός αμιδικού δεσμού. Επίσης, η πρωτοταγής υδροξυλική ομάδα της σφιγγοσίνης εστεροποιείται σε φωσφορυλο-χολίνη. Τα σφιγγολιπίδια λοιπόν περιέχουν σφιγγοσίνη αντί για τη γλυκερόλη και η αμινομάδα της σφιγγοσίνης είναι δεσμευμένη σε ακυλομάδα ενός λιπαρού οξέος. (Εικόνα 3.10). Οι συνηθέστεροι τύποι σφιγγολιπιδίων είναι οι σφιγγομυελίνες και τα κερεβροζίδια. Στις σφιγγομυελίνες η πρωτοταγής ομάδα $-OH$ της σφιγγοσίνης δεσμεύεται σε μια φωσφορική χολίνη όπως στις λεκιθίνες (Εικόνα 3.11). Τα κερεβροζίδια που δεν είναι φωσφολιποειδή η πρωτοταγής ομάδα $-OH$ της σφιγγοσίνης δεσμεύεται με ένα μονοσακχαρίτη μέσω β-γλυκοζιτικού δεσμού (Εικόνα 3.12) (Καραμάνος, 2000).



Εικόνα 3.10: Δομή σφιγγοσίνης. Πηγή: Τσακνής, 2014



Εικόνα 3.11: Δομή σφιγγομυελίνης. Πηγή: Τσακνής, 2014



Εικόνα 3.12: Δομή κερεβροζίτη. Πηγή: Κοντοπίδης, 2017

Τα φωσφολιπίδια βρίσκονται σε ακατέργαστα λίπη και έλαια και λαμβάνονται στη βιομηχανία σχεδόν αποκλειστικά από τα παραπροϊόντα εξευγενισμού των ακατέργαστων ελαίων, διαχωριζόμενα κατά τη διεργασία της απορτηνωσης (αποκομμίωσης). Η απομάκρυνσή τους επιδιώκεται, γιατί υποβαθμίζουν την ποιότητα των ελαίων, σχηματίζοντας γαλακτώματα ή προκαλώντας οξείδωσή τους (προοξειδωτικά συστατικά). Τα ακατέργαστα φωσφολιπίδια, μετά από εξευγενισμό τους (απελαίωση, καθαρισμό και αποχρωματισμό), χρησιμοποιούνται για διάφορες εφαρμογές στα τρόφιμα. Κυκλοφορούν με την εμπορική ονομασία “λεκιθίνες” που είναι μίγματα λεκιθινών-κεφαλινών και έχουν εξαιρετική φυσιολογική δράση στον ανθρώπινο μεταβολισμό. Οι κύριες λειτουργίες των

φωσφολιπιδίων στα τρόφιμα είναι οι επιφανειακές ιδιότητές τους. Ενεργούν ως γαλακτωματοποιητές και σταθεροποιητές των γαλακτωμάτων, διευκολύνουν τη διασπορά των στερεών μορίων στην υδατική φάση, και βελτιώνουν τη σύσταση των πολυφασικών τροφίμων. Τα φωσφολιπίδια καθιστούν την υφή ομαλή και βελτιώνουν το ιξώδες και τη γεύση των τροφίμων. Η πικρή γεύση καταστέλλεται ενώ οι άλλες γεύσεις δεν επηρεάζονται. Τα φωσφολιπίδια μπορούν να αυξήσουν τη θρεπτική αξία των τροφίμων και βρίσκουν εφαρμογή στα λειτουργικά τρόφιμα (Τσακλής, 2014).

3.2.1.8 Γλυκερογλυκολιπίδια

Αυτά τα γλυκολιπίδια είναι πολύ διαδεδομένα στα φυτά, τα βακτήρια αλλά και τα ζώα και αποτελούνται από μονο-, δι- και τρισακχαρίτες ενωμένους με γλυκοζιτικό δεσμό με την ελεύθερη υδροξυλομάδα ενός διγλυκεριδίου. Εκείνα που απαντώνται περισσότερο στα φυτά είναι η μονογαλακτοζυλοδιακυλογλυκερόλη (MGDG), η διγαλακτοζυλοδιακυλογλυκερόλη (DGDG), η σουλφοκινοβοζυλοδιακυλογλυκερόλη (SQDG) που είναι παράγωγο σουλφονικού οξέος και είναι γνωστό σαν φυτικό σουλφονολιπίδιο.

3.2.1.9 Λιποχρωστικές

Πολλές χρωστικές κίτρινου και κόκκινου χρώματος, που βρίσκονται στο φυτικό και ζωικό κόσμο, ονομάζονται λιποχρωστικές, εξ αιτίας της διαλυτότητάς τους στα λιπαρά σώματα και τους διαλύτες τους. Απαντώνται σε ελεύθερη ή εστεροποιημένη μορφή, συνοδεύοντας τα λιπαρά σώματα, όπως επίσης ενωμένες με μία πρωτεΐνη υπό μορφή χρωμοπρωτεϊνών. Είναι χρωστικές ουσίες στις οποίες οφείλεται ο χρωματισμός των λιπών και ελαίων. Οι χρωστικές απομακρύνονται από τα έλαια με ειδική κατεργασία κατά τον εξευγενισμό που καλείται αποχρωματισμός (Τσακλής, 2014).

Οι σημαντικότερες ομάδες λιποχρωστικών είναι (Τσακλής, 2014):

1. Τα καροτενοειδή τα οποία έχουν κίτρινο έως βαθύ κόκκινο χρώμα. Από χημική άποψη θεωρούνται παράγωγα του ισοπρενίου. Οφείλουν το χρώμα τους στην πολυακόρεστη δομή τους με ύπαρξη συζυγιακών διπλών δεσμών. Από τα καροτενοειδή κυριότερα είναι το λυκοπένιο ($C_{40}H_{56}$), τα καροτένια, που απαντώνται σε τρεις μορφές ως α-, β- και γ- καροτένια, από τις οποίες σπουδαιότερη είναι η β

μορφή, η ξανθοφύλλη ($C_{40}H_{54}(OH)_2$) και η κροκετίνη ($C_{40}H_{54}(COOH)_2$). Τα καροτένια αποτελούν προβιταμίνη της βιταμίνης Α.

2. Οι χλωροφύλλες που περιέχονται στο ελαιόλαδο και έχουν πράσινη απόχρωση και
3. Οι ανθοκυάνες. Είναι γλυκοζίτες με άγλυκο συστατικό ανθοκυανιδίνες. Κυριότερη χρωστική της ομάδας αυτής είναι η γκοσσυπόλη που ευρίσκεται στο βαμβακέλαιο και είναι τοξική ουσία.

3.2.2 Φυσικές ιδιότητες λιπαρών

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των εδώδιμων λιπών και ελαίων εξαρτώνται από τη μοριακή δομή και τις αλληλεπιδράσεις των μορίων τριακυλογλυκερόλης που περιέχουν (Marangoni και Wesdorp 2012). Η δύναμη των ελκτικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων και η αποτελεσματικότητα της συσκευασίας τους σε συμπυκνωμένη φάση καθορίζει το σημείο τήξης, την πυκνότητα και τη ρεολογία τους (Israelachvili 2011). Πιο κάτω θα παρουσιαστούν ορισμένες από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των λιπών και ελαίων.

3.2.2.1 Πυκνότητα

Η πυκνότητα των λιπαρών οξέων προσδιορίζεται κυρίως πάνω από το σημείο τήξης, συνήθως στους 40 με 50°C. Τα περισσότερα βρώσιμα έλαια βασισμένα σε τριακυλογλυκερόλη έχουν σχετικά ομοιόμορφες πυκνότητες ($\approx 910 \text{ kg m}^{-3}$) και ως εκ τούτου οι κατασκευαστές τροφίμων έχουν περιορισμένη ευελιξία στην πρόληψη σχηματισμού κρέμας με την αλλαγή του τύπου του ελαίου που χρησιμοποιείται στο προϊόν τους. Παρόλα αυτά η σχετική πυκνότητα ενός σύνθετου λιπιδίου αυξάνει με την αύξηση του μοριακού βάρους του λιπαρού οξέος, καθώς και με την ύπαρξη μεγαλύτερων ποσοστών ακόρεστων οξέων ή υδροξυοξέων. Για παράδειγμα οι τριακυλογλυκερόλες που περιέχουν διακλαδισμένα ή ακόρεστα λιπαρά οξέα έχουν χαμηλότερες πυκνότητες και υψηλότερες συμπιεστότητες σε σχέση με τις τριακυλογλυκερόλες αυτά που περιέχουν γραμμικά κεκορεσμένα λιπαρά οξέα (Walstra 2003).

Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, το ειδικό βάρος του λίπους ή ελαίου μειώνεται. Αφού τα λίπη και έλαια είναι πιο ελαφριά (ειδικό βάρος < 1,000), όταν τα μίγματα νερού και λίπους/ελαίου διαχωρίζονται, το λίπος/έλαιο μένει στην κορυφή, πάνω από το νερό (Ako & Min 2008).

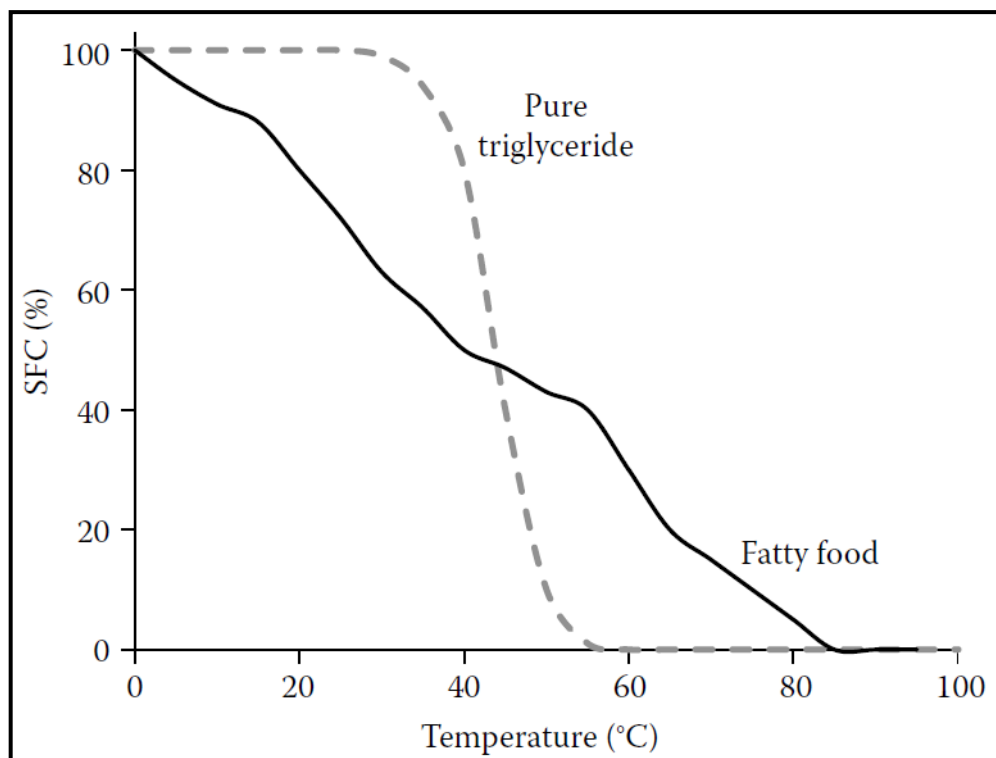
3.2.2.2 Κρυστάλλωση

Το σημείο τήξης μιας τριακυλογλυκερόλης εξαρτάται από το μήκος της αλυσίδας και τον βαθμό ακορεστότητας των συστατικών λιπαρών οξέων της, καθώς και από τις σχετικές θέσεις τους κατά μήκος του μορίου της γλυκερόλης (Πίνακας 3.1). Τα βρώσιμα λίπη και έλαια περιέχουν ένα πολύπλοκο μίγμα από πολλούς διαφορετικούς τύπους μορίων τριακυλογλυκερόλης, το καθένα με διαφορετικό σημείο τήξης, και έτσι συνήθως τήκονται σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και όχι σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία όπως θα συνέβαινε για μια καθαρή τριακυλογλυκερόλη (Εικόνα 3.13) (McClements, 2016).

Πίνακας 3.1. Σημεία τήξης και θερμότητα σύντηξης των πλέον σταθερών πολυμορφικών μορφών επιλεγμένων μορίων τριακυλογλυκερόλης

Τριακυλογλυκερόλη	Σημείο τήξης (° C)	$\Delta H_f / J g^{-1}$
LLL	46	186
MMM	58	197
PPP	66	205
SSS	73	212
OOO	5	113
LiLiLi	-13	85
LnLnLn	-24	—
SOS	43	194
SOO	23	—

L, λαυρικό οξύ (C12: 0). M, μυριστικό οξύ (C14: 0). P, παλμιτικό οξύ (C16: 0). S, στεατικό οξύ (C16: 0); O, ελαϊκό οξύ (C18: 1). Li, Λινολεϊκό οξύ (C18: 2). Ln, λινολενικό οξύ (C18: 3).



Εικόνα 3.13. Μελέτη του προφίλ τήξης μιας καθαρής τριακυλογλυκερόλης και ενός τυπικού βρώσιμου λίπους. Το εδώδιμο λίπος λιώνει σε πολύ μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών επειδή αποτελείται από ένα μείγμα πολλών διαφορετικών μορίων καθαρής τριακυλογλυκερόλης το καθένα με διαφορετικά σημεία τήξης.

Το προφίλ τήξης ενός λίπους δεν είναι απλώς το σταθμισμένο άθροισμα των προφίλ τήξης των συστατικών τριακυλογλυκερινών του, επειδή οι υψηλού σημείου τήξης τριακυλογλυκερίνες είναι διαλυτές σε χαμηλότερα σημεία τήξης (Walstra 2003, McClements 2012).

Η δομή και οι φυσικές ιδιότητες των κρυστάλλων που παράγονται με ψύξη ενός πολύπλοκου μείγματος τριακυλογλυκερινών επηρεάζονται έντονα από τον ρυθμό ψύξης και τη θερμοκρασία (Walstra 2003). Αν ένα έλαιο ψύχεται ταχέως, όλες οι τριακυλογλυκερόλες κρυσταλλώνονται περίπου στον ίδιο χρόνο και σχηματίζεται ένα στερεό διάλυμα, το οποίο αποτελείται από ομοιογενείς κρυστάλλους στους οποίους οι τριακυλογλυκερόλες αναμιγνύονται πλήρως μεταξύ τους. Από την άλλη πλευρά, αν το έλαιο ψυχθεί βραδέως, οι τριακυλογλυκερίνες με υψηλότερα σημεία τήξεως κρυσταλλώνονται πρώτα, ενώ οι χαμηλού σημείου τήξεως τριακυλογλυκερόλες κρυσταλλώνονται αργότερα, και έτσι σχηματίζονται μικτοί κρύσταλλοι. Αυτοί οι κρύσταλλοι είναι ετερογενείς και αποτελούνται από ορισμένες περιοχές που είναι πλούσιες

σε τριακυλογλυκερόλες με υψηλό σημείο τήξης και άλλες περιοχές που είναι φτωχότερες σε αυτές τις τριακυλογλυκερόλες. Το αν ένα κρυσταλλικό λίπος σχηματίζει μικτούς κρυστάλλους ή ένα στερεό διάλυμα επηρεάζει πολλές από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, όπως η πυκνότητα, η συμπιεστότητα και το προφίλ τήξης (Walstra 2003), οι οποίες θα μπορούσαν να επηρεάσουν σημαντικά τις ιδιότητες ενός γαλακτώματος τροφίμων.

Μόλις κρυσταλλωθεί ένα λίπος, οι μεμονωμένοι κρύσταλλοι μπορούν να συσσωματωθούν για να σχηματίσουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο που παγιδεύει υγρό έλαιο μέσω τριχοειδών δυνάμεων (Marangoni et al., 2012). Οι αλληλεπιδράσεις που είναι υπεύθυνες για την συσσώρευση κρυστάλλων σε καθαρά λίπη είναι κυρίως αλληλεπιδράσεις Van der Waals μεταξύ των στερεών κρυστάλλων λίπους (Marangoni et al., 2012). Μόλις έχει συμβεί συσσωμάτωση, οι λιπαροί κρύσταλλοι μπορούν να συνενωθούν μερικώς, πράγμα που ενισχύει το δίκτυο κρυστάλλων (Walstra 2003). Το σύστημα μπορεί επίσης να αλλάζει με την πάροδο του χρόνου λόγω της ανάπτυξης μεγαλύτερων κρυστάλλων σε βάρος μικρότερων, δηλαδή ωρίμανσης Ostwald.

3.2.2.3 Ρεολογία λιπαρών

Η ρεολογική συμπεριφορά των συστημάτων λίπους είναι πολύπλοκη επειδή η διφασική φύση (υγρή και στερεή) ενός λιπαρού συστήματος ρυθμίζει σε μεγάλο βαθμό τη δομή του προϊόντος. Τα λίπη όχι μόνο αποτυγχάνουν να ακολουθήσουν την αρχή της ισοδυναμίας, αλλά επίσης αλλάζουν τα ρεολογικά χαρακτηριστικά τους σταδιακά κατά την αποθήκευση. Η μικροδομή των κρυστάλλων λίπους και ελαίου μαζί με την περιεκτικότητα σε στερεά λίπη προσδιορίζουν τις ρεολογικές τους ιδιότητες. Οι Bell et al. (2007) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η ρεολογία των λιπών αλλάζει από ένα ασθενές ιξωδοελαστικό στερεό σύστημα σε ένα ασθενές ιξωδοελαστικό υγρό κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης. Μια άλλη μελέτη από τους deMan και Beers (1987) δηλώνει ότι τα λίπη συμπεριφέρονται σαν άκαμπτα στερεά έως ότου υπερβούν μια παραμορφωτική τάση. Τα συστήματα υγρών λιπαρών απαιτούν μία μόνο παράμετρο, το ιξώδες, για να ορίσουν πλήρως τη ρεολογική συμπεριφορά τους (Coupland και McClements 1997). Εντούτοις, τα έλαια όπως το έλαιο canola παρουσιάζει ελαφρώς διατμητική λέπτυνση, έτσι ώστε να απαιτούνται πρόσθετες ρεολογικές παράμετροι για τον επαρκή προσδιορισμό της ρεολογίας του (Mirzayi et al., 2011). Για πρακτικούς λόγους, η ικανότητα εξάπλωσης (spreadability) είναι η κύρια ρεολογική ιδιότητα (Prentice 1972). Η ικανότητα εξάπλωσης

εξαρτάται από τη σύνθεση και την περιεκτικότητα των λιπών σε στερεά λιπαρά, ταυτόχρονα με το σχήμα, το μέγεθος και την ποσότητα των λιπαρών κρυστάλλων (deMan and Beers 1987, Tang and Marangoni 2007).

3.2.2.4 Πολικότητα

Η πολικότητα του ελαίου μπορεί να επηρεάσει τη διαίρεση των λειτουργικών συστατικών (όπως γεύσεις, αντιοξειδωτικά, συντηρητικά ή χρώματα) μεταξύ των ελαίων και των υδατικών φάσεων, γεγονός που μπορεί να μεταβάλλει τις φυσικοχημικές ή αισθητικές ιδιότητες του συστήματος. Τα μόρια τριακυλογλυκερόλης έχουν σχετικά χαμηλή διηλεκτρική σταθερά λόγω της χαμηλής πολικότητάς τους. Η γνώση της διηλεκτρικής σταθεράς των ελαίων είναι σημαντική επειδή επηρεάζει το εύρος και το μέγεθος των κολλοειδών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των σταγονιδίων σε γαλακτώματα, ιδιαίτερα των Van der Waals και των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (McClements, 2016).

Επίσης η διεπιφανειακή τάση ενός ελαίου εξαρτάται από την πολικότητα των κυρίαρχων μορίων λιπιδίου (π.χ. τριακυλογλυκερόλες ή τερπένια), καθώς και από την παρουσία οποιωνδήποτε δευτερευόντων επιφανειοδραστικών συστατικών (π.χ. ελεύθερα λιπαρά οξέα, μονοακυλογλυκερόλες, διακυλογλυκερόλες ή φωσφολιπίδια). Μπορεί να υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις στις διεπιφανειακές εντάσεις που παράγονται από τα έλαια ανάλογα με την προέλευση και την καθαρότητά τους (McClements, 2016).

3.2.2.5 Σημείο τήξης

Το σημείο τήξης των λιπαρών υλών εξαρτάται από:

1. το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των λιπαρών οξέων: αύξηση του αριθμού των ατόμων άνθρακα συνεπάγεται αύξηση (όχι ανάλογη) του σημείου τήξης πχ λιπαρά οξέα με 4 άτομα άνθρακα έχουν σ.τ.=40°C, ενώ με 22 άτομα άνθρακα έχουν σ.τ.=80°C.
2. την ακορεστότητα των λιπαρών οξέων: αύξηση του πλήθους των διπλών δεσμών συνεπάγεται μείωση του σημείου τήξης, πχ κορεσμένο λιπαρό οξύ με 18 άτομα άνθρακα (το [18:0], βλ ονοματολογία) έχει σ.τ.=72°C ενώ ακόρεστο με ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα και τρεις διπλούς δεσμούς (το [18:3]) έχει σ.τ. = -11°C.

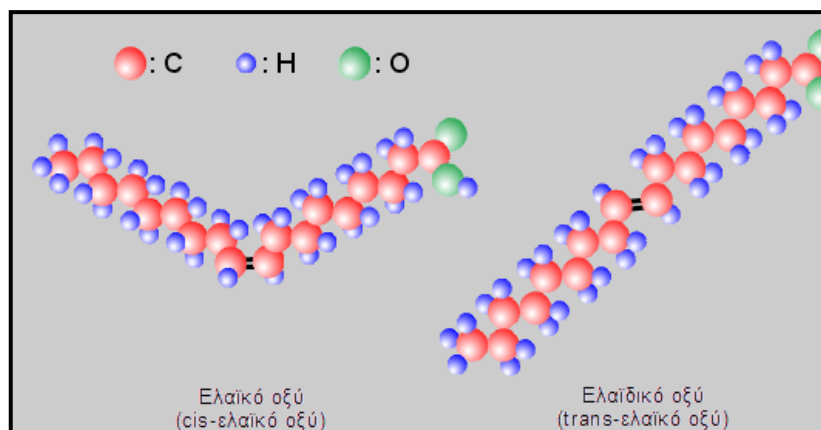
Στα κορεσμένα λιπαρά οξέα λόγω της δυνατότητας ελεύθερης περιστροφής γύρω από κάθε δεσμό άνθρακα-άνθρακα, η υδρογονανθρακική αλυσίδα αποκτά μεγάλη ευελιξία

και σταθεροποιείται στην ευθύγραμμη διαμόρφωση, όπου η στερεοχημική παρεμπόδιση των γειτονικών ατόμων ελαχιστοποιείται. Το γεγονός αυτό τους επιτρέπει να συσκευάζονται σφιχτά, δυνάμεις Van der Waals συγκρατούν τα άτομα με τα γειτονικά τους σε κοντινές θέσεις σε όλο το μήκος, με συνέπεια τη στερεά κατάστασή τους σε θερμοκρασία δωματίου (25°C). Αντίθετα η ύπαρξη cis διπλού (-ών) δεσμού (-ών) προκαλούν κάμψη της αλυσίδας, η οποία εμποδίζει την στενή προσέγγιση των μορίων μεταξύ τους, δυσχεραίνοντας την δημιουργία συμπαγών δομών και συνεπάγεται την υγρή τους φάση σε θερμοκρασία δωματίου (Εικόνα 3.14). Τα ζωικά λίπη (βούτυρο, λαρδί κλπ) που αποτελούνται από κορεσμένα λιπαρά οξέα είναι στερεά ενώ τα φυτικά (ελαιόλαδο, καλαμποκέλαιο κλπ) είναι υγρά λόγω των μονο- ή πολυακόρεστων λιπαρών οξέων που περιέχουν (Alberts et al., 2006; Nelson & Cox, 2008).



Εικόνα 3.14: Δομές δύο λιπαρών οξέων. Το παλμιτικό είναι ένα κορεσμένο λιπαρό οξύ 16 ατόμων άνθρακα, ενώ το ελαϊκό είναι ένα ακόρεστο λιπαρό οξύ 18 ατόμων άνθρακα με ένα διπλό δεσμό cis. Πηγή: Κοντοπίδης, 2017

3. το είδος της γεωμετρικής ισομέρειας των ακόρεστων λιπαρών οξέων (Εικόνα 3.15). Το cis [18:1] έχει σ.τ.=16°C ενώ το trans [18:1] έχει σ.τ.=49°C. Το cis ισομερές είναι συνήθως λιγότερο σταθερό λόγω της αυξημένης στερεικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των ατόμων υδρογόνου. Αυτή η διαμόρφωση μειώνει τη θερμοκρασία τήξης του λιπαρού οξέος (Fares et al., 2014).



Εικόνα 3.14: Cis και trans μονοακόρεστο λιπαρό οξύ με 18 άτομα άνθρακα. Πηγή: <http://www.healthyliving.gr/2013/06/15/λίπη-κορεσμένα-ακόρεστα-και-trans-λιπαρά/>

4. την ύπαρξη διακλάδωσης που μειώνει το σημείο τήξης (Δημόπουλος & Αντωνοπούλου, 2000).
5. το φαινόμενο του πολυμορφισμού δηλαδή της ύπαρξης περισσότερων από μιας διαφορετικών κρυσταλλικών μορφών που συνεπάγεται την ύπαρξη όχι μιας τιμής αλλά περιοχής τιμών για το σημείο τήξης.

Συνοψίζοντας το μικρό μήκος της ανθρακικής αλυσίδας καθώς και η ακορεστότητα και η γεωμετρία της (πλήθος διπλών δεσμών, cis διαμόρφωσή τους) αυξάνουν τη ρευστότητα των λιπαρών οξέων και των παραγώγων τους μειώνοντας το σημείο τήξης τους. Κορεσμένα λιπαρά οξέα με 22-24 άτομα C, στους 25° C, είναι στερεά ενώ ακόρεστα με το ίδιο μήκος είναι ελαιώδη υγρά (Berg et al., 2011; Nelson & Cox, 2008).

3.2.2.6 Δείκτης διάθλασης

Ο δείκτης διάθλασης (n) (Refractive Index, R.I) μιας υγρής ουσίας είναι ένας σταθερός αριθμός για την ουσία αυτή ο οποίος δίδεται από το ημίτονο της γωνίας πρόσπτωσης (μιας ακτίνας φωτός επί της ουσίας αυτής) ($\eta_{μπ}$) προς το ημίτονο της γωνίας διάθλασης της ακτίνας ($\eta_{μδ}$).

Ο n έχει χαρακτηριστική τιμή, ή χαρακτηριστικό εύρος τιμών, για κάθε υγρή ουσία και έτσι μπορεί να βρεθεί, κατά προσέγγιση η ταυτότητά της (Ανδρικόπουλος, 2015).

Ο δείκτης διάθλασης εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες (Ανδρικόπουλος, 2015):

1. Ο δείκτης διάθλασης αυξάνει όσο αυξάνεται το μήκος της λιπαρής αλυσίδας ατόμων C των λιπαρών οξέων και των τριγλυκεριδίων ενός λίπους ή ελαίου
2. Ο δείκτης διάθλασης αυξάνει όσο αυξάνει η ακορεστότητα) έτσι μπορεί να ελέγχεται π.χ. η πορεία της υδρογόνωσης. Ο η εξαρτάται από τη θερμοκρασία για αυτό οι μετρήσεις γίνονται πάντοτε σε ορισμένη θερμοκρασία, συνήθως 40 °C. Το διαθλασίμετρο (Refractometer) είναι ειδικό οργανόμετρο με το οποίο μετράται ο δείκτης διάθλασης. Στο όργανο αυτό μια σταγόνα ελαίου τοποθετείται σε θερμαινόμενους κρυστάλλους χαλαζία και η τιμή του δείκτη διάθλασης παρέχεται από την κλίμακα του οργάνου η περιοχή RI λιπών και ελαίων που εκτείνεται συνήθως από 1.4900 μέχρι 1.4200.

3.2.2.7 Πλαστικότητα

Η πλαστικότητα του λίπους είναι η ικανότητα να διατηρείται το σχήμα του αλλά μπορεί να διαμορφωθεί εφαρμόζοντας ελαφριά πίεση. Η πλαστικότητα είναι υπεύθυνη για τη δυνατότητα διαχωρισμού των λιπών. Είναι πολύ σημαντικό να εξεταστεί κατά την επιλογή ενός λίπους που θα χρησιμοποιηθεί στη σύνθεση διαφόρων προϊόντων. Αν και τα περισσότερα λίπη φαίνονται στερεά σε θερμοκρασία δωματίου, ωστόσο στην πραγματικότητα αποτελούνται από υγρό έλαιο με ένα δίκτυο στερεών κρυστάλλων λίπους. Αυτός ο συνδυασμός στερεής και υγρής αναλογίας επιτρέπει στο λίπος να διαμορφωθεί σε διαφορετικά σχήματα. Η θερμοκρασία επηρεάζει την πλαστικότητα, τα σκληρά λίπη, για παράδειγμα το βούτυρο που είναι μαλακό και επιπλέον επαλείψιμο ενώ θερμαίνεται, ακόμα και όταν το διατηρημένο με απλή ψύξη βούτυρο έχει πολύ μικρή ή καθόλου πλαστικότητα. Συνήθως, η ακορεστότητα του λίπους αυξάνει την πλαστικότητα του. Παρατηρήθηκε ότι ο μηχανικός χειρισμός και η προσθήκη βρώσιμου ελαίου, βελτιώνει την πλαστικότητα και η δυνατότητα λίπανσης των λιπών (Harvey, 1937). Το μεγαλύτερο μέρος του αερισμού της ζύμης οφείλεται στον αέρα που παγιδεύεται στο στερεό κλάσμα του λίπους. Κατά συνέπεια, μία μεγάλη εύρους πλαστικότητα είναι απαραίτητη για τον κατάλληλο αερισμό (Devi & Khatkar, 2016).

3.2.2.8 Διαλυτότητα

Η μικρή διαλυτότητα των λιπιδίων στο νερό οφείλεται στην μη πολική υδρογονανθρακική αλυσίδα. Η διαλυτότητα μειώνεται όσο αυξάνεται το μήκος της αλυσίδας και όσο μειώνεται το πλήθος των διπλών δεσμών. Η καρβοξυλομάδα όλων των ελεύθερων

λιπαρών οξέων σε pH=7 (στους 25°C) βρίσκεται σε ιοντισμένη μορφή. Το γεγονός αυτό αιτιολογεί την έστω και μικρή διαλυτότητα στο νερό κάποιων λιπαρών οξέων μικρού μήκους ανθρακικής αλυσίδας. Τέλος, οι φυσικές ιδιότητες των τριγλυκεριδίων εξαρτώνται από τη το είδος και τη θέση των λιπαρών οξέων στο μόριό τους. Στα φυτικά λίπη και έλαια τα τριγλυκερίδια περιέχουν ακόρεστα ή/και κορεσμένα λιπαρά οξέα στις θέσεις 1 και 3 της γλυκερόλης, ενώ στη θέση 2 περιέχουν ακόρεστα λιπαρά οξέα. Στα ζωικά λίπη και έλαια τα τριγλυκερίδια περιέχουν στη θέση 1 της γλυκερόλης κορεσμένα, στη θέση 2 ακόρεστα ή μικρής αλυσίδας και στη θέση 3 ανώτερα λιπαρά οξέα (Δημόπουλος & Αντωνοπούλου, 2000).

3.2.2.9 Δείκτες στερεού λίπους

Οι δείκτες αυτοί έχουν σημασία για τα εμπορικά λίπη γιατί με αυτούς λαμβάνονται μια ένδειξη του περιεχόμενου στερεού λίπους, το οποίο καθορίζει και την εμπορικότητά του. Οι χρησιμοποιούμενοι δείκτες είναι οι ακόλουθοι (Ανδρικόπουλος, 2015):

- 1) Ο δείκτης στερεού λίπους (Solid Fat Index, SFI) ο οποίος δίδεται από το πηλίκο του στερεού προς το υγρό λίπος
- 2) Ο δείκτης στερεού περιεχομένου (Solid Contex Index, SCI) ο οποίος καθορίζεται με μέτρηση του ειδικού όγκου του λίπους. Ο ειδικός όγκος του λίπους είναι αντίστροφος της πυκνότητας και προσδιορίζεται με ειδικό όργανο, το διαστημόμετρο (dilatometer), με το οποίο θερμαίνεται το στερεό λίπος και κατά τη μετατροπή του σε υγρό ελαττώνεται η πυκνότητά του.

3.2.2.10 Συνεκτικότητα

Με τον όρο συνεκτικότητα ενός λίπους ή μαγειρικού λίπους εννοείται ο συνδυασμός εκείνων των δράσεων, οι οποίες δίνουν την εντύπωση της αντίστασης. Ο παράγοντας που επηρεάζει άμεσα τη συνεκτικότητα ενός λίπους είναι το ποσοστό του υλικού στη στερεή φάση. Είναι γνωστό ότι το λίπος καθίσταται πιο συμπαγές, όταν το ποσοστό των στερεών αυξάνεται. Το μέγεθος των κρυστάλλων επηρεάζει επίσης τη συνεκτικότητα. Όσο πιο μικροί είναι οι κρύσταλλοι, τόσο πιο συμπαγές είναι το λίπος. Η διατήρηση του πυρήνα του κρυστάλλου φαίνεται να σχετίζεται άμεσα με τη συνεκτικότητα. Καθώς ένα λιπίδιο εκτίθεται σε θερμοκρασιακές διακυμάνσεις, ένα μέρος του υφίσταται τήξη και στερεοποιείται πάλι. Η ιδιότητα ορισμένων λιπιδίων να διατηρούν την πρωταρχική τους κρυσταλλική δομή, ανεξάρτητα των θερμοκρασιακών αλλαγών, οφείλεται πιθανότατα

στην ικανότητα να απομακρύνουν τους κρυσταλλικούς πυρήνες που λειτουργούν ως σημεία εκκίνησης της ανάπτυξης των νέων κρυστάλλων, όταν το λίπος ψυχθεί (Hui, 1996).

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της συνεκτικότητας είναι οι αναλυτές υφής. Τα όργανα αυτά, εκτός των άλλων αποτελούνται και από ένα κώνο γνωστής γεωμετρίας και βάρους, ο οποίος διεισδύει στο προς μέτρηση δείγμα, και καταγράφεται το βάθος της διείσδυσης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και χρόνο. Η συνεκτικότητα ενός προϊόντος πρέπει να μετράται σε διάφορες θερμοκρασίες με τη μέθοδο της διείσδυσης για τον καθορισμό του εύρους πλαστικότητας, το οποίο είναι το εύρος θερμοκρασιών, πάνω από τις οποίες τα λίπη έχουν την ικανότητα να διαπλάθονται και να επεξεργάζονται. Συνήθως τα προς μέτρηση δείγματα βρίσκονται σε 3-5 θερμοκρασίες, που κυμαίνονται από 4.4-37.8°C. Στα δείγματα αυτά η μέτρηση της απαλότητας λαμβάνει χώρα σε χαμηλή θερμοκρασία και της σταθερότητας σε υψηλή θερμοκρασία. Τα προϊόντα με μεγάλο εύρος πλαστικότητας είναι επεξεργάσιμα και στις δύο θερμοκρασίες. Έχει παρατηρηθεί ότι οι μονάδες κατάψυξης στην πράξη λειτουργούν σε τέτοιες θερμοκρασίες καθιστώντας το δείγμα πιο μαλακό και ότι η συνεκτικότητα του προϊόντος μπορεί να προβλεφθεί από το ποσοστό των στερεών λίπους, όταν οι συνθήκες πλαστικοποίησης είναι ελεγχόμενες (Hui, 1996).

3.3. Γαλακτωματοποιητές τροφίμων-επιφανειοδραστικά

Ο όρος "γαλακτωματοποιητής" χρησιμοποιείται για να περιγράψει οποιαδήποτε επιφανειοδραστική ουσία η οποία είναι ικανή να προσροφάται στη διεπαφή ελαίου-νερού και να προστατεύει τα σταγονίδια γαλακτώματος από τη συσσωμάτωση (κροκίδωση ή/και συγχώνευση). Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενοι γαλακτωματοποιητές στη βιομηχανία τροφίμων είναι: οι επιφανειοδραστικές ουσίες, τα υδρόφιλα κολλοειδή διαλύματα και τα λεπτά διαμελισμένα σωματίδια στερεών ουσιών. Αυτοί οι γαλακτωματοποιητές ποικίλουν ευρέως στην ικανότητά τους να σχηματίζουν και να σταθεροποιούν τα γαλακτώματα ανάλογα με τα μοριακά και φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά. Ιδανικά, ένας γαλακτωματοποιητής θα πρέπει να προσροφάται γρήγορα στη διεπιφάνεια ελαίου-νερού κατά τη διάρκεια της ομογενοποίησης, να μειώνει την ενδοεπιφανειακή τάση κατά μία σημαντική ποσότητα και να παρεμποδίζει την συσσωμάτωση των σταγονιδίων κατά τη διάρκεια της ομογενοποίησης. Επιπλέον, είναι συνήθως σημαντικό ο γαλακτωματοποιητής να σχηματίζει μια διεπιφανειακή στρώση που να εμποδίζει τη συσώρευση των

σταγονιδίων κάτω τις συνθήκες του περιβάλλοντος που έρχεται σε επαφή το προϊόν κατά τη διάρκεια της κατασκευής, της μεταφοράς, της αποθήκευσης και της χρήσης (McClements, 2016).

Πιο κάτω γίνεται αναφορά στους κύριους τύπους γαλακτωματοποιητών που χρησιμοποιούνται στα προϊόντα διατροφής και αναφέρονται ορισμένοι από τους παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την επιλογή ενός γαλακτωματοποιητή για μια συγκεκριμένη εφαρμογή.

3.3.1. Γαλακτωματοποιητές μικρού μοριακού βάρους - Επιφανειοδραστικές Ουσίες

Ο όρος "επιφανειοδραστικό" χρησιμοποιείται για να αναφέρεται σε εκείνα τα σχετικά μικρά επιφανειοδραστικά μόρια που αποτελούνται από μια υδρόφιλη ομάδα η οποία ονομάζεται "κεφαλή" (head) και έχει την τάση να προσανατολίζεται προς την υδατική φάση και μία υδρόφοβη ομάδα η οποία ονομάζεται "ουρά" (tail) και έχει την τάση να στρέφεται προς τη λιπαρή φάση και για το λόγο αυτό δεν είναι απόλυτα διαλυτά ούτε στη λιπαρή ούτε στην υδατική φάση (Stauffer 1999, Walstra 2003, Friberg et al., 2004, Hasenhuettl 2008 a, b, Kralova και Sjoblom 2009). Ο κύριος ρόλος των επιφανειοδραστικών ουσιών στα γαλακτώματα τροφίμων είναι να βελτιωθεί ο σχηματισμός γαλακτώματος και η σταθερότητα. Παρόλα αυτά, μπορούν επίσης να μεταβάλλουν τις ιδιότητες του γαλακτώματος με διάφορους άλλους τρόπους, συμπεριλαμβανομένου του σχηματισμού επιφανειοδραστικών μικκυλίων, της αλληλεπίδρασης με βιοπολυμερή ή τροποποίηση του σχηματισμού, ανάπτυξης και δομής των κρυστάλλων λίπους.

Τα επιφανειοδραστικά μπορούν να αναπαρασταθούν από τον τύπο RX, όπου το X αντιπροσωπεύει την υδρόφιλη κεφαλή και το R είναι η λιπόφιλη ουρά. Τα χαρακτηριστικά ενός συγκεκριμένου επιφανειοδραστικού εξαρτώνται από τη φύση των ομάδων της κεφαλής και της ουράς. Η κύρια ομάδα μπορεί να είναι ανιονική, κατιονική, αμφιτερionική ή μη ιοντική, αν και τα περισσότερα επιφανειοδραστικά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τροφίμων είναι μη ιονικά (π.χ., μονογλυκερίδια, Tweens, Spans, ACETEM και LACTEM), ανιονικά (π.χ. άλατα λιπαρών οξέων, στεατοϋλογαλακτυλικών αλάτων, DATEM και CITREM), ή αμφιτερionικό (π.χ., λεκιθίνη). Η Lauric Arginate που είναι ένα μίγμα αποτελούμενο από λαυρικό οξύ, Λαργινίνη και αιθανόλη, είναι ένα από τα ελάχιστα

παραδείγματα κατιονικών επιφανειοδραστικών ουσιών που επιτρέπονται σε ορισμένες εφαρμογές τροφίμων. Κάθε είδος επιφανειοδραστικού έχει λειτουργικές ιδιότητες που καθορίζονται από τα μοριακά του χαρακτηριστικά και το περιβάλλον στο οποίο λειτουργεί. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι εμπορικές επιφανειοδραστικές ουσίες διαφέρουν σημαντικά στο κόστος τους, τα επίπεδα χρήσης, τη νομική τους κατάσταση, τη συμβατότητα των συστατικών και την ευκολία χρήσης τους. Ως εκ τούτου, δεν υπάρχει κανένα επιφανειοδραστικό που να είναι κατάλληλο για κάθε εφαρμογή τροφίμων και είναι απαραίτητο να επιλέγεται το καταλληλότερο επιφανειοδραστικό για κάθε προϊόν (McClements, 2016).

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες τροφίμων παρασκευάζονται βιομηχανικά με χημικές διεργασίες που χρησιμοποιούν μια ποικιλία διαφορετικών πρώτων υλών, όπως λίπη, έλαια, γλυκερόλη, οργανικά οξέα, σάκχαρα και πολυόλες (Hasenhuettl 2008a, b). Παρά το γεγονός ότι συνήθως ονομάζονται με συγκεκριμένη χημική ονομασία, οι περισσότερες εμπορικές επιφανειοδραστικές ουσίες είναι στην πραγματικότητα εξαιρετικά σύνθετα μίγματα διαφόρων διαφορετικών χημικών ειδών. Αυτή η ετερογένεια της σύνθεσης μπορεί να έχει μεγάλη επίδραση στις λειτουργικές ιδιότητες τόσο στις εργαστηριακές μελέτες των ιδιοτήτων γαλακτώματος όσο και στη χρήση τους ως συστατικά σε προϊόντα διατροφής. Κατά συνέπεια, είναι συχνά σημαντικό να υπάρχουν αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό του τύπου και της συγκέντρωσης διαφορετικών χημικών ειδών που υπάρχουν σε μια εμπορική επιφανειοδραστική ουσία. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες χρησιμοποιούνται συχνά σε συνδυασμούς με άλλους τύπους επιφανειοδραστικών ουσιών, παρά ως μεμονωμένα συστατικά, καθώς συχνά μπορούν να ληφθούν βελτιωμένες λειτουργικές ιδιότητες (McClements, 2016).

Τα επιφανειοδραστικά συστατικά για χρήση στη βιομηχανία τροφίμων διατίθενται σε ποικίλες μορφές, όπως υγρά, πάστες, στερεά, σκόνες και μη πορώδη σφαιρίδια. Το επιφανειοδραστικό συνήθως αιωρείται στη φάση που είναι περισσότερο διαλυτό πριν από την ομογενοποίηση, έτσι ώστε οι υδατοδιαλυτές επιφανειοδραστικές ουσίες να διασκορπίζονται στην υδατική φάση και τα ελαιδιαλυτά επιφανειοδραστικά να διασκορπίζονται στη λιπιδική φάση. Παρόλα αυτά, υπάρχουν και παραδείγματα στη βιομηχανία τροφίμων, όπου το επιφανειοδραστικό απλώς αναμειγνύεται απευθείας με το έλαιο και τις υδατικές φάσεις (McClements, 2016).

3.3.2 Γαλακτωματοποιητές μεγάλου μοριακού βάρους - Αμφιφιλικά βιοπολυμερή

Οι πρωτεΐνες και οι πολυσακχαρίτες είναι φυσικά πολυμερή που συχνά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως γαλακτωματοποιητές σε τρόφιμα (Damodaran et al., 2007, Belitz et al., 2009, Brady 2013). Οι πρωτεΐνες είναι πολυμερή αμινοξέων, ενώ οι πολυσακχαρίτες είναι πολυμερή μονοσακχαριτών. Οι λειτουργικές ιδιότητες των βιοπολυμερών τροφίμων (π.χ. διαλυτότητα, επιφανειακή δραστηριότητα, πάχυνση και ζελατινοποίηση) καθορίζονται από τα μοριακά τους χαρακτηριστικά (π.χ. μοριακό βάρος, δομή, πολικότητα, υδροφοβία και αλληλεπιδράσεις).

Στους γαλακτωματοποιητές μεγάλου μοριακού βάρους ανήκουν τα βιοπολυμερή. Οι πρωτεΐνες και οι πολυσακχαρίτες είναι βιοπολυμερή που χρησιμοποιούνται ευρέως, ως λειτουργικά συστατικά των γαλακτωμάτων. Έχουν την ικανότητα να σταθεροποιούν το γαλάκτωμα, να ενισχύουν το ιξώδες του συστήματος και να σχηματίζουν πηκτές (gels). Το μοριακό τους βάρος, η διάταξη και η ελαστικότητα του μορίου τους καθώς και η πολικότητά τους καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες των διαλυμάτων τους. Τα χαρακτηριστικά τους αυτά προκύπτουν από τον τύπο, τον αριθμό και την αλληλουχία των μονομερών τους, που είναι τα αμινοξέα στις πρωτεΐνες και τα απλά σάκχαρα στους πολυσακχαρίτες (Damodaran et al., 2007, Belitz et al., 2009, Brady 2013).

Οι πρωτεΐνες είναι μεγάλα αμφίφιλα βιομόρια που αποτελούνται από επιμήκεις αλυσίδες αμινοξέων τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με αμιδικούς δεσμούς. Κατά το σχηματισμό ενός πολυπεπτιδίου (πρωτεΐνης), η αλυσίδα των αμινοξέων περιελίσσεται στο χώρο με τρόπο ώστε οι υδρόφοβες πλευρικές ομάδες να είναι προσανατολισμένες προς το εσωτερικό του μορίου ενώ οι υδρόφιλες προς το εξωτερικό. Πολλές πρωτεΐνες είναι επιφανειοδραστικά μόρια που χρησιμοποιούνται ως γαλακτωματοποιητές εξαιτίας της ιδιότητάς τους να διευκολύνουν τη γαλακτωματοποίηση, να βελτιώνουν τη σταθερότητα και να προσδίδουν επιθυμητές φυσικοχημικές ιδιότητες σε γαλακτώματα τύπου έλαιο σε νερό. Συγκεκριμένα, οι πρωτεΐνες προσροφώνται στις επιφάνειες των λιποσφαιρίων που έχουν προκύψει από την ομογενοποίηση του μίγματος έλαιο-νερό-πρωτεΐνη και διευκολύνουν την περαιτέρω διάσπαση των λιποσφαιρίων με μείωση της διεπιφανειακής τάσης. Παράλληλα, καθυστερούν τη συνένωση τους με το σχηματισμό προστατευτικών μεμβρανών γύρω από τα λιποσφαίρια (McClements, 2016).

Παρουσία μίας διεπιφάνειας ελαίου- νερού, η πολυπεπτιδική αλυσίδα ξεδιπλώνεται και τα υδρόφοβα τμήματά της διεισδύουν στη λιπαρή φάση, ενώ τα υδρόφιλα παραμένουν στην υδατική. Παράλληλα, τα προσροφημένα στη διεπιφάνεια μόρια πρωτεΐνης αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου, δεσμούς Van der Waals και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις, σχηματίζοντας ένα ιξωδοελαστικό υμένιο που αυξάνει τις απωστικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα λιποσφαίρια (McClements, 2016).

Οι πρωτεΐνες υπερτερούν των γαλακτωματοποιητών μικρού μοριακού βάρους σε ότι αφορά στην ανθεκτικότητα και την ιξωδοελαστικότητα της σχηματιζόμενης μεμβράνης.

3.4. Νερό

Το νερό διαδραματίζει έναν εξαιρετικά σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό των φυσικοχημικών και οργανοληπτικών ιδιοτήτων των γαλακτωμάτων τροφίμων. Οι μοναδικές μοριακές και δομικές ιδιότητές του καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη διαλυτότητα, τη δομή και τις αλληλεπιδράσεις των άλλων συστατικών που υπάρχουν στα υδατικά διαλύματα (Bergethon, 2010). Επομένως, είναι ζωτικής σημασίας για τους επιστήμονες τροφίμων να κατανοήσουν τη συμβολή του νερού στις συνολικές ιδιότητες των γαλακτωμάτων τροφίμων.

Το νερό θεωρείται συνήθως ως χημικώς διακριτή ουσία με τον χημικό τύπο H_2O . Στην πράξη, το «νερό» που χρησιμοποιείται στην εμπορική παρασκευή γαλακτωμάτων τροφίμων τυπικά περιέχει σημαντικές ποσότητες οργανικών και ανόργανων μολυσματικών ουσιών που επηρεάζουν τις φυσικοχημικές και αισθητικές ιδιότητές του, για παράδειγμα, οξέα, βάσεις, ανόργανες ουσίες, μικροοργανισμούς και αρωματικές ουσίες. Πολλοί από αυτούς τους μολυντές μπορεί να έχουν δυσμενή επίδραση στην ποιότητα των προϊόντων διατροφής με βάση γαλάκτωμα και επομένως συχνά απομακρύνονται με κατεργασία του ύδατος πριν από τη χρήση, για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας μεθόδους καθίζησης, φυγοκέντρωσης, διήθησης ή εξάτμισης (McClements, 2016).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^{ΟΝ} ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα γαλακτώματα είναι μείγμα δύο μη αναμίξιμων υγρών (τυπικά ελαίου και νερού) με ένα από τα υγρά να διασκορπίζεται ως μικρά σταγονίδια στο άλλο, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στην παραγωγή διαφόρων τροφίμων. Τα γαλακτώματα έχουν πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία τροφίμων και ως εκ τούτου πολλά επεξεργασμένα τρόφιμα περιέχουν εν μέρει ή εξ ολοκλήρου γαλακτώματα (McClements, 2005). Οι σάλτσες σαλάτας, οι μαγιονέζες, οι κρέμες, οι μαργαρίνες, οι ζύμες και τα παγωτά είναι μερικά παραδείγματα γαλακτωμάτων τροφίμων. Τα γαλακτώματα συνήθως ταξινομούνται σε δύο τύπους: (1) γαλακτώματα ελαίου σε νερό (O / W), στα οποία σταγονίδια ελαίου διασπείρονται σε υδατικό μέσο και (2) γαλακτώματα νερού σε έλαιο (W / O), στα οποία σταγονίδια νερού διασκορπίζονται σε ένα ελαιώδες μέσο. Αυτά τα γαλακτώματα μπορούν επίσης να χωριστούν σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τις χρήσεις τους (Dalgleish, 2006). Ορισμένα γαλακτώματα είναι τα τελικά προϊόντα αυτά καθαυτά, όπως οι κρέμες καφέ ή η μαγιονέζα. Είναι σχετικά απλά, καθώς η μόνη απαίτηση είναι να παραμείνουν σταθερά κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας τους και της διάρκειας ζωής τους. Άλλα γαλακτώματα χρησιμοποιούνται ως συστατικά για να σχηματίσουν πιο πολύπλοκες δομές. Τα σταγονίδια γαλακτώματος πρέπει να αλληλεπιδρούν με άλλα συστατικά. Σε ορισμένες περιπτώσεις (γιαούρτια ή ζελατινοποιημένες δομές) τα γαλακτώματα πρέπει να παραμείνουν σταθερά κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ενώ σε άλλες περιπτώσεις (παγωτά) τα γαλακτώματα πρέπει να αποσταθεροποιηθούν για να δημιουργήσουν νέα δομή.

Η σταθεροποίηση του γαλακτώματος είναι επομένως ένα σημαντικό θέμα στη βιομηχανία τροφίμων. Η ανάμειξη ελαίου και νερού οδηγεί σε πολύ ασταθή προϊόντα. Οι δύο φάσεις, το έλαιο και το νερό, διαχωρίζονται πολύ γρήγορα μετά την ανάμειξη. Στη συνέχεια είναι απαραίτητο να προστεθεί μια άλλη ένωση για τη σταθεροποίηση του γαλακτώματος. Ένα τέτοιο συστατικό ονομάζεται γαλακτωματοποιητής. Για παράδειγμα, ο κρόκος αυγού χρησιμοποιείται ως γαλακτωματοποιητής στη συνταγή μαγιονέζας (μείγμα ελαίου, μουστάρδας και κρόκου αυγού). Ο παράγοντας γαλακτωματοποίησης στον κρόκο αυγού αναγνωρίστηκε πριν από πολύ καιρό και ονομάζεται λεκιθίνη. Σε μερικές περιπτώσεις, γαλακτωματοποιητές αναμιγνύονται μαζί για την παροχή καλύτερης σταθερότητας, πράγμα που καθιστά πολύπλοκη τη σύνθεση γαλακτώματος.

Σήμερα, είναι διαθέσιμοι πολλοί γαλακτωματοποιητές προκειμένου να ικανοποιηθεί η ζήτηση διαφόρων τύπων γαλακτώματος (Ash & Ash, 2005; 2008; Smith & Hong-Shum, 2003; Hasenhuettl & Hartel, 2008). Μερικά από αυτά είναι φυσικά και έχουν χρησιμοποιηθεί για αιώνες (ο κρόκος αυγού θεωρείται ο παλαιότερος φυσικός γαλακτωματοποιητής). Οι συνθετικοί γαλακτωματοποιητές έχουν έρθει σε ευρεία εμπορική χρήση μόνο κατά το δεύτερο μισό του εικοστού αιώνα. Η ανάπτυξή τους προήλθε από τη βιομηχανία επεξεργασμένων ειδών διατροφής, η οποία χρειάστηκε σταθερά προϊόντα για διανομή στην αγορά.

Παρά το γεγονός ότι η σύνθεση γαλακτώματος μπορεί να είναι πολύ περίπλοκη, τα συστατικά ενός γαλακτώματος αποτελούνται από το έλαιο, το νερό και τους γαλακτωματοποιητές. Η μείωση της περιεκτικότητας σε λιπαρά στα τρόφιμα απαιτεί τη μείωση της συγκέντρωσης ελαίου ή της συγκέντρωσης ή του τύπου γαλακτωματοποιητή. Το 1869, ο γάλλος χημικός Hippolyte Mège-Mouriés εφηύρε τη μαργαρίνη για να προσφέρει μια εναλλακτική λύση στο βούτυρο στον αυτοκράτορα της Γαλλίας, Louis Napoleon III. Παρόλο που η μαργαρίνη δημιουργήθηκε ως υποκατάστατο χαμηλού κόστους για το βούτυρο για χρήση από τον στρατό και τις κατώτερες τάξεις, σήμερα χρησιμοποιείται συχνά από πολλούς ανθρώπους, επειδή έχει μικρότερο ποσοστό σε λίπος. Πολλές έρευνες έχουν γίνει από τότε, και ιδιαίτερα από το δεύτερο μισό του εικοστού αιώνα (Norton et al., Krog et al., 1986; Jaynes, 1986; Senanayake & Shahidi, 2005; Norton et al., 2007). Πρόσφατα, αναπτύχθηκαν γαλακτώματα στα οποία ενσωματώθηκαν φυσαλίδες αέρα στα σταγονίδια ελαίου προκειμένου να μειωθεί η περιεκτικότητα σε λίπος (Tchuenbou-Magaia et al., 2009).

Η μείωση της συγκέντρωσης ελαίου στα τρόφιμα δεν είναι ο μόνος τρόπος για να μειωθεί η περιεκτικότητα σε λιπαρά. Οι γαλακτωματοποιητές, όπως είναι τα μονογλυκερίδια ή τα διγλυκερίδια, είναι συστατικά υψηλής ενεργειακής πυκνότητας και η δυνατότητα σταθεροποίησης των γαλακτωμάτων χρησιμοποιώντας διαφορετικά υλικά και όχι αυτούς τους "κλασικούς" γαλακτωματοποιητές αυξάνει το ενδιαφέρον για την ανάπτυξη υγιεινών τροφίμων. Τα λεπτομερισμένα στερεά σωματίδια, για παράδειγμα, έχουν αποδειχθεί ότι παρέχουν μακροχρόνια σταθερά γαλακτώματα (Aveyard et al., 2003; Lucassen-Reynders & van den Tempel 1963).

Τέλος τα γαλακτώματα προκαλούν πολυάριθμα φυσικά, χημικά και αισθητήρια χαρακτηριστικά στα προϊόντα που σχηματίζουν. Για παράδειγμα, προσδίδουν ποικιλία

αίσθησης στο στόμα, υφής και διάρκειας ζωής. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι το αποτέλεσμα της επιλογής των συστατικών, του τύπου και της κατάστασης της διαδικασίας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή αυτών των προϊόντων διατροφής. Επομένως, η κατανόηση και ο έλεγχος της λειτουργικότητάς τους απαιτεί γνώση σχετικά με το σχηματισμό γαλακτώματος, τη σταθερότητα, την αποθήκευση και τον τρόπο με τον οποίο τα συστήματα αυτά υποβαθμίζονται κατά την κατανάλωση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Akoh, C. C. and D. B. Min (2008). *Food Lipids: Chemistry, Nutrition, and Biotechnology*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Alberts, B., Bray, D., Hopkin, K., Johnson, A., Lewis, J., Raff, M., Roberts, K., & Walter, P. (2006). Βασικές αρχές κυτταρικής βιολογίας (μτφ. Κ. Σταματόπουλος). Αθήνα: Ιατρικές Εκδόσεις Π. Χ. Πασχαλίδης.
- Allouche, J., E. Tyrode, V. Sadtler, L. Choplin, and J. L. Salager (2004). Simultaneous conductivity and viscosity measurements as a technique to track emulsion inversion by the phase-inversion-temperature method. *Langmuir* 20(6): 2134–2140.
- Ash, M. and Ash, I. (2005) *Handbook of Industrial Surfactants*, 4th edn, Synapse Information Resources, Inc.
- Ash, M. and Ash, I. (2008). *Handbook of Food Additives - Third Edition*, Synapse Information Resources, Inc.
- Atkins, P. and J. de Paula (2014). *Physical Chemistry: Thermodynamics, Structure, and Change*. Oxford, U.K.: Oxford University Press.
- Aveyard R., Binks B.P. and Clint J.H., (2003), Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, pp. 503 - 546.
- Belitz, H. D., W. Grosch, and P. Schieberle (2009). *Food Chemistry*. Berlin, Germany: Springer
- Bell A, Gordon MH, Jirasubkunakorn W, Smith KW (2007) Effects of composition on fat rheology and crystallisation. *Food Chem* 101(2):799–805
- Berg, J., Tymoczko, J., & Stryer L. (2011). Βιοχημεία (Τόμος Ι). Ηράκλειο: Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.
- Bergethon, P. R. (2010). *The Physical Basis of Biochemistry: The Foundations of Molecular Biophysics*. New York: Springer.
- Berton-Carabin, C. C., M. H. Ropers, and C. Genot (2014). Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Involvement of the interfacial layer. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 13(5): 945–977.
- Boode, K., C. Bisperink, and P. Walstra (1991). Destabilization of o/w emulsions containing fat crystals by temperature cycling. *Colloids and Surfaces* 61: 55–74.
- Brady, J. W. (2013). *Introductory Food Chemistry*. Ithaca, NY: Cornell University Press.
- Brandt, L. 1996. Emulsifiers in baked goods. *Food Prod. Des.*, February 1, 1996. <http://www.foodproductdesign.com/articles/1996/02/emulsifiers-in-baked-goods.aspx>
- Bray, G. A., S. Paeratakul, and B. M. Popkin (2004). Dietary fat and obesity: A review of animal, clinical and epidemiological studies. *Physiology & Behavior* 83(4): 549–555.
- Bylaite, E., Nylander, T., Venskutonis, R. and Jönsson, B. 2001. Emulsification of caraway essential oil in water by lecithin and [beta]-lactoglobulin: emulsion stability and

- properties of the formed oil-aqueous interface. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 20(4): 327340.
- Chiralt, A. 2017. Department of Food Technology, Universidad Politécnica de Valencia, Spain
- Chiralt, A. 2017. Department of Food Technology, Universidad Politécnica de Valencia, Spain
- Clausse, D. (2010). Differential thermal analysis, differential scanning calorimetry, and emulsions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 101(3): 1071–1077.
- Clausse, D. and C. Dalmazzone (2014). Freezing within emulsions: Theoretical aspects and engineering applications. *Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles* 69(3): 415–434.
- Coupland JN, McClements DJ (1997) Physical properties of liquid edible oils. *J Am Oil Chem Soc* 74(12):1559–1564
- Dalgleish D.G., (2006), Food emulsions - their structures and structure-forming properties. *Food Hydrocolloids*, 20, pp. 415 - 422.
- Damodaran, S., K. L. Parkin, and O. R. Fennema (2007). *Fennema's Food Chemistry*. Boca Raton, FL: CRC Press
- deMan JM, Beers AM (1987) Fat crystal networks: structure and rheological properties. *J Text Stud* 18:303–318
- Devi A. Khatkar B.S. 2016. Physicochemical, rheological and functional properties of fats and oils in relation to cookie quality: a review. *J Food Sci Technol*.
- Dickinson, E. (1992). *Introduction to Food Colloids*. Oxford, U.K.: Oxford University Press.
- Dickinson, E. 2003. Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids* 17(1): 25-39.
- Dickinson, E. and D. J. McClements (1995). *Advances in Food Colloids*. Glasgow, U.K.: Blackie Academic and Professional.
- Edwards, P., Creamer, L., & Jameson, G. (2009). Structure and stability of whey proteins. Στο A. Thompson, M. Boland, & H. Singh, *Milk Proteins: from Expression to Food* (σσ. 185-187, 164-168). New Zealand: Elsevier.
- Fares, H., Lavie, C.J., DiNicolantonio, J.J., O'Keefe, J.H., Milani, R.V. (2014). Omega-3 Fatty Acids: A Growing Ocean of Choices. *Curr Atheroscler Rep*, 16(2):389.
- Farrell, H., Jimenez-Flores, R., Bleck, G., Brown, E., Butler, J., & Creamer, L. et al. (2004). Nomenclature of the Proteins of Cows' Milk—Sixth Revision. *Journal Of Dairy Science*, 87(6), 1641-1674. doi: 10.3168/jds.s0022-0302(04)73319-6
- Fox PF and Mulvihill DM (1982) Milk-Proteins - Molecular, Colloidal and Functional-Properties. *Journal of Dairy Research* 49:679-693.

- Fox, P. (2009). Milk: an overview. Στο A. Thompson, M. Boland, & H. Singh, Milk Proteins: from Expression to Food (pp. 27-32). New Zealand: Elsevier.
- Fredrick, E., P. Walstra, and K. Dewettinck (2010). Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* 153(1–2): 30–42.
- Freeman, M. P., J. R. Hibbeln, K. L. Wisner, J. M. Davis, D. Mischoulon, M. Peet, P. E. Keck et al. (2006). Omega-3 fatty acids: Evidence basis for treatment and future research in psychiatry. *Journal of Clinical Psychiatry* 67(12): 1954–1967.
- Friberg, S., K. Larsson, and J. Sjoblom (2004). *Food Emulsions*. New York: Marcel Dekker.
- Gebauer, S. K., T. L. Psota, W. S. Harris, and P. M. Kris-Etherton (2006). n-3 fatty acid dietary recommendations and food sources to achieve essentiality and cardiovascular benefits. *American Journal of Clinical Nutrition* 83(6): 1526S–1535S.
- Gunstone, F. D. (2008). *Oils and Fats in the Food Industry*. Chichester, U.K.: Blackwell Publishing.
- Hasenhuettl G.L. and Hartel R.W. (2008). *Food Emulsifiers and Their Applications - Second Edition*, Edited by Springer Science.
- Hasenhuettl, G.L (2008a). Overview of food emulsifiers. In *Food Emulsifiers and their Applications*, G.L. Hasenhuettl and R.W. Hartel, eds., pp 1–10. New York: Springer Science.
- Hasenhuettl, G.L. (2008b). Synthesis and commercial preparation of food emulsifiers. In *Food Emulsifiers and their Applications*, G.L. Hasenhuettl and R.W. Hartel, eds., pp 11–38. New York: Springer Science.
- Hemar, Y., Tamehana, M., Munro, P. A. and Singh, H. 2001. Influence of xanthan gum on the formation and stability of sodium caseinate oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids* 15(4-6): 513-519.
- Holt, C. (1992). Structure and Stability of Bovine Casein Micelles. *Advances in Protein Chemistry*, 63–151.
- Hui Y. H. 1996. «Bailey’s industrial oil and fat products», Vol. 2, John Wiley & Sons, New York.
- Hunter, R. J. (1986). *Foundations of Colloid Science*. Oxford, U.K.: Oxford University Press.
- Hunter, R. J. (1989). *Foundations of Colloid Science*. Oxford, U.K.: Oxford University Press.
- Huppertz, T. (2013). Chemistry of the Caseins. Στο P. McSweeney, & P. Fox, *Advanced Dairy Chemistry* (4th Edition εκδ., Τόμ. Volume 1A, σσ. 135-144). New York: Springer Science+Business Media.
- Israelachvili, J. (2011). *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd edn. London, U.K.: Academic Press

- Jaynes E.N. (1986). Application in the Food Industry II, Chap. 6, in: Encyclopedia of emulsion technology, volume 2: Applications, Edited by Paul Becher, Marcel Dekker, Inc.
- Karel, M. 1999. Focal issues in food science and engineering. Chpt. 17 in Food Product Development: From Concept to the Marketplace, ed. E. Graf and I.S. Saguy, pp. 379-391. Aspen Publishers, Inc., Gaithersburg.
- Keowmaneechai, E. and D. J. McClements (2002). Effect of CaCl₂ and KCl on physicochemical properties of model nutritional beverages based on whey protein stabilized oil-in-water emulsions. Journal of Food Science 67(2): 665–671.
- Kralova, I. and J. Sjoblom (2009). Surfactants used in food industry: A review. Journal of Dispersion Science and Technology 30(9): 1363–1383
- Krog M.J., Riisom T.H. and Larson K. (1986). Application in the Food Industry I, Chap. 5, in: Encyclopedia of emulsion technology, volume 2: Applications, Edited by Paul Becher, Marcel Dekker, Inc.
- Krstonosic, V., Dokic, L., Dokic, P. and Dapcevic, T. 2009. Effects of xanthan gum on physicochemical properties and stability of corn oil-in-water emulsions stabilized by polyoxyethylene (20) sorbitan monooleate. Food Hydrocolloids 23(8): 2212-2218
- Landy, P., J. L. Courthaudon, C. Dubois, and A. Voilley (1996). Effect of interface in model food emulsions on the volatility of aroma compounds. Journal of Agricultural and Food Chemistry 44(2): 526–530.
- Leray, C. (2014). Lipids: Nutrition and Health. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Lucassen-Reynders E.H. and van den Tempel M., (1963), Stabilization of water-in-oil emulsions by solid particles. Journal of Physical Chemistry, 67, pp. 731 - 734.
- Ma, Z. and J. I. Boye (2013). Advances in the design and production of reduced-fat and reduced-cholesterol salad dressing and mayonnaise: A review. Food and Bioprocess Technology 6(3): 648–670.
- Madigan M.T., Martinko J.M., & Parker J. (2005). Brock: Βιολογία των μικροοργανισμών (Τόμος Ι) (μτφ: Δ. Γεωργακόπουλος, Γ. Διαλλινάς, Γ. Ζαχαριουδάκης, Αμ. Καραγκούνη-Κύρτσου, Θ. Κοκκορόγιαννης, Σ. Φριλίγγος, Στ. Χατζηλουκάς, Χρ. Χριστιάς). Ηράκλειο: Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης. Ανακτήθηκε από www.cup.gr/Downloads/PDF/BROCK_03_45-64.pdf
- Marangoni, A. G. and L. H. Wesdorp (2012). Structure and Properties of Fat Crystal Networks. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Mason T.G., Wilking J.N., Meleson K., Chang C.B., Graves S.M. (2006) Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties. J Phys Condens Matter 18:R635–R666
- Mason T.G., Wilking J.N., Meleson K., Chang C.B., Graves S.M. (2006) Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties. J Phys Condens Matter 18:R635–R666
- McClements D. 2016. Food Emulsions - Principles, Practices, and Techniques - Third Edition. CRC Press. Taylor & Francis Group

- McClements, D. 2005. Emulsions: principles, practice and techniques. Boca Raton, CRC Press.
- McClements, D. J. (2012). Advances in fabrication of emulsions with enhanced functionality using structural design principles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 17(5): 235–245.
- McClements, D. J. and E. A. Decker (2000). Lipid oxidation in oil-in-water emulsions: Impact of molecular environment on chemical reactions in heterogeneous food systems. *Journal of Food Science* 65(8): 1270–1282.
- McClements, D. J. and Y. Li (2010). Structured emulsion-based delivery systems: Controlling the digestion and release of lipophilic food components. *Advances in Colloid and Interface Science* 159(2): 213–228.
- Mei, L. Y., D. J. McClements and E. A. Decker (1999). Lipid oxidation in emulsions as affected by charge status of antioxidants and emulsion droplets. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47(6): 2267–2273.
- Mei, L. Y., E. A. Decker, and D. J. McClements (1998). Evidence of iron association with emulsion droplets and its impact on lipid oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46(12): 5072–5077.
- Mendez-Velasco, C. and H. D. Goff (2012). Fat structure in ice cream: A study on the types of fat interactions. *Food Hydrocolloids* 29(1): 152–159.
- Mimouni, A., Deeth, H., Whittaker, A., Gidley, M., & Bhandari, B. (2010). Investigation of the microstructure of milk protein concentrate powders during rehydration: Alterations during storage. *Journal Of Dairy Science*, 93(2), 463-472.
- Mirhosseini, H., Tan, C., Hamid, N. and Yusof, S. 2008. Optimization of the contents of arabic gum, Xanthan gum and orange oil affecting turbidity, average particle size, polydispersity index and density in orange beverage emulsion. *Food Hydrocolloids* 22: 1212–1223.
- Mirzayi B, Heydari A, Noori L, Arjomand R (2011) Viscosity and rheological behavior of castor–canola mixture. *Eur J Lipid Sci Technol* 113:1026–1030
- Muoio, D. M. and C. B. Newgard (2006). Obesity-related derangements in metabolic regulation. *Annual Review of Biochemistry* 75: 367–401.
- Nelson, D. L., & Cox, M. M. (2008). *Lehninger Βασικές αρχές Βιοχημείας* (μτφ. Κ. Σταματόπουλος, Α. Χατζηδημητρίου). Αθήνα: Ιατρικές Εκδόσεις Π. Χ. Πασχαλίδης.
- Ng-Kwai-Hang, K. F. (2003). Milk proteins/Heterogeneity, Fractionation and Isolation. In J. Fuquay, P. Fox, & H. Roginsky (Eds.), *Encyclopedia of Dairy Sciences* (pp. 1881-1894). Amsterdam: Academic Press.
- Norton I.T., Moore S. and Fryer P. (2007), Understanding food structuring and breakdown: engineering approaches to obesity. *Obesity Reviews*, 8, pp. 83 - 88.
- Norton I.T., Moore S. and Fryer P., (2006), Product/process integration in food manufacture: engineering sustained health. *AIChE Journal*, 52, pp. 1632 - 1640.

- O'Brien, R.D. 2004. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Application*, 2nd ed. CRC Press, Boca Raton.
- Prentice JH (1972) Rheology and texture of dairy products. *J Text Stud* 3:415–458
- Pyler, E.J. 1988. *Baking Science & Technology*, 3rd ed. Sosland Publishing Company, Kansas City.
- Robins, M. M. (2000). Emulsions—Creaming phenomena. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 5(5–6): 265–272.
- Robins, M. M., A. D. Watson, and P. J. Wilde (2002). Emulsions—Creaming and rheology. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 7(5–6): 419–425.
- Ruxton, C. H. S., S. C. Reed, M. J. A. Simpson, and K. J. Millington (2004). The health benefits of omega-3 polyunsaturated fatty acids: A review of the evidence. *Journal of Human Nutrition and Dietetics* 17(5): 449–459.
- Sato, K., L. Bayes-Garcia, T. Calvet, M. A. Cuevas-Diarte, and S. Ueno (2013). External factors affecting polymorphic crystallization of lipids. *European Journal of Lipid Science and Technology* 115(11): 1224–1238.
- Senanayake S.P.J.N. and Shahidi F. (2005). Dietary Fat Substitutes, Chap. 15, in: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Volumes 6 (6th Edition)*, Edited by Fereidoon Shahidi, John Wiley & Sons.
- Silva, K. A., Rocha-Leão, M. H. and Coelho, M. A. Z. 2010. Evaluation of aging mechanisms of olive oil–lemon juice emulsion through digital image analysis. *Journal of Food Engineering* 97: 335–340
- Smith J. & Hong-Shum L. (2003), *Food Additives Data Book*, Blackwell Science Ltd.
- Stauffer, S. E. (1999). *Emulsifiers*. St Paul, MN: Eagen Press.
- Szuhaj, B.F. 2005. Lecithins. Chpt. 13 in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, ed. F. Shahidi, pp. 361-456. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken.
- Tadros T. (2013). *Emulsion Formation, Stability, and Rheology*. *Emulsion Format. Stab.* 1-75.
- Tang D, Marangoni AG (2007) Modeling the rheological properties and structure of colloidal fat crystal networks. *Trends Food Sci Technol* 18:474–483
- Tcholakova, S., Denkov, D., Ivanov, I. and Campbell, B. 2006. Coalescence stability of emulsions containing globular milk proteins. *Advances in Colloid and Interface Science* 259–293
- Tchuenbou-Magaia F.L., Norton I.T. and Cox P.W., (2009), Hydrophobins stabilised air-filled emulsions for the food industry. *Food Hydrocolloids*, 23, pp. 1877 - 1885.
- Turner, J. 2008. Emulsifier's Versatility Grows. *Baking Manag.* 12(9):30-32.
- Tyrode, E., J. Allouche, L. Choplin, and J. L. Salager (2005). Emulsion catastrophic inversion from abnormal to normal morphology. 4. Following the emulsion viscosity

- during three inversion protocols and extending the critical dispersed-phase concept. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44(1): 67–74.
- Vaclavik V.A., Christian E.W. (2008) Food Emulsions and Foams. In: *Essentials of Food Science*. Food Science Texts Series. Springer, New York, NY
- Walstra, P. (1987). Fat crystallization. In *Food Structure and Behavior*, J. M. V. Blandshard and P. Lillford, eds. London, U.K.: Academic Press.
- Walstra, P. (2003). *Physical Chemistry of Foods*. New York: Marcel Decker.
- Wang, J., Su, Y., Jia, F., & Jin, H. (2013). Characterization of casein hydrolysates derived from enzymatic hydrolysis. *Chemistry Central Journal*, 7, 62.
- Waraho, T., D. J. McClements, and E. A. Decker (2011). Mechanisms of lipid oxidation in food dispersions. *Trends in Food Science & Technology* 22(1): 3–13.
- Waraho, T., V. Cardenia, E. A. Decker, and D. J. McClements (2010). Lipid oxidation in emulsified food products. *Oxidation in Foods and Beverages and Antioxidant Applications, Management in Different Industry Sectors* 2(200): 306–343.
- Whitehurst, P. 2004. *Emulsifiers in Food Technology*. Cornwall, UK, Blackwell.
- Zielinski RJ (1997) Synthesis and composition of food grade emulsifiers. In: Hasenhuetti GL and Hartel R (eds) *Food Emulsifiers and their Applications*, pp. 11–38. New York: Chapman and Hall.
- Ανδρικόπουλος, Ν., 2015. Τροφογνωσία. [ηλεκτρ. βιβλ.] Αθήνα:Σύνδεσμος Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών. Κεφάλαιο 3^ο : Γενικές ιδιότητες των λιπαρών υλών.
- Γεωργάτσος, Ι. (1999). *Αρχές Βιοχημείας*. Πάτρα: ΕΑΠ.
- Δημόπουλος, Κ.Α., Αντωνοπούλου, Σ. (2000). Βασική Βιοχημεία. Αθήνα: Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Αθηνών Ανακτήθηκε (σε μορφή παραδόσεων) από http://www.chem.uoa.gr/courses/Undergraduate/Biochem/Demopoulos/und_biochem_basic.htm και http://www.chem.uoa.gr/courses/Undergraduate/Biochem/und_biochemistry_paradoseis.htm
- Καμινारीδης, Σ., & Μοάτσου, Γ. (2009). *Γαλακτοκομία*. Αθήνα: Εκδόσεις Έμβρυο.
- Καραμάνος Ν. 2000. *Οργανική Χημεία Βιομόρια: Δομή και λειτουργικότητα* Εκδόσεις ΕΑΠ ; Τόμος Δ΄ Κεφ. 1-6.
- Καρκαλούςος Π. 2009. *Σημειώσεις στο μάθημα: Βιοχημεία Ι – Θεωρία: Τα λιπίδια*.
- Κοντοπίδης Γ. 2017. *Σημειώσεις στο μάθημα Γενικές αρχές Βιοχημείας: Λιπίδια και κυτταρικές μεμβράνες*. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας. Τμήμα Κτηνιατρικής.
- Μάντης, Α. Ι., Παπαγεωργίου, Δ. Κ., Φλετούρης, Δ. Ι., & Αγγελίδης, Α. Σ. (2015). *Υγιεινή και Τεχνολογία του γάλακτος και των προϊόντων του*. Θεσσαλονίκη: Αφοί Κυριακίδη Εκδόσεις Α.Ε.
- Σπηλιόπουλος, Ι. 2015. *Λιπίδια*. [Κεφάλαιο Συγγράμματος]. Στο Σπηλιόπουλος, Ι., Βάκρος, Ι., Ξαπλαντέρη, Μ. 2015. *Χημεία*. [ηλεκτρ. βιβλ.] Αθήνα:Σύνδεσμος

Ελληνικών Ακαδημαϊκών Βιβλιοθηκών. κεφ 21. Διαθέσιμο στο:
<http://hdl.handle.net/11419/933>

Τσάκνης Ι., 2014. «Τεχνολογία και Ποιότητα Λιπών – Ελαιών - Ε. Ενότητα 1: Εισαγωγή στα λιπίδια». Έκδοση: 1.0. ΤΕΙ Αθήνας 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: ocp.teiath.gr.